

dargestellt. Die Salze des Flavanilins färben insbesondere Seide schön gelb mit moosgrünem Schimmer.

Zur Darstellung des Farbstoffs wird die aus Acetanilid und Chlorzink erhaltene Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Die Lösung läßt durch Ausfällung (zumal nach Zusatz von essigsaurem Natrium) salzsaures Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl$, ausfallen. Die daraus mittelst Ammoniak frei gemachte Base krystallisiert in langen, bei 97° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen derselben mit Sodäthyl, sowie mit Anilin, lassen sich Methyl-, resp. Phenyl-Flavanilin darstellen, deren Salze ebenfalls Farbstoffe sind.

Schluß. — Die Theerfarbenindustrie, deren wichtigsten Erzeugnisse Gegenstand der vorausgehenden Erörterungen sind, hat sich in raschem Fluge eine hochbedeutende Stellung auf dem Weltmarkte erobert. Für das Jahr 1882 wurde der Werth der gesammten Production von Theerfarbstoffen auf 90 Millionen Mark

geschätzt, von welcher Summe 60 Millionen allein auf Deutschland fielen. Letzteres braucht etwa nur den fünften Theil der im Lande erzeugten Farbstoffe zur Deckung seines Bedarfes, $\frac{4}{5}$ werden exportirt. — Es bedarf nicht des Hinweises, daß die glänzende Entfaltung dieser Industrie Hand in Hand mit der Entwicklung der wissenschaftlichen Forschungsmethoden gegangen, resp. durch letztere bedingt gewesen ist.

Der namentlich seit 30 Jahren angestrebte Zweck, ein lästiges Abfallproduct, den Steinkohlentheer, nutzbringend zu verwerthen, ist vollständiger, als man je ahnen konnte, erreicht worden. Als eine Fundgrube wissenschaftlich interessanter und technisch wichtiger Verbindungen hat sich der Theer bewährt. Und welche Stoffveredelung wird durch Isolirung der in letzterem enthaltenen Körper und durch Weiterverarbeitung dieser erzielt! Daß die Bestrebungen, die Verwerthung des Theers immer noch weiter zu treiben, ihren Abschluß nicht erreicht haben, lehrt die stattliche Reihe der mit jedem Jahre auf dem Markte erscheinenden neuen Farbstoffe.

E. v. Meyer (Leipzig).

Antimon.

Sb Atomgewicht 122.

Wahrscheinlichste Zahl des Atomgewichtes nach Lothar Meyer und Seubert 119,6.

Geschichtliches. Das hauptsächlichste Antimonerz, das Schwefelantimon, war schon in den ältesten Zeiten bekannt; es wurde von Plinius mit Stibium (auch Alabastrum oder Larbason), von Dioskorides mit *στίβιου, στίβι* bezeichnet und theils als äußerliches Heilmittel, theils zum Schwarzfärben der Augenbrauen benutzt. Es nannten die griechischen Männer diese Substanz, welche später wegen ihrer spießigen Krystalle mit Spießglanz oder Spießglas bezeichnet wurde, *πλατύοφθαλμον* (augenerweiternd) oder *γυναικίον* (Weibchen), weil ihre Frauen sehr lüstern danach waren, um sich die Augenbrauen zu schwärzen und dadurch die Augen größer erscheinen zu lassen. Daher erklärt sich die von Homer oft gebrauchte Bezeichnung „farrenäugig“ (*βοῶπις Ἥρα*) für die Götterkönigin. Auch den arabischen Chemikern des achten und elften Jahrhunderts ist diese Substanz bekannt gewesen und in der lateinischen Uebersetzung von Geber als Antimonium bezeichnet. Erst Basilius Valentinus erkannte 1460 dieselbe als eine Verbindung von Schwefel mit einem eigenthümlichen Metall, welches später mit dem gleichen Namen wie das Erz bezeichnet wurde, also unser heutiges Antimon ist, während es Derselbe, welcher zu jener Zeit im St. Peterskloster zu Erfurt lebte, für eine Abart des Bleies gehalten haben soll. Er beschreibt die verschiedenen Anwendungen desselben zu Glocken, Spiegeln, Siegeln, zu Druckerschriften, wußte Antimonoxyd darzu-

stellen und lehrte die Erzeugung des Spießglanglas. Während man früher glaubte, das sternförmige Gefüge auf der Oberfläche des Antimons werde durch einen Eisengehalt bedingt, so zeigte Boyle 1661, daß ein Eisengehalt dazu nicht erforderlich sei. Erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts hat der schwedische Chemiker Bergmann die Zusammensetzung des Grauspießglanzerges richtig erkannt.

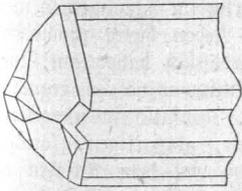
Das Schwefelantimon wurde schon früh zur Scheidung des Goldes und Silbers benutzt und führte daher auch die Namen *judex ultimus*, *lupus metallorum*, *balneum regis*. Bei den Alchemisten spielte es eine Hauptrolle; sie hielten dasselbe für die Mutter des Goldes, indem seine Dämpfe das Gold spröde machen, schrieben ihm königliche Abstammung zu und nannten es einen kleinen König, *regulus*, welcher Ausdruck auch auf andere Metalle übergang. Auch die arzneiliche Anwendung des Antimons war früher sehr verbreitet und beschäftigte sich namentlich Paracelsus nach Basilius Valentinus' Vorgang mit der Bereitung antimonhaltiger Heilmittel. Man ließ Wein in Bechern aus Antimon längere Zeit stehen und verwandte dann denselben als Brechmittel, während man den officinellen Brechwein (*Vinum stibiatum*) zur Zeit durch Auflösen von 1 Th. Brechweinstein in 250 Th. Keraswein darstellt. Im Mittelalter trieben die Mönche viel Anflug mit Antimonpräparaten, indem sie dieselben als Heil-

mittel häufig verkehrt anwandten. Deshalb erließ Franz II. (1515 bis 1547) einen den Gebrauch des Antimons verbietenden Befehl gegen die Mönche (*avri monaxon*), daher der Name Antimon, Bergmönch. Nach Anderen soll der Mönch Basilius Valentinus gefunden haben, daß die Schweine von Antimon fett würden, und da er mit letzterer Eigenschaft auch seine Klosterbrüder gern zu erfreuen wünschte, so rieth er ihnen den Gebrauch seiner Antimonialien an, woran aber viele starben. Daher habe das Metall, als ein Gift für die Mönche, seinen Namen erhalten.

Vorkommen ¹⁾. Das Antimon findet sich in vielen Mineralien, in Mineralquellen (z. B. zu Schlupfheim im Canton Luzern, im Abfaze des Wiesbadener Kochbrunnens, im Ocker der Badequelle von Alexisbad), in Steinkohlen etc. In Mineralien kommt dasselbe meist durch Schwefel und Sauerstoff vererzt vor, dann in Verbindung mit Metallen als elektronegativer Bestandtheil, zuweilen auch gediegen. Als eigentliche Antimonerze, aus welchen im Großen Antimon gewonnen wird, sind zu bezeichnen:

1) Grauspießglanz, Antimonit, Spießglaserz, Antimonglanz, $Sb_2S_3 = 71,70$ Antimon und 28,30 Schwefel. Krystallförmig rhombisch, meist in langen Säulen (Fig. 183) oder Nadeln, vertical stark gestreift, nur selten mit deutlichen Endflächen, blätterig, büschelförmig gruppiert oder durch einander gewachsen, auch derb eingesprengt in stängeligen, strahligen, dichten, seltener schuppigkörnigen Massen. Spec.

Fig. 183.



Gew. 4,2 bis 4,7; Härte 2; bleigrau, oft schwärzlich oder bunt angelauten, mit stark glänzenden Spaltungsflächen; milde. Schmilzt sehr leicht an der Kerzenflamme, färbt dabei die Flamme schwach grünlich und giebt vor dem Löthrohr auf Kohle unter Entwicklung von schwefliger Säure und weißen Dämpfen einen weißen Beschlag von den später anzuführenden Eigenschaften des Metalles. In der offenen Glasröhre schmilzt das Mineral zu einer schwarzen, an den Rändern rothen Masse unter Bildung von schwefliger Säure und eines theilweise flüchtigen weißen Sublimats, wie beim metallischen Antimon. Ein auf Kohle etwa bleibender Rückstand reagirt auf Eisen, Blei und Kupfer. In Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas löslich, wobei ein bleibender weißer Rückstand (Ephorblei) auf einen Bleigehalt deutet. Salpetersäure verwandelt das Mineral in ein weißes Pulver, indem sich nur wenig Antimon löst; es wird von Kalilauge gelb gefärbt und aufgelöst und aus der Lösung durch Säuren orangeroths Schwefelantimon ausgefällt. Von

ähnlichen Mineralien zeigt Graumanganerz keinen deutlichen Blätterdurchgang und ist unschmelzbar. Berthierit, Zinckenit und Jamesonit hinterlassen auf Kohle einen auf Eisen oder Blei reagirenden Rückstand, während reiner Antimonglanz sich vollständig verflüchtigt.

Antimonglanz, aus welchem das meiste Antimon dargestellt wird, sowie die meisten anderen Antimonerze finden sich am häufigsten in Gängen mit Quarz, Schwefspath oder Carbonspath, auch in Begleitung von Silber-, Blei-, Kupfer- und anderen Erzen, sie sind sehr oft, von Pyrit oder Arsenkies herrührend, etwas goldhaltig (z. B. von Kronach, Nicaragua, Australien, Ungarn), auch wohl silberhaltig (Arany-Idka, Australien). Die meisten Grauspießglanzerze enthalten, von beigemengtem Pyrit oder Arsenkies herrührend, Arsen (die Arnsberger sind z. B. arsenfrei) und viele Blei. So giebt z. B. das Schwefelantimon von Goldkronach wegen seines Bleigehalts nicht rothes, sondern grünes Spießglanzglas und das daraus bereitete Antimonium diaphoreticum ist durch antimonsaures Blei gelb gefärbt.

Die hauptsächlichsten Fundorte von Grauspießglanzerz in Deutschland sind folgende:

Im krystallinischen Schiefergebirge und in den älteren Gebirgsarten auf Gängen im Erzgebirge bei Mobsdorf, Haynichen (Niederstrigis ¹⁾, Cunersdorf, Seifersdorf, Kochlitz und bei Schöneck unweit Voigtsberg. Die im Gneiß aufsetzenden Gänge bei Mobsdorf unweit Freiberg enthalten Quarz mit Antimonglanz und zuweilen etwas Berthierit, Bournonit, Bleischweif, Steinmannit, Zinckenit, Roth- und Weißspießglanzerz, Schwefelkies und Braunsphat. Im Thonschiefer im Fichtelgebirge bei Brandholz unsern Goldkronach in Bayern mit Quarz, Zundererz, Bleiglanz, Zinkblende, Magnetkies und etwas gediegen Gold. Im Silur des Harzes zu Wolfsberg mit Quarz, Plagionit, Zundererz und Schwefspath. Im unteren Devon auf Gängen im Großherzogthum Luxemburg bei Goesdorf ²⁾ eingesprengt, auf unregelmäßigen Klüften zu Bruck an der Ahr, bei Kirchsaar und Berg. Im Plattenkalk des Kulm der unteren Abtheilung des Kohlengebirges zwischen Wintrop und Uentrop bei Arnsberg ³⁾ (Casparische), wo der Antimonglanz 52 bis 156 mm mächtige Durchbringungen in bituminösen Kalksteinschichten und in einigen Schieferlagen zeigt; zuweilen finden sich im Gestein Schwefelkies, Zinkblende, Kalkspath und Flußspath. In der Nähe von Arnsberg finden sich noch Antimonerze bei Hüften auf einem Gange mit Kupferkies und Bleiglanz und bei Nuttlar im Flözleeren auf Gängen, sowie bei Eshof.

Außer in Deutschland trifft man Antimonerze hauptsächlich zu Magurka in Ungarn ⁴⁾ in einem Gange in Granit, welcher in aufgelöstem Granit goldhaltigen Quarz, Antimonglanz, silberhaltigen Bleiglanz und Kupfererze führt; bei Kremnitz und Toplitzaun in Ungarn

¹⁾ Berggeist 1874, Nr. 16.

²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1873, S. 29.

³⁾ Karsten's Arch. 1825, 16, 54; Verhändl. d. naturhist. Ver. d. Rheinl. 1855, 12, 117; Simmersbach im Dester. Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. 19, 344.

⁴⁾ v. Kerpely's ungar. berg- u. hüttenm. Ztg. 1879, Nr. 19 bis 24; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1861, S. 123; 1885, S. 424; zu Aranyidka in Dester. Jahrb. 17, 171.

¹⁾ Simmersbach im Dester. Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. 19, 344 bis 1870; Berg- u. hüttenm. Zeitung 1881, S. 315 (Sonora); S. 137 (Böhmen); 1882, S. 350 (Frankreich); 1885, S. 424 (Ungarn); 1886, S. 313 (Toskana, Lieferter 1883 an 29580 Zollctr. Antimonerze).

mit Quarz und Gold, bei Felső-Banya in Siebenbürgen mit Quarz, Weismanganerz, Realgar und Schwerspath. In Ungarn ist die Production von Erz und Kobalt zurückgegangen, weniger in Folge eines Erz-mangels, als der Unbequemlichkeit und Unvollkommenheit des Hüttenbetriebes. Im Gömörer Comitat (Dob-schau, Kojenau, Vetler, Kadapula) werden Erze (geschieden in Kernstufe mit 60 bis 70 Proc. Antimon, Mittel- und Kleinstufe) in Mengen von 300 bis 400 Ctr. monatlich gewonnen. In Böhmen zu Pannau¹⁾ und Miletschau, an welcher letzterem Orte sich die Pro-duction in Folge neuer Aufschlüsse wesentlich vermehrt hat. Oesterreich producirt im Jahre 1881 an 187 Tonnen Antimonerze und 83,96 Tonnen Antimon.

Häufig kommt der Antimonglanz in einigen Gegenden von Frankreich, z. B. in der Auvergne vor, ferner in Algier, Marocco, England, Spanien (Estre-madura), Toscana²⁾, Sardinien, Sicilien, auf Corsica, in Sibirien, in Nord- und Südamerika. In Nordamerika³⁾ sind Antimonerze in Californien, Nevada und Utah sehr verbreitet, ebenso in anderen Gegenden des Landes an der Westküste. In Australien findet sich Antimon in mehreren Gegenden; fünf Schmelzwerke in Victoria haben bis Ende des Jahres 1876 für 120 000 Pfd. St. Antimon geliefert. In neuerer Zeit wird von der Insel Borneo viel Antimon-erz ausgeführt⁴⁾. Grauspießglanzerz von Nicaragua enthält nach Witting 0,5782 Silber und 0,00044 Gold.

Analysen von Grauspießglanz:

	Schwefel	Antimon	Kupfer	Eisen	Wismuth
a)	25,94	74,06	—	—	—
b)	26,50	73,50	—	—	—
c)	26,23	73,77	—	—	—
d)	27,85	72,02	—	0,13	—
e)	28,51	71,22	0,05	0,24	0,11

a) Nach J. Davy, b) nach Brandes, c) aus Schottland nach Thomson, d) krystallirt von der Kasparitze bei Arnsberg in Westphalen nach Schnabel, e) aus Arkansas mit Spuren von Silber und Arsen.

Man theilt die aus der Grube kommenden Antimon-erze wohl ein in Stufferze, reine ausgesuchte Erze mit über 90 Proc. Sb_2S_3 , feingemahlen direct verkäuflich als Anstrichfarbe; Saigererze, Stückerze mit 45 bis 90 Proc. Sb_2S_3 , zur Darstellung von Antimonium crudum; Schmelzerze mit demselben Metallgehalt wie die Saigererze, zur directen Darstellung von Antimon-regulus, indem sie, als Abfallproducte bei der Hand-scheidung voriger Sorten, sich wegen der geringeren Größe nicht zum Saigern eignen; Wascherze (Boch-gänge, Abfall bei der Handscheidung, Grubenklein) zur Concentration durch Aufbereitung, deren Producte je nach dem Gehalte entweder direct verwerthet (mit über 90 Proc. Sulfid) oder auf metallisches Antimon ver-schmolzen werden.

¹⁾ Oesterr. Bzchr. f. Berg- u. Hüttenw. 1881, Nr. 46. Zu Miletschau im Oesterr. Jahrb. 1874, 22, 341.

²⁾ Berg- und Hüttenm. Bzg. 1886, S. 313 (Haupt).

³⁾ Berg- u. Hüttenm. Bzg. 1883, S. 231, 493; 1884, S. 314.

⁴⁾ Polyt. Journ. 173, 152.

2) Antimonblüthe, Weißspießglaserz, Weiß-antimonerz, Valentinit (nach Basilius Valenti-nus), $Sb_2O_3 = 83,56$ Antimon und 16,544 Sauerstoff. Krystallirt rhombisch, in breitstreifigen und länglich tafelförmigen Krystallen, kommt meist garben- oder büschel-förmig, derb, stängelich, körnig und als Anflug, auch in Pseudomorphosen nach Antimon vor. Spec. Gew. 5,566, Härte 2,5 — 3; demant- und perlmutterartig glänzend; halbdurchsichtig bis durchscheinend; weiß, ochergelb, hell-carmoisirroth und schwärzlichgrau. Verflüchtigt sich beim Erhitzen vor dem Löthrohr vollständig; beschlägt die Kohle weiß und beim Anblasen mit der Reductions-flamme verschwindet der Beschlag mit grünlichem Schein. In Salzsäure zu einer durch Wasser fällbaren Flüssig-keit leicht auflöslich. Von den ähnlichen Mineralien Weißbleierz, Stilbit, Schwerspath und Zinkglas unter-scheidet sich die Antimonblüthe durch ihre leichtere Schmelzbarkeit, den weißen Beschlag auf Kohle und die geringe Härte.

Die Antimonblüthe, in reinem Zustande wohl als Anstrichfarbe benutzt, durch Oxydation des Antimons hervorgegangen, findet sich meist nur in geringen Mengen auf den Lagerstätten des Antimonglanzes, z. B. zu Braunsdorf in Sachsen, Pribram in Böhmen u.; kommt aber in der Provinz Constantine (Algier) in so großen Massen vor, daß sie auf französischen Hütten zu Bone und Septèmes in der Nähe von Marseille verschmolzen ist. Dieselbe zeigt sich dort gangartig im Thonmergel, nörd-lich von Aien-el-Webbuc. Neben dieser rhombischen Antimonblüthe findet sich nordöstlich davon am Dued-Haminin etwas härteres Antimonoxyd in regulären Octaedern (Senarmontit), ebenfalls in mergeligem Gestein in Form von dichten, glasartigen, körnigen oder körnigblättrigen Massen von dem Ansehen des Weißbleierzes, deren Höhlungen öfters Krystalle von 1 cm Durchmesser enthalten. Dieselben sind den Octaeder-flächen parallel undeutlich spaltbar, von unebenem, öfters blättrigem Bruch, leicht durch Kalkspath rigbar, durch-sichtig, stark lichtbrechend und von lebhaftem fettartigem Demantglanz. Nach Kennigott findet sich Senarmontit auch auf schwarzem Grauwackenschiefer von Perued bei Bössing in Ungarn mit Antimonblüthe und Roth-spießglanzerz, sowie bei South-Ham in Ostanada. In Mexico (Sonora) finden sich Antimonoxydgänge von 4 bis 7 m Mächtigkeit.

Die unter dem Namen Antimonocher begriffenen Mineralien Cervantit (Sb_2O_3, Sb_2O_5) und Stiblit ($Sb_2O_3, Sb_2O_5, 2H_2O$) bestehen aus antimonfau-rem Antimonoxyd (antimonfauerer antimoniger Säure), mit resp. 79,2 und 74,6 Proc. Antimon.

Antimonblüthe von Wolfsch enthält 71,7 antimonige Säure, 1,2 Eisenoxyd, 0,8 Kieselsäure und 6,3 metal-lisches Antimon; Cervantit von Pereta in Toscana nach Bechi 78,83 Antimon, 11,25 Eisen, 19,41 Sauerstoff und 0,5 Gangart, entsprechend $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$; Stiblit von der Grube Hercules bei Eisen im Siegenischen $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5 + 2H_2O$.

Oxydische Antimonerze finden sich noch in Sonora in den Vereinigten Staaten, wo sie zu Dafland (San Francisco) in einem Schachtoven verschmolzen werden, in Arkansas Antimonocher.

3) Rothspießglanzerz, Antimonblende, Pyrosphibit (von $\pi\upsilon\rho$, Feuer, und $\sigma\tau\iota\beta\iota$, Antimon), Sb_2O_3 . $2Sb_2S_3 = 75,32$ Antimon, $17,75$ Schwefel und $4,93$ Sauerstoff. Krystallsystem wahrscheinlich monoklin; nadelförmig, haarförmig und büschelförmig gruppirte Krystalle, auch derb eingesprengte, radialsfaserige Massen, nach einer Längenrichtung vollständig spaltbar; kirschroth, demantglänzend, schwach durchscheinend; Härte 1 bis 1,5; spec. Gew. 4,5 bis 4,6. Vor dem Löthrohr schmelzbar und flüchtig und einen Antimonbeschlag auf Kohle absetzend; von Kalilauge gelb gefärbt und dann gelöst. Findet sich in geringeren Mengen zu Bräunsdorf bei Freiberg, Piribram, Allemont und Andreasberg; in größeren Mengen in Toscana, von wo dasselbe gemeinschaftlich mit Antimon-glanz zur Verhüttung auf die Hütten bei Marseille gelangte.

Antimonblende von Bräunsdorf enthält nach H. Rose 5,05 Antimon, 20,49 Schwefel und 4,78 Sauerstoff.

Außer in den obigen Antimonerzen findet sich Antimon noch in vielen Mineralien, welche aber wegen ihres Antimongehalts nicht Gegenstand der hüttenmännischen Bearbeitung sind, z. B. gediegen Antimon, gewöhnlich etwas Ag, Fe und As enthaltend; in Verbindung mit Metallen, z. B. als Antimonnickel, $NiSb$ ¹⁾, Antimon Silber, Ag_2Sb bis $Ag_{18}Sb$, in Verbindung mit Schwefel und in Schwefelsalzen, und zwar in Nickelserzen (Nickelspießglanzerz, $NiS_2 + NiSb_2$), in Kupfererzen (z. B. Fahlerz, $R_4Q_2S_7$, worin $R = Cu_2, Ag_2, Fe, Zn, Hg$; $Q = Sb, As$ in sehr wechselnden Verhältnissen), in Silbererzen (z. B. Sprödglasserz, Ag_5SbS_4 , Polybasit, Ag_9SbS_6 , Miargyrit, $AgSbS_2$, Dunkelrothgiltigerz, Ag_3SbS_3 , Kupfer Silberglanz, $CuAgS$ u.), in Bleierzen (z. B. manchen Bleiglanzen, Bournonit $PbCuSbS_3$, Zinkenit, $PbSb_2S_4$, Boulangerit, $Pb_3Sb_2S_6$, Jamesonit, $Pb_3Sb_4S_9$, Federerz, $Sb_2Sb_2S_5$); im Verthierit $FeSb_2S_4$ u. a.

Im Allgemeinen ist ein Antimongehalt bei Verhüttung von Silber-, Kupfer- und Bleierzen unerwünscht, indem beim Verdampfen des Antimons große Metallverluste durch Verflüchtigung von Silber und Blei, sowie durch Bildung von Speisen und Ofenbrüchen entstehen. Auch wird die Qualität des auszubringenden Hauptmetalls häufig durch geringe Beimengung von Antimon wesentlich vermindert. Nur zuweilen wird das Antimon bei Verhüttung solcher Erze in Nebenproducten nutzbar gemacht, z. B. im Hartblei (s. Blei) bei Verarbeitung antimonhaltiger Bleiglanze und antimonhaltiger Werke; aus Speisen, welche an edlen Metallen arm sind, wird zu Schmölz nit wohl auf die Weise Antimon gewonnen, daß man sie verbläst und das dabei verflüchtigte Antimonoxyd sammelt und reducirt.

Antimonproduction ²⁾. Nach Croise beträgt die jährliche Production Europas an Antimon etwa

568 077 kg, wovon erzeugen: Oesterreich 231 000, England 160 000, Frankreich 88 580, Preußen 58 500, Sachsen 10 000 und die übrigen Länder 20 000 kg. Im Jahre 1884 producirte Preußen 11 930 kg Antimon im Werthe von 14 031 Mk. und 13 860 kg Antimonlegierungen im Werthe von 64 719 Mk., Oesterreich (außer Ungarn) im Jahre 1883 131 280 kg im Werthe von 44 140 Gulden.

Im Jahre 1884 waren die Preise des Antimons im Vergleiche zu denen anderer Metalle ¹⁾ pro Kilogramm in Reichsmark folgende:

Gold	2799,9	
Osmium	2750	
Iridium	2000	
Platin	950	
Thallium	200	
Kalium	170	
Silber	149	
Magnesium	80	
Aluminium	80	
Kobalt	48	
Natrium	19	
Wismuth	18	
Cadmium	8,9	
Nickel	6,895	
Quecksilber	3,80	
Mangan in Bronzen und Ferromangan	2,898	
Zinn	1,70	} loco Berlin
Kupfer	1,24	
Antimon	0,90	} loco Freiberg
Arsen	0,80	
Zink	0,31	} loco Berlin
Blei	0,25	
Flußstahl	0,140	Obereschlesien
Stabeisen	0,110	u. Westphalen
Roheisen	0,052	loco Wert.

Probiren der Antimonerze. Die Antimonproben auf trockenem Wege sind im Allgemeinen unsicher, was seinen Grund zum Theil in der Flüchtigkeit und Verschlackbarkeit des Antimons, dann aber besonders darin hat, daß bei der üblichen Zerlegung des Schwefelantimons durch Eisen bei einem Ueberschusse an letzterem neben Antimon und Schwefeleisen auch Antimoneisen entsteht, welches das Gewicht des ausgebrachten Königs zu groß ergiebt. Durch kohlen-saure Alkalien allein wird das Schwefelantimon nur unvollständig entschwefelt, indem diese elektronegative Verbindung sehr geneigt ist, mit dem gebildeten elektropositiven Schwefelalkali ein nicht weiter zersehbares Schwefelsalz zu bilden. Man muß deshalb neben den Alkalien Eisen in richtiger Menge als Zerlegungsmittel anwenden, wobei aber das Ausbringen aus 100 Schwefelantimon 66 bis 68 Proc. nicht zu übersteigen pflegt. Auch Cyankalium zerlegt das Schwefelantimon nicht vollständig; es entsteht neben Schwefelcyanalkalium ein Schwefelsalz des Antimons, welches durch Cyankalium nicht weiter zerlegt wird. Wirksamer wegen des Eisengehalts ist ein Gemenge von Blutlängensalz mit Cyankalium, bei welchem das Ausbringen bis auf 72 Proc. steigt. Bei Anwendung von Eisen, in welcher Form dies auch geschehen mag, ist der Antimonkönig stets eisenhaltig.

¹⁾ NiSb als krystallisiertes Hüttenproduct, in Chem. Ztg. Reper. 1886, S. 47; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1886, S. 554.
²⁾ Jahresb. d. chem. Technol. 1865, 213; 1868, 154; 1881, 139, 140; 1882, 224; 1883, 239, 248. Aml. Ber. d. Deutsch. Reiches über die Wiener Weltausstellung 1873, 1, 97 (Stölzel).

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 220 (Kosmann).

Zur docimastischen Untersuchung des Grauspießglanz-erzes sind folgende Methoden ¹⁾ in Anwendung:

A. Trockene Proben auf den Antimongehalt.

1) Schmelzen mit schwarzem Fluß und Eisen. 5 g Antimonerz werden mit dem ein- bis zweifachen schwarzen Fluß (s. Bleiprobe) oder statt dessen mit dem ein- bis zweifachen eines Gemenges von Potasche und 10 bis 15 Proc. Weizen- oder Roggenmehl und bis 42 Th. Eisenfeile gemengt, nöthigenfalls, wenn viel strengflüssige Erden, z. B. Quarz, im Erze vorhanden sein sollten, bis 25 Proc. Boraxglas zugeschlagen, das Gemenge in eine Bleitute (s. Bleiprobe) gethan, mit einer starken Kochsalzschicht bedeckt und im Muffel- oder Windofen (s. Bleiprobe) etwa $\frac{3}{4}$ Stunden bis zum vollständigen Fluß erhitzt. Die aus dem Ofen genommene Probe wird nach dem Erkalten vorsichtig entschlackt, damit keine Antimontheilchen vom spröden Regulus abspringen. Man bringt bis 68 Proc. Antimon aus. Nimmt man mehr Eisen als 42 Proc., so erfolgen zu schwere eisenreiche Könige.

2) Schmelzen mit Blutlaugensalz und Cyankalium. Nach Levöl werden 5 g Antimonerz mit 10 g entwässertem Blutlaugensalz gemengt, das Gemenge mit 2,5 g Cyankalium bedeckt und in einem Thontiegel der Rothglühhitze ausgesetzt. Bei dieser niedrigen Temperatur wird die Metallverflüchtigung beeinträchtigt und bei der feinen Zertheilung des Eisens im Blutlaugensalze eine vollständigere Zersetzung erreicht, als bei allen anderen Proben, so daß das Ausbringen bis auf 72 Proc. steigen kann.

3) Rösten und reducirendes Schmelzen. Das Erz wird mit der möglichsten Vorsicht bei ganz allmählig steigender Temperatur und unter öfterem Umrühren mit einem Eisen- oder Thonstabe so lange geröstet, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt und ein lockeres, weiß- oder gelblichgraues Pulver entstanden ist. Die leichte Schmelzbarkeit des Schwefelantimons, sowie das Bestreben desselben, mit gebildetem Antimonoxyd eine schwer zersetzbare leichtflüchtige Verbindung einzugehen, machen die Röstung schwierig. Das Röstgut wird mit dem etwa ein- bis zweifachen Gewicht schwarzem Fluß oder Potasche und Mehl, nöthigenfalls bei Boraxzusatz, und einer starken Kochsalzdecke in einer Bleitute etwa innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden in Fluß versetzt. Man bringt nach dieser Methode höchstens 64 bis 65 Proc. Antimon aus.

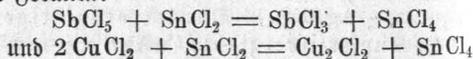
Nach diesem Verfahren werden auch, jedoch ohne vorherige Röstung, oxydische Erze probirt.

B. Den Gehalt des Erzes an Schwefelantimon bestimmt man dadurch, daß man, analog dem Verfahren im Großen, etwa $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ kg Erz in Hasel- bis Wallnußgröße in einem bedeckten Tiegel erhitzt, welcher im Boden durchlöcherig und in einen anderen Tiegel luftdicht theilweise eingesetzt ist. Der untere Tiegel wird mit einem schlechten Wärmeleiter, wie Asche, umgeben und der obere erhitzt. Schon bei mittlerer Rothglühhitze saigert das Schwefelantimon im oberen

Tiegel aus den Erden aus und fließt in den unteren Tiegel.

C. Masse Proben.

1. Massanalytische Proben ¹⁾. Von der großen Anzahl empfohlener Methoden gestattet nach Walling die Weil'sche Probe in leicht zu erhaltender saurer Lösung eine genaue und directe Bestimmung des Antimons, sowie die gleichzeitige Bestimmung von Eisen und Kupfer, z. B. in Speisen. Bei nur antimonhaltigen Substanzen werden 2 bis 5 g davon in Königswasser mit überschüssiger Salzsäure gelöst, nach Zusatz von wenig Chamäleon bis zu bleibender Rosafärbung so lange gekocht, bis diese Färbung wieder verschwindet und Jodkaliumstärkepapier durch die entweichenden Dämpfe nicht mehr gebläut wird. Die Lösung wird mit wässriger Weinsäurelösung bis auf $\frac{1}{4}$ l verdünnt und zu entnommenen 10 ccm eine gemessene Menge Kupfer- vitriol Lösung von bekanntem Kupfergehalte gesetzt, welche als Indicator dient, indem durch Zinnchlorür erst Antimon- säure, dann erst Kupferoxyd reducirt wird. Das bis zum Sieden erhitzte, mit 25 ccm concentrirter Salzsäure versetzte Gemisch wird mit Zinnchlorürlösung, deren Wirkungswerth auf das Kupfersalz bekannt ist, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit titirt. Da man die Anzahl Cubicentimeter Zinnchlorürlösung, welche der zugelegten Kupfermenge entsprechen, kennt, so giebt der Mehrverbrauch das dem Antimon entsprechende Volumen an Reactiv an. Wird das diesem Volumen entsprechende Kupfer berechnet und die gefundene Zahl mit 0,96214 multiplicirt, so giebt das Product den Antimon- gehalt der Probefsubstanz an, und es entspricht nach den Formeln:



1 Aeq. Antimon, 2 Aeq. Kupfer, somit $\frac{\text{Sb}}{2 \text{Cu}} = \frac{122}{126,4} = 0,96214$.

Zur Bestimmung von Kupfer und Eisen neben Antimon mit demselben Reagens genügt die Titerstellung desselben auf nur eins dieser Metalle, indem der Wirkungswerth auf die übrigen Metalle leicht berechnet werden kann. Da auch Eisenoxyd von Zinnchlorür später reducirt wird, als die Antimonsäure, so kann Eisenchlorid ebenso gut als Indicator verwendet werden, wie das Kupfersalz, nur muß der aus dem Verbrauchsquantum für Antimon berechnete Eisengehalt nach den Formeln $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{SnCl}_2 = 2 \text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ und $\text{SbCl}_3 + \text{SnCl}_2 = \text{SbCl}_5 + \text{SnCl}_4$ mit $\frac{122}{112} =$

1,08928 multiplicirt werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit aller drei Metalle wird zuerst das Antimon, dann das Eisen und zuletzt das Kupfer reducirt, in welchem Falle man zwei gleich große Mengen Material mit Zinnchlorürlösung titirt, aus der zweiten dann Kupfer und Antimon durch Schwefelwasserstoff niederschlägt, in dem mit Kaliumchlorat oxydirten Filtrat das Eisen, in dem Niederschlage aber Kupfer und Antimon

¹⁾ Kerl, Probirbuch, Leipzig 1880, S. 114. Ders., metallurgische Probirkunst, Leipzig 1882, S. 505. Walling, Metallhüttenkunde, Berlin 1885, S. 528.

¹⁾ Mohr, Titrimethode, 4. Aufl., S. 310; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 357; Chem. Ztg. 1883, Nr. 91 (Walling); Weil in Ztschr. f. analyt. Chem. 23, 348.

derart bestimmt, daß man nach erfolgter Filtration beider Schwefelmetalle in einer Porzellanschale dieselben über Nacht stehen läßt, wobei nur das Kupfer wieder vollständig oxydirt wird und sich anderen Tags durch Titiren bestimmen läßt, während sich aus den beiden Verbrauchsmengen das Antimon aus der Differenz ergibt. Je nachdem der Titer des Zinnchlorids auf Kupfer oder Eisen gestellt war, muß man, wenn ersteres der Fall, das für Eisen sich ergebende Kupfer mit 0,88328, im letzteren Falle das für Kupfer sich berechnende Eisen mit 1,13214 multipliciren.

2) Gewichtsanalytische Proben. a) Elektrolytisches Verfahren. Man versetzt nach Classen die Antimonlösung mit Kalium- oder Natriummonosulfid, welche frei von Polysulfiden, Thonerde und Eisen sein müssen, in genügender Menge, verdünnt stark mit kaltem Wasser und wendet eine Stromstärke von 2 bis 3 cem Knallgas in 1 Min. an, wo dann in 4 bis 5 Stunden 0,1 g Antimon in cohärentem Zustande in einer dünnen, gut gereinigten und tadellos polirten Platinschale von etwa 35 bis 37 g Gewicht, 9 cm Durchmesser, 4,2 cm Tiefe und etwa 225 cem Inhalt niedergeschlagen wird. Man verwendet zwei mit einander verbundene Bunsen'sche Elemente, in welchen die verdünnte Schwefelsäure durch eine 15 proc. Chlorammoniumlösung ersetzt ist, oder eine Combination von einem Bunsen'schen mit einem Meidinger'schen oder Daniell'schen Elemente. Die Menge des auszuscheidenden Antimons darf höchstens 0,2 g betragen. Um zu ersehen, ob alles Antimon ausgeschieden ist, neigt man die Platinschale etwas, so daß die Flüssigkeit eine reine Fläche derselben berührt, läßt den Strom $\frac{1}{4}$ Stunde einwirken und erkennt dann beim Reinbleiben der Fläche das Ende der Operation. Die Schale wird mit Wasser und absolutem Alkohol behandelt, bei 80 bis 100° getrocknet und gewogen. Nach neueren Untersuchungen von Classen und Ludwig¹⁾ können anwesende Polysulfide dadurch unschädlich gemacht werden, daß man sie, wie Monosulfide, durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd ohne Ausscheidung von Schwefel in Sulfate überführt. Man erhitzt die Schwefelmetalle, z. B. von Antimon, Blei und Kupfer, mit der 10fachen Menge von entwässertem unterschwefligsaurem Natrium schwach in einem bedeckten Porzellantiegel bis zur völligen Eintörung, laugt aus oder digerirt die ursprünglichen Schwefelmetalle mit gelbem Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, erwärmt die Lösung in einer tarirten Platinschale mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, bis sie farblos geworden, fügt nach dem Erkalten etwa 10 cem einer concentrirten Lösung von Natriummonosulfid hinzu und elektrolysirt in obiger Weise bei einem Strom von 1,5 bis 2 cem Knallgas pro Minute.

b) Indirectes Verfahren. Enthält das Erz außer Schwefelantimon keine Bestandtheile, welche durch Salzsäure angegriffen werden, so digerirt man das fein aufgeriebene Erz so lange mit solcher, bis sich kein Schwefelwasserstoffgas mehr entwickelt, also alles Schwefelantimon zersetzt ist. Man filtrirt, wäscht den Rückstand

mit Salzsäure aus, trocknet und wägt ihn. Die Differenz ergibt den Gehalt an Schwefelantimon, aus welchem sich der Antimongehalt berechnen läßt. 100 Schwefelantimon enthalten 71,76 Antimon.

c) Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd (Antimonantimonat) oder als Schwefelantimon. Man schmilzt nach Becker¹⁾ 1 Th. Erz (1 bis 2 g) mit 3 Th. kohlen-saurem Natrium und 3 Th. Schwefel in einem Porzellantiegel, laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus, scheidet aus dem Filtrat durch Salzsäure Schwefelantimon ab, filtrirt dasselbe auf ein trockenes gewogenes Filter, wäscht anfangs mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser aus, trocknet bei 120° im Luftbade, befeuchtet einen aliquoten Theil der Schwefelung durch Zurückwägen des Filters mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in einem Porzellantiegel, giebt dann etwas stärkere Säure hinzu, verdampft bei mit Uhrglas bedecktem Tiegel im Wasserbade, erhitzt über der Lampe, zuletzt unter Gläßen, und wägt bis zum constanten Gewicht, wo dann das zurückbleibende antimonsaure Antimonoxyd, SbO_2 , 79,22 Proc. Antimon entspricht. — Man kann auch einen aliquoten Theil des Schwefelantimons im Kohlenäurestrom auf einem Porzellantischchen in der Glasröhre oder im Rose'schen Tiegel zur Entfernung des überschüssigen Schwefels erhitzen, wobei Sb_2S_3 mit 71,76 Proc. Antimon zurückbleibt.

Metallurgische Behandlung der Antimonerze²⁾.

Dieselbe bezweckt entweder nur ein Aus-saigern des Schwefelantimons aus den dasselbe begleitenden Gangarten (Darstellung von Antimonium crudum, welches als solches in der Technik mehrfache Anwendung findet) oder die Darstellung von metallischem Antimon (Kohantimon, Regulus antimonii) aus dem Antimonium crudum oder direct aus den Erzen. Das Kohantimon bedarf meist noch einer Raffination zu Reinantimon (Regulus antimonii stellularis). Grauspießglanz wird für die metallurgische Zugutemachung gewöhnlich nur durch Handscheidung oder Setzarbeit angereichert; die nasse Aufbereitung sucht man möglichst zu vermeiden, weil das Erz vermöge seiner ausgezeichneten Spaltbarkeit durch Walzen oder Pochen zu den zartesten Schüppchen sich zerkleinert, wodurch der ohnehin schon große Aufbereitungsverlust noch vermehrt wird.

A. Darstellung von Antimonium crudum durch Aus-saigern des Schwefelantimons³⁾. Obgleich man bemüht ist, durch eine zweckmäßige Handscheidung die tauben Bergarten von den Antimonerzen möglichst abzusondern, so gelingt dies doch niemals voll-

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 17, 185.

²⁾ Polyt. Journ. 230, 253 (Hering); Berg- und Hüttenm. Btg. 1883, S. 1 (Helmhacker); Amtl. Ber. der Deutsch. Reichs über die Wiener Weltausstellung 1873, 3 (1) 975 (Winfler). Kerl, Grundr. d. Metallhüttenkunde, Leipzig 1881, S. 518.

³⁾ Berg- u. Hüttenm. Btg. 1861, 123; 1862, 408. Dests. Ztschr. 1856, 58 (Magurfa); Ann. d. min. 2. Ser., 1, 3 u. Karsten's Metallurgie 4, 538 (Malbost); Dests. Ztschr. 1878, S. 504 (Koseneau); Polyt. Journ. 169, 281 (Schleib).

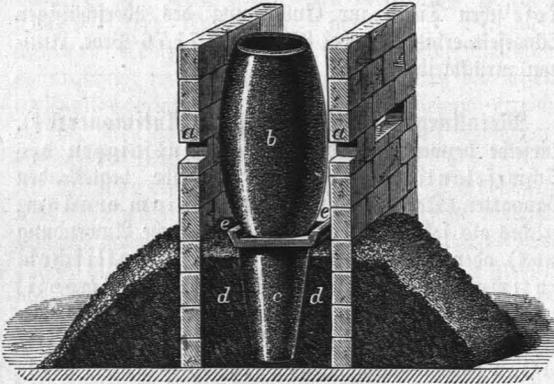
¹⁾ Ber. chem. Ges. 1885, S. 1104. Ztschr. f. analyt. Chem. 1886, S. 100.

kommen, weshalb man das schon bei mäßiger Rothglühhitze (bei etwa 450° C.) schmelzende Schwefelantimon aus den strengflüssigen Erden auserschmilzt (aussaigert). Dabei ist nicht zu vermeiden, daß noch mindestens 10 bis 12 Proc. Antimon in den Rückständen bleiben, welche auf die später anzugebende Weise weiter behandelt werden. Eine Absaigerung ist bei Erzen in Schlichtform weniger vollständig, als wenn dieselben Hasel- oder Ballnußgröße haben. Bei Anwendung höherer Temperaturen tritt eine starke Metallverflüchtigung ein; bei Weißglühhitze ist das Schwefelantimon vollständig flüchtig.

Das Aussaigern des Schwefelantimons geschieht in Gefäßen (Töpfen und Röhren), welche bald nur durch umgelegtes freies Feuer, bald in einem Flammofen erhitzt werden. Die Auswahl der einen oder anderen Methode hängt hauptsächlich von den Preisen des Brennmaterials und des Antimonium crudum ab.

1. Saigern in Töpfen bei freiem Feuer. Dieses Verfahren, so kostspielig und unzweckmäßig dasselbe bei der sehr unvollständigen Ausnutzung des Brennmaterials erscheint, gewährt doch in Gegenden, wo das

Fig. 184.



Holz nicht zu hoch im Preise steht, die Vortheile, daß bedeutende Massen von Antimonium crudum, deren Darstellung in geschlossenen Räumen viel Zeit erfordern und auf die Gesundheit der Arbeiter ungünstig einwirken würde, in größeren Gefäßen auf diese Weise in wenigen Stunden und ohne den geringsten Nachtheil für die Arbeiter gewonnen werden können. Die Saigerung läßt sich gleich unmittelbar neben der Grube vornehmen, so daß an Transportkosten wesentlich gespart und der Mehrverbrauch an Brennmaterial gegen andere Methoden dadurch wieder aufgewogen wird. Besonders für reichere Erze eignet sich diese Methode, während man für ärmere, welche zur Behandlung höhere Temperaturen erfordern, Flammöfen vorzieht.

Als Beispiele für diese Methode mögen folgende dienen:

Zu Wolfsberg am Harze wurde das durch Handscheidung und Klauarbeit möglichst gereinigte Graupießglanzerz in Thontöpfe *b* (Fig. 184) gethan, welche, mit Oeffnungen im Boden, dicht in die Recipienten *c* eingesetzt sind. Letztere sind mit schlechten Wärmeleitern *d* (Asche, Sand, Dammerde) umgeben. Auf

dieser Umhüllung wird bei *e* ein Holzfeuer angebracht und durch mit Zuglöchern versehene Wände *a*, aus lose zusammengestellten Steinen gebildet, zusammengehalten. Das Schwefelantimon fließt dann aus den Gefäßen *b* durch die Oeffnungen im Boden in die Recipienten *c*. Die Rückstände enthielten $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes an Schwefelantimon.

Zu Magurka in Ungarn wird das mit goldhaltigem Quarz, Schwefelkies, Kalkspath und Braunspath, selten mit Bleiglanz vorkommende Graupießglanzerz, jährlich 3 500 000 bis 4 000 000 kg, feingepocht, die Pochtrübe theils durch Quadmühlen geleitet, theils auf Plannenherden, die in Kinnwerken aufgesammelten Pochmehle auf Stoßherden und liegenden ungarischen Schlammherden und endlich der Sumpfschlamm auf Rehrherden verwaschen. Man erhält dabei etwa 17 bis 20 kg Gold, 62,5 bis 75 kg Silber und 125 000 bis 150 000 kg saigerwürdiges Antimonerz. Behufs der Saigerung wird ein trockener freier Platz 0,16 m hoch mit Asche und Kohlengestübe bedeckt und bei einer Breite des Herdes von 3,14 m 29 bis 30 ebene Töpfe (Recipienten) von etwa 0,29 m Höhe in einer Linie dicht neben einander zu etwa $\frac{3}{4}$ ihrer Höhe in die Sohle eingesenkt. In den Recipienten setzt man einen ebenfalls 0,29 m hohen Topf mit drei runden 20 mm weiten Löchern im Boden ein und in diesen einen dritten mit ganz herausgeschlagenem Boden. Jeder der beiden Töpfe faßt 4 bis 4,5 kg Antimonerz. Es zählt danach eine Reihe 29 bis 30 Recipienten und 58 bis 60 Töpfe. Gewöhnlich stellt man 33 bis 34 solcher Reihen in 0,32 m Entfernung von einander auf, legt in die Zwischenräume dünngepaltenes, gut getrocknetes Tannen- und Fichtenholz in 0,63 m langen Scheiten vorsichtig ein, überdeckt das Ganze noch mit einer dünnen Querlage von Scheiten derselben Länge und bringt die ganze Holzmasse mit einem Male von allen Seiten mittelst Holzfaceln in Brand. Die Saigerung ist bei einem Aufwande von 38 bis 41 cbm Holz innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde beendet und man erhält 4000 bis 4250 kg Antimonium crudum. Im Bömörer Comitat verkauft man die Erze meist nach England, während die reichsten Erze in Groß-Göllnitz in der Zips gesaigert werden, wobei aus Erzen mit 60 bis 70 Proc. Schwefelantimon nur 40 Proc. Ant. crud. ausgebracht werden.

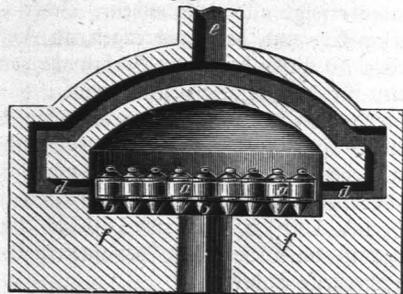
In Sicilien (Koccalumera, Patti, Ali, Finnedisuni) kommt Graupießglanz mit Quarz und Flußspath in sehr unregelmäßigen Nestern und Adern vor, bei 200 Tonnen jährlicher Production, welche in zwei Hütten verarbeitet wird in einfachen, aus drei übereinander angebrachten Töpfen bestehenden Apparaten. Im Jahre 1880 betrug die Gesamtproduction Italiens an Antimonerzen 402 Tonnen im Werthe von 80 400 Francs.

2. Saigern in Töpfen oder Röhren in Flammöfen. Bei diesem Verfahren wird das Brennmaterial vollständiger ausgenutzt, als bei dem vorigen, und wegen der möglichen Steigerung der Hitze läßt sich aus ärmeren Erzen ein besseres Ausbringen erreichen. Es können aber die Zinsen des Anlagecapitals für den Flammofen, sowie die Transportkosten des Erzes von der Grube nach der Hütte größer sein, als der Werth

des ersparten Brennmaterials. Auch leidet der Arbeiter, welcher beim Einsetzen und Austragen der Töpfe in den Ofen steigen muß, von Hitze und Staub; die Hitze des Ofens wird nicht gehörig ausgenutzt, es erfolgen noch verhältnißmäßig reiche Rückstände und die Production ist eine beschränkte.

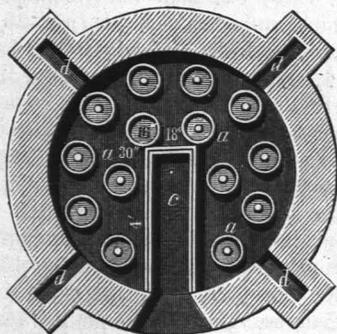
a) Ein derartiges Verfahren bei discontinuirlichem Ofenbetriebe ist unter Anderem zu La Vincouln im Haute-Loire-Departement in Frankreich, sowie zu Millefchau in Böhmen und zu Banya in Ungarn in Anwendung. Ordene Töpfe *a* (Fig. 185 und 186)

Fig. 185.



von 0,5 m Höhe, 0,29 m oberem und 0,24 m unterem Durchmesser mit fünf Löchern von 13 mm Weite im Boden versehen, stehen zu La Vincouln auf dem Flammofenherde auf bauchigen Untersätzen *b* von 0,24 m Höhe, 0,26 m Weite im Bauche und 0,21 m Durchmesser oben und unten. *c* Feuerung. *d* Füchse. *e* Esse.

Fig. 186.

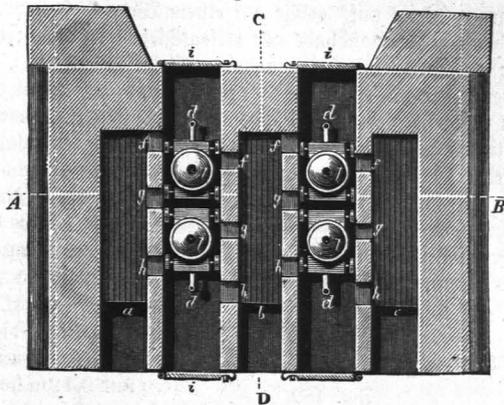


f Fundament. In jedes Gefäß thut man 20 kg Erz, und zwar zu unterst reiches, darauf ärmeres und zu oberst das ärmste. Nach einstündigem gelindem Heizen, damit die Erzstücke nicht zerspringen, feuert man 3 Stunden stärker, dann zur Verminderung des Metallverlustes 2 Stunden wieder schwächer. Sodann läßt man den Ofen 20 bis 24 Stunden lang abkühlen, nimmt aus den Recipienten die 10 bis 12 kg schweren Kuchen heraus und verbraucht bei einem Ausbringen von 50 Proc. Schwefelantimon auf 1500 kg Erz 0,46 bis 0,49 cbm Birkenholz.

b) Am vollkommensten ist das auch größere Productionen zulassende Verfahren bei continuirlichem Betriebe in dem französischen Ofen, wie er ursprünglich zu Malbosce im Ardèche-Departement, dann zu Banya in Ungarn eingeführt worden. Fig. 187 giebt

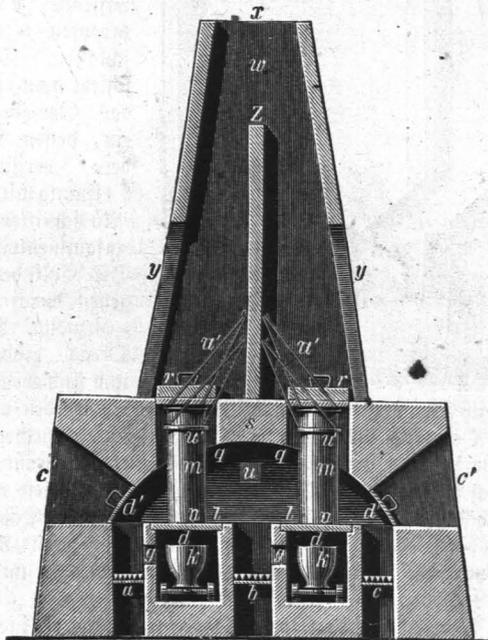
einen Horizontaldurchschnitt des Malbosces-Ofens oberhalb der Töpfe *k*, Fig. 188 einen Verticaldurchschnitt nach *AB* und Fig. 189 (a. f. S.) einen solchen nach *CD*. Der backofenähnlich gewölbte Ofen hat drei Feuerungen *a*, *b*

Fig. 187.



und *c* mit 1,35 m langen und 0,27 m breiten Kasten zu sechs Trappen, von denen aus die Flamme theils durch 0,08 bis 0,1 m hohe und breite Züge *f*, *g* und *h* in die Canäle *d*, theilweise in den gewölbten Ofenraum *q* oberhalb der

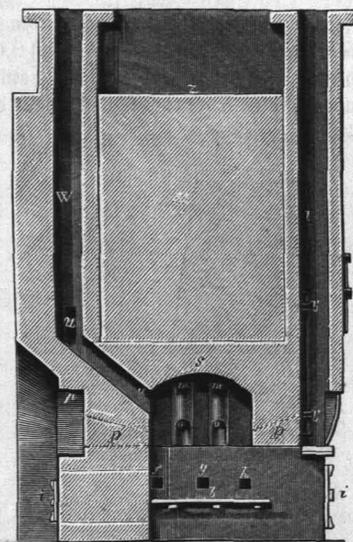
Fig. 188.



Canäle *d* tritt und von hier durch drei mit Schiebern versehene Füchse *u* von 0,05 m im Gevierte in eine 4 m hohe Esse *w* von 0,27 bis 0,32 m Länge und Breite gelangt. Die zu den Kasten führenden Schüröffnungen befinden sich an der Vorderseite des Ofens und die Züge *f*, *g* und *h* liegen einander nicht gerade gegenüber, damit sich die Canäle *d* recht gleichmäßig erhitzen. Letztere sind 0,48 m hoch, 0,35 m breit und 2,70 m lang, an beiden Seiten mit eisernen Thüren *i*, welche verschließbare Späthlöcher haben, versehen und mit

viereckigen Platten *l* aus feuerfestem Thone bedeckt. Zur Verhütung des leichten Springens sind die Platten in der Mitte getheilt und ruhen auf eisernen Querschienen. Die Gassen *d* nehmen eine jede zwei gußeiserne Töpfe *k* von 0,3 bis 0,35 m Höhe, 0,25 m oberer und 0,15 m unterer Weite auf, welche auf einem Wagetgestell ruhen und an einer Handhabe auf Eisenbahnschienen leicht hin und her geschoben werden können. Auch sind sie bei $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe mit Handhaben versehen und innen mit Ketten ausgeschmirt, damit das hineintröpfelnde Schwefelantimon nicht an den Wänden festhaftet. Die Deckplatten *l* jeder Gasse *d* enthalten zwei kreisförmige Ausschnitte zur Aufnahme der Thoncyliner *m* und die Aushöhlung geht nach dem Mittelpunkte etwas conisch zu, so daß hier eine 0,01 m weite Oeffnung bleibt, durch welche das demnächst ausfäuernde Schwefelantimon in die Ziegel *k* gelangt. Die über 1 m hohen, oben 0,25, unten 0,2 m weiten und in den Wänden 0,015 m dicken Röhren *m* sind seitwärts am Boden mit 0,07 m breiten

Fig. 189.



und 0,12 m hohen Ausschnitten *o* zum Ausräumen der Rückstände versehen und während des Saigerns durch genau passende Thonpfropfen *n* verschlossen. Diese schiebt man durch das Gewölbe *p* ein, dessen vordere verjüngte Oeffnung mit den Ausschnitten *o* zusammentrifft. Die Cylinder *m* gehen durch das Gewölbe des Ofens hindurch und sind oben mit

einem Thondeckel *r* verschlossen. Dieselben werden durch die Oeffnung *y* in dem durch eine Zunge *z* getheilten Schornstein *x* zugänglich. *s* Gewölbebogen. *e'* Oeffnungen, durch Vorsetzplatten *a'* verschließbar, um durch diese etwa beschädigte Cylinder ausbessern zu können. *t* Schornsteine zur Aufnahme der Antimondämpfe beim Ausräumen der Rückstände aus den Röhren *m*. *a'* und *b'* Verankerungen.

Die Ausführung der Saigerung (französisches Verfahren) geschieht in der Weise, daß man den sorgfältig abgewärmten Ofen allmählig (nach etwa 48 Stunden) bis zur Weißgluth bringt, das vorher auf dem Ofen angewärmte Erz in eigroßen Stücken in die Cylinder *m* füllt und diese bedeckt. Als bald fließt das Schwefelantimon durch die Oeffnungen im Cylinderboden in die Recipienten *k* und zwar bei richtiger Hitze mit blauer Farbe. Bei einer rothen Farbe ist die Temperatur zu hoch und die Antimonverflüchtigung zu bedeutend. Die anfangs offenen Züge *f*, *g* und *h* werden später, wenn die Töpfe *k* die gehörige Temperatur haben, mit Lehm

geschlossen. Saigert selbst nach dem Aufräumen der Tropflöcher mit einer eisernen Stange kein Schwefelantimon mehr aus, so öffnet man die Cylinderausschnitte *o* und zieht die Rückstände aus, wobei gleichzeitig die Röhren von oben mittelst eines Kengels von Anfügen gereinigt werden. Die Recipienten *k* werden durch leere ersetzt, sobald sie sich bis zu $\frac{3}{4}$ angefüllt haben. Nach dem Erkalten löst sich das Schwefelantimon leicht ab und wird in Kuchen von etwa 40 kg Gewicht erhalten. Während des Auswechslens der Recipienten hält man einen erwärmten eisernen Löffel unter das Tropfloch. Ein Schmelzen dauert etwa 20 Tage und das Besetzen der Cylinder erfolgt alle 3 Stunden. Jeder Cylinder faßt 250 kg Erz und das Ausbringen an Ant. crud. beträgt etwa 50 Proc. bei einem Verbrauch von 64 kg Steinkohlen für 100 kg Schwefelantimon.

Während nach den alten Saigermethoden die Verhüttungskosten für 100 kg 8,42 Francs. betragen, so kostet die Saigeroperation zu Malbosc nur 3,06 Francs. für 100 kg. In Frankreich kosten 100 kg Ant. crud. 60 Francs. und 100 kg Antimon 150 bis 200 Francs. Neuerdings ist im Departement der unteren Loire eine neue Erzlagerstelle entdeckt ¹⁾.

Die bei den verschiedenen Methoden erhaltenen Saigerrückstände werden entweder aufbereitet, z. B. auf Stofherden, oder nach Hering's Verfahren ²⁾ mit Eisen im Schacht- oder Flammofen verschmolzen oder auf nassem Wege verarbeitet, oder z. B. bei einem Gehalte von etwa 8 Proc. Antimon im Gasflammofen bei so hoher Temperatur erhitzt, daß Antimonoxyd sich verflüchtigt, welches, in Condensatoren aufgefangen, zu Rohregulus verschmolzen wird, den man im Flammofen raffinirt. Saigerrückstände enthielten nach Hering: 20,40 Sb₂S₃, 2,87 FeS, 1,23 FeS₂, 59,84 SiO₂, 4,65 Al₂O₃, 5,22 CaO, 4,10 CO₂, Alkalien und kohlige Theile 1,69.

Eigenschaften des Antimonium crudum. Dieses Product zeigt bei langsamer Abkühlung das im Handel verlangte strahlig-kristallinische Gefüge, während dasselbe bei plötzlicher Abkühlung unansehnlich wird. Die Handelswaare hat die kugelförmige Gestalt der Gefäße angenommen, in denen sie erstarrt, ist stark metallisch glänzend, graphitfarben und sehr weich; geht die bläuliche Farbe ins Röthliche über, so deutet dies auf eine zu große Hitze beim Saigern. Unterscheidet sich von dem ähnlichen Braunstein durch seine leichte Schmelzbarkeit. Das künstliche Schwefelantimon enthält häufig Spuren von Schwefelarsen, nicht selten auch Blei, Eisen und Kupfer. Als besonders rein gelten manche englische Spießglanze-Wackenroder fand in verschiedenen Sorten 0,06 bis 0,65 Proc. Schwefelarsen, Reichardt im ostindischen Schwefelantimon 0,49 Proc., in solchem von Goldkronach in Oberfranken 0,185 As, 8,37 Pb, Spur Fe und 25,78 S, aus Spanien 0,063 Proc., aus Rosenau 0,150 Proc., aus Harzgerode 0,235 Proc., aus Brandholz 0,185 Proc., aus Schleich strahlig 0,152 Proc., körnig 0,640 Proc. Schwefelarsen. Das Antimonium crudum von Casparizeche bei Arnsberg ist arsenfrei. Das

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 350.

²⁾ Polyt. Journ. 230, 253; D. R. P. Nr. 26 101 v. 19. Aug. 1883; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 24.

Schwefelantimon von Goldkronach liefert, wie bereits bemerkt, wegen seines Bleigehalts nicht rothes, sondern grünes Spießglanzglas und ein von antimonisaurem Blei gelb gefärbtes Antimonium diaphoreticum.

Solches unreine Schwefelantimon giebt beim Erhitzen auf Kohle neben dem Antimonbeschlag einen gelben Bleibeschlag und bei einem Arsengehalt Knoblauchgeruch, verflüchtigt sich nicht vollständig und der bleibende Rückstand zeigt mit Glasflüssen Eisen- und Kupferreaction. Das Schwefelantimon läßt sich, ähnlich wie bei metallischem Antimon (s. später) angeben, auf Verunreinigungen untersuchen. Ein Arsengehalt concentrirt sich in dem Rückstande, welcher beim Behandeln von Schwefelantimon mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure bleibt; auch kann man das Schwefelarsen ausziehen, wenn man das Antimonium crudum mit wässrigem Ammoniak in einer verschlossenen Flasche während 48 Stunden öfters umschüttelt; die Flüssigkeit, mit Salzsäure übersättigt, giebt Schwefelarsen mit etwas Schwefelantimon.

Für pharmaceutische Zwecke muß das Schwefelantimon (Stibium sulfuratum crudum, Antimonium crudum laevigatum) möglichst frei von Arsen, Blei

	Sb	Pb	Fe	As	Cu	S
a)	62,48	10,40	0,70	Epr.	—	26,42
b)	59,67	41,96	0,63	Epr.	—	27,74
c)	70,26	—	0,31	—	—	29,43
d)	71,98	—	—	—	—	28,02
e)	—	3,75	2,85	—	0,59	—
f)	—	5,53	0,35	0,79	0,10	—
g)	—	—	—	—	—	—
h)	—	—	—	—	—	—
i)	—	—	—	—	—	—

a) von Goldkronach, bunt angelauten, spec. Gew. 5,064; b) ebend., nicht bunt angelauten; c) aus Ungarn, spec. Gew. 4,199; d) aus England, spec. Gew. 4,368, sämtlich nach Wittstein; e) Magurka; f) Arany-Abka; g) Rosenau; h) Riptau; i) Neusohl (3,235 PbS + FeS₂).

Anwendung. Im feingepulverten Zustande mit Wasserglas gemischt und 6 bis 8 Stunden stehen gelassen giebt das Antimonium crudum eine Masse, welche Politur und schönen Metallglanz annimmt. Ausgesucht reinere Erzstücke werden gepulvert und das Pulver als Anstreichfarbe, namentlich für Schiffe, verwendet. Dasselbe wird ferner in der Feuerwerkerei und zur Darstellung gewisser Zündsätze (z. B. zu Zündpfeifen für Zündnadelgewehre), bei der Fabrication schwedischer Zündhölzer, in der Vieharzneikunst, zu medicinischen Präparaten, zur Darstellung von Antimonzinnober, von Antimon gelb (Mischung von antimonisaurem Blei mit Bleioxyd und Wismuthoxyd, dargestellt aus Schwefelantimon, Wismuth, Bleiglätte und Salpetersäure) u. benutzt. Schnellmaspolver von Hübner besteht aus 15,56 grauem Schwefelantimon, 7,56 Proc. Kochsalz, 8,08 Kreide, 45,49 Anis, Fenchel, Süßholz, Roggenmehl und 13,51 Feuchtigkeit; Schweinepulver gegen laufenden Brand nach Swoboda aus 34 grauem Schwefelantimon, 30 Chilisalpeter, 16 Kreide und Volus, 5 Schwefelblumen, 8 Erziampulver.

und Kupfer fein. Gepulvert mit 10 Th. Salzsäure gefocht, muß es fast vollständig gelöst werden. Die Lösung darf durch ein gleiches Volum Weingeist nur wenig getrübt (Blei), durch überschüssiges Ammoniak nicht zu blau gefärbt werden (Kupfer) und nach Zuzugabe von Salzsäure und einer kleinen Menge Zinnchlorür beim Erhitzen sich nicht zu sehr bräunen (Arsen).

Man sucht für pharmaceutische Zwecke die besten krystallinischen Stücke des reinsten käuflichen Schwefelantimons aus, reibt sie fein, lävigirt mit Hilfe von Wasser in einer Reibmaschine, auf dem Reibsteine oder in einem Porzellanmörser, sondert durch wiederholtes Schlämmen die feineren Theile von den gröbereren, und lävigirt und schlämmt letztere von Neuem. Zur Ausziehung eines Schwefelarsengehaltes wird das lävigirte Product (Antimonium crudum laevigatum) mit $\frac{1}{10}$ Th. 10 Proc. Aetzammoniak und etwas warmem Wasser 24 Stunden bei 30 bis 40° digerirt, dann 50 Th. kohlensaures Ammonium hinzugefügt und nochmals 48 Stunden digerirt, worauf man das Präparat auswäscht und bei höchstens 35° C. trocknet.

Folgende Analysen¹⁾ von käuflichem Antimonium crudum sind bekannt geworden:

	Sb	Pb	Fe	As	Cu	S	oder	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₅	Sb ₂ S	FeS ₂	As ₂ S ₃
a)	62,48	10,40	0,70	Epr.	—	26,42	„	81,54	4,95	12,02	1,50	—
b)	59,67	41,96	0,63	Epr.	—	27,74	„	65,51	19,34	13,80	1,35	—
c)	70,26	—	0,31	—	—	29,43	„	80,25	19,07	—	0,68	—
d)	71,98	—	—	—	—	28,02	„	91,98	8,02	—	—	—
e)	—	3,75	2,85	—	0,59	—	„	—	—	—	—	—
f)	—	5,53	0,35	0,79	0,10	—	„	—	—	—	—	—
g)	—	—	—	—	—	—	„	—	—	—	1,102	0,568
h)	—	—	—	—	—	—	„	—	—	—	4,093	3,403
i)	—	—	—	—	—	—	„	—	—	—	3,235	0,247

Es sind im Handel Gemenge von Kalkstein und Kohle oder Ruß als Schwefelantimon vorgekommen.

B. Darstellung von Rohantimon (Regulus Antimonii). Die Darstellung des metallischen Antimons geschieht entweder aus Antimonium crudum fabrikmäßig, oder auf Hüttenwerken direct aus den Erzen. Der Verbrauch an metallischem Antimon hat beträchtlich abgenommen, seitdem man sich zur Darstellung der Buchdruckerlettern, des Zapfenlagermetalls u. des Hartbleies (s. Blei) der Hütten bedient.

Die Antimondarstellung kann geschehen:

1) In Tiegelu, welche aber viel Brennmaterial und reiches Material erfordern und langsam produciren, dagegen aber die Prozesse besser gelingen lassen, so daß dieselben weniger von der Uebung der Arbeiter abhängig sind und geringe Antimonverluste geben. Meist nur für Ant. crudum in Anwendung.

2) In Flammöfen. Dieselben erfordern reine und reiche Erze oder Ant. crudum und eine sorgfältige Herstellung der Ofensole aus muldenförmig ausgehöhlten Granit- oder sonstigem Gesteinsquader, indem das dünnflüssige Antimon durch vorhandene Ritzen leicht hindurchsickert. Den Tiegelu gegenüber gestatten die Flammöfen größere Productionen in der Zeiteinheit und eine Brennstoffersparung, haben aber bei Erfolg von weniger

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1864, S. 321 (Löwe); 1866, S. 30 (Klein Schmidt).

reinem Regulus hohe Verdampfungs- und Verschlackungsverluste (bis 30 bis 40 Proc.), welche erstere durch Anlage von Flugstaubbkammern nicht wesentlich zu vermindern sind, ein Grund dafür, daß die Tiegel-Schmelzmethoden neben dem Flammofenschmelzen mit Vortheil arbeiten. Auch veranlaßt die leichte Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit des Schwefelantimons, welche schon vor der Reduction und während derselben störend wirkt, Schwierigkeiten der Arbeit.

3) In Schachtöfen, welche mit Erfolg nur bei oxydischen Erzen und Producten in Anwendung gekommen sind. In denselben wird die Wärme vollständiger ausgenutzt, die Rauchbildung ist geringer und die Reduction verläuft rascher als in Flammöfen.

I. Darstellung des metallischen Antimons aus Antimonium crudum.

1) Zerlegung des Antimonium crudum durch combinirte Drydations- und Reductionsprocesse (Röstreductionsarbeit). Das Schwefelantimon wird in einem Flammofen bei ganz allmählig steigender Temperatur (nicht über 350° C.) und unter öfterem Wenden so lange geröstet, bis sich keine schwefelige Säure mehr entwickelt und die ursprüngliche schwarze Farbe in eine gelblichweiße übergegangen und sogenannte Spießglanzasche gebildet ist. Das Schwefelantimon entwickelt bei aufgehender dunkler Rothgluth schwefelige und antimonige Säure, welche letztere theilweise durch Contactwirkung in Antimonensäure übergeht, die sich dann mit ersterer zu einer nicht flüchtigen Verbindung Sb_2O_3, Sb_2O_5 , vereinigt. Beim Großbetrieb ist aber die Abrostung des Schwefelantimons nicht ohne Schwierigkeit, weil dasselbe an und für sich leicht schmilzt und dann mit dem gebildeten Antimonoxyd eine sehr leichtflüchtige Verbindung (Antimonglas, Vitrum antimonii) giebt, welche nicht weiter fortroßt und auch keine constante Zusammensetzung zeigt. Fast in jedem Verhältniß lassen sich beide Substanzen zusammenschmelzen, ohne daß sich nach analogem Vorgange bei anderen Processen Metall ausscheidet (nicht $3Sb_2O_4 + 2Sb_2S_3 = 10Sb + 6SO_2$), wenn nicht reducirende oder zerlegende Zuschläge vorhanden sind. Bei wenig Oxyd ist das Glas schwarz, innen krystallinisch, außen glasartig; die glasartigen Partien geben auf unglasirtem Porzellan einen rothen Strich und sind Nichtleiter der Electricität, die krystallinischen geben einen schwarzen Strich und sind Leiter. Schwefelantimon mit viel Oxyd ist bei sehr langsamem Erkalten krystallinisch, grauschwarz, zeigt einen röthlichen Strich, ist Halbleiter der Electricität und wird durch Schmelzen und Ausgießen in kaltes Wasser vollkommen glasartig. — Das Röstgut (Antimonoxyd, antimonsaures Antimon und Antimonoxysulfid) wird mit dem zehnten Theil seines Gewichts rohem Weinstein oder mit etwa 20 Proc. Kohle, welche mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium getränkt ist, oder mit 1 Th. Kohle und 73 Th. Potasche innig gemengt, in einem feuerbeständigen irdenen Tiegel etwa eine Stunde lang im Windofen oder auf dem Herde eines Flammofens einer schwachen Glühhitze ausgesetzt und dann das Antimon in eine mit Talg oder Lehmwasser ausgestrichene eiserne Form gegossen. Man erhält nach diesem Verfahren bei

nicht unbedeutender Antimonverflüchtigung etwa nur 73 Proc. Spießglanzasche und etwa 45 Proc. Metall, aber reiner als bei Zerlegung des Schwefelantimons durch Eisen.

Eine andere Methode besteht darin, daß man 8 Th. gepulvertes Schwefelantimon mit 6 Th. Weinstein und 3 Th. Salpeter, innig gemengt, in kleinen Portionen in einen rothglühenden Schmelztiegel einträgt, welcher einige Zeit lang dieser Hitze ausgesetzt bleiben muß. Durch den Salpeter wird das Schwefelantimon oxydirt und das oxydirte Antimon durch den Weinstein reducirt. Diese kostspielige Methode giebt nur ein Ausbringen von 30 bis 40 Proc., indem in der Schlacke ein Schwefelsalz von Schwefelantimon-Schwefelkalium bleibt.

Bei Darstellung von Goldschwefel (Antimonpentasulfid) erfolgt Antimon als Nebenproduct; man schmilzt Ant. crud. mit kohlensaurem Natrium, wobei sich neben Antimon ein Sulfosalz bildet, welches zur Abscheidung von Goldschwefel durch Säuren zerlegt wird.

2) Zerlegung des Antimonium crudum durch Präcipitationsmittel (Niederschlagsarbeit). Das Schwefelantimon läßt sich durch gewisse andere Metalle entschwefeln, welche aber theilweise in das Antimonmetall gehen. Hierauf beziehen sich die Beiwörter, welche man früher dem Regulus je nach dem angewandten Entschwefelungsmittel gab: martialis, saturninus, venerens, lunaris, jovialis etc. Zur Zeit wird zur Entschwefelung nur Eisen verwandt. Die hierher gehörigen Methoden geben ein besseres Ausbringen, als die vorhergehenden, liefern aber, gleich wie diese, ein unreines, namentlich eisenhaltiges Product, welches noch einer Raffination bedarf.

Die Menge des erforderlichen Eisens läßt sich theoretisch nicht genau berechnen, weil die Constitution des Schwefeleisens von verschiedenen Umständen, namentlich von der Höhe der Temperatur abhängt. Einfachschwefeleisen wird wohl rein als solches niemals erfolgen, sondern stets Subsulphuret, meist nahezu der Formel Fe_3S_7 entsprechend, und würde sich der Eisenzuschlag demgemäß nach der Formel $7Sb_2S_3 + 24Fe = 14Sb + 3Fe_3S_7$ berechnen lassen. Wählt man aber dieses Verhältniß, so erfolgt nur ein aus Antimon, Eisen und Schwefel bestehender Stein und muß man erfahrungsmäßig auf 100 Sb_2S_3 40 metallisches Eisen in möglichst fein zertheiltem Zustande zuschlagen. Bei einem Gehalt des Erzes an Blei, Kupfer oder Arsen muß der Eisenzuschlag beschränkt werden. Das erfolgende Schwefeleisen kann in chemischen Fabriken verwendet werden. Cookson & Co. in New York produciren daraus eine feine Rothfarbe¹⁾ für Delanstrich auf Eisen etc. Das Schwefeleisen wird mit noch etwas Eisen im Flammofen zu einem eisenreichen Schwefeleisen verschmolzen, dieses in mit Blei ausgeschlagenen Holzgefäßen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das entwickelte Schwefelwasserstoffgas durch Verbrennen auf Schwefelsäure benutzt, die Eisenvitriollösung in einem Flammofen mit überschlagender Flamme abgedampft, dabei Kreide eingemengt und die trocken gewordene Masse geglüht, welche ein Gemenge

1) Berg- u. hüttenm. Jtg. 1882, S. 250.

von Eisenoryd und Gips enthält. Die rothbraunen Klumpen werden auf einer Kollermühle gemahlen, bei gelinder Rothgluth unter Umrühren von Neuem im Flammofen geglüht, bis sie eine schön rothe Farbe annehmen, worauf man das Pulver nach dem Abkühlen schlämmt, trocknet, mahlt und als Venetian red paint, je nach dem Kreidezusatz heller oder dunkler, in den Handel bringt.

a) Tiegelschmelzen. Nach Berthier schmilzt man 100 Schwefelantimon mit 60 Eisenhammerschlag, 45 bis 50 Soda und 10 Kohlenpulver und bringt 65 bis 70 Proc. Antimon aus; nach Liebig 100 Schwefelantimon mit 42 Eisenfeile, 10 entwässertem schwefelsaurem Natrium (statt der theureren Soda) und $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{3}$ Kohle. Dabei bilden sich Antimon und Schwefeleisen, welches sich mit dem aus Glaubersalz reducirten Schwefelnatrium zu einem Schwefelsalz vereinigt. Dieses schmilzt bei niedrigerer Temperatur als reines Schwefeleisen, in Folge dessen sich weniger Antimon verflüchtigt, und ist specifisch leichter, als reines Schwefeleisen, gestattet also ein besseres Absetzen des Antimons aus der Schlacke. Man erhält 64 bis 66 Proc. stets eisenhaltiges Antimon, während 71,5 Proc. erfolgen sollten. Es wird aber immer ein Theil Antimon verflüchtigt, ein anderer als Schwefelantimon vom Schwefelnatrium in der Schlacke zurückgehalten. Man muß deshalb einen Ueberschuß von Schwefelnatrium vermeiden. Kohlen-saures Natrium statt schwefelsaures giebt eine minder leichtflüssige Schlacke und die entweichende Kohlen-säure vermehrt ein unbequemes Aufschäumen. — Zu Magurka in Ungarn schmilzt man 9 bis 10 kg Antimonium crudum in Graphitiegel mit den entsprechenden Zuschlägen an Eisen, Potasche und Pfannenstein, wobei man nach zweimaligem Schmelzen verkäufliche Waare erhält.

b) Flammofenschmelzen. Man erhitzt das Ant. crud. mit Eisenfeil- oder Drehspänen, altem Eisenblech, Nägeln zc. auf dem Ofenherde, wobei das leicht schmelzende Product lebhaft dampft, und unter Bildung von Antimon sich auf demselben ein aus Schwefeleisen und Schwefelantimon bestehender Stein abscheidet. — Vollständiger ausgebracht wird das Antimon, wenn man der Schmelze Soda zusetzt, welche eine die Verdampfungsverluste veringernde Decke bildet, aber das Ofenbaumaterial stark angreift und meist zu kostspielig ist. Vortheilhafter ist es, das Schwefelantimon derart zu rösten, daß kleine zusammengebackene Klumpen (Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4) entstehen, welche mit Kohlenlösch (Koks- oder Steinkohlenklein), Eisenabfällen und Soda gemengt verschmolzen werden. Auch läßt man das Eisen wohl weg, welches einen eisenhaltigen, kostspieliger zu raffinirenden Regulus und strengflüssigeren, das Bad weniger vollständig deckende Schlacken giebt, und setzt dann nur 8 bis 13 Proc. Kohle und 9 bis 11 Proc. Soda zum gerösteten Erz. Röstung und Schmelzung finden entweder in demselben Flammofen statt oder erstere in einem separaten. — Zu Linz ist das Schmelzen im Flammofen von der in Fig. 190 und 191 dargestellten Form ausgeführt. Fig. 190 zeigt einen Verticaldurchschnitt. Die Sohle ist concav und aus Sand und Thon festgeschlagen; in der Mitte derselben befindet sich eine Röhre *a*, welche einen Canal bildet, damit das ge-

schmolzene Metall, sobald es erzeugt ist, abfließen kann, und welcher durch Thonpfropfen verschlossen ist. *b* ist ein Luftcanal in der Feuerbrücke *d* und *c* eine Thür, durch welche das zubereitete Erz eingetragen und die zurückbleibende Schlacke abgeführt wird. *f* bezeichnet das Schürloch, *e* den Koft und *g* den Rauchfang.

Fig. 190.

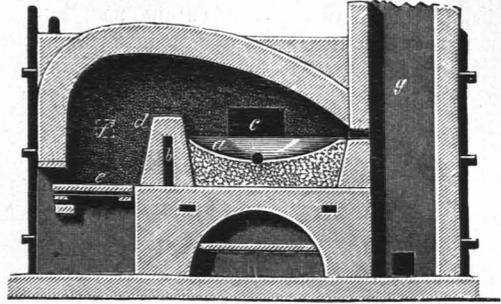
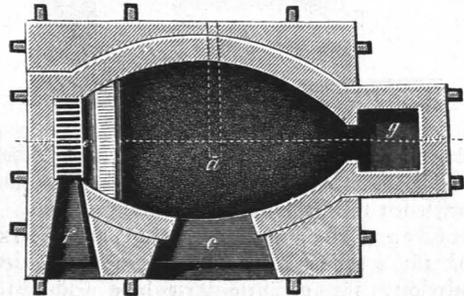


Fig. 191 stellt einen Grundriß dar, in welchem die Buchstaben dieselben Theile bezeichnen, wie in der vorher beschriebenen Abbildung.

Das Schwefelantimon wird für die Reduction durch Nischen mit der gehörigen Menge Eisen oder Hammerschlag und einem kohlen-sauren Alkali zubereitet. 100

Fig. 191.



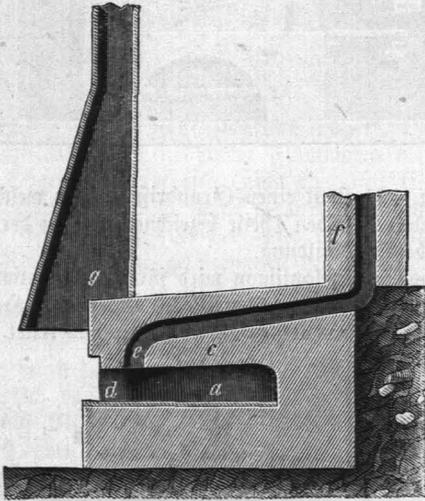
bis 150 kg Erz erfordern zur Reduction 8 bis 10 Stunden Feuerung; aber das Metall wird nach diesem Verfahren sehr unrein erhalten und daher in Portionen von 10 bis 15 kg in Tiegeln, welche mit feingepulverter Kohle inwendig bemantelt sind, abermals geschmolzen, indem man die Tiegel in einem Reverberir-Ofen erhitzt.

Das zu Schleiz im Grauwackenschiefer gangförmig vorkommende Graupießglanzerz wird theils verkauft, theils, und zwar die ärmeren Erze, gesaigert, in einem Flammofen auf Regulus verschmolzen und dann im Tiegelofen Metall dargestellt. Bei der Schmelzprobe mit Cyankalium erhält man 75 bis 78 Proc. Antimon, das Ausbringen im Großen beträgt bis 79,7 Proc. Das Erz ist sehr rein, frei von Blei und enthält nach Reichardt nur etwas Eisen und im strahligen Zustande 0,152, im körnigen 0,040 Proc. Schwefelarsen, während fast alle Vorkommnisse von anderen Fundorten reicher an letzterem sind.

Auch zu Mais wird Antimonium crudum mit Kochsalz und Eisen im Flammofen verschmolzen.

II. Darstellung des metallischen Antimons aus Erzen. Diese geschieht meist auf trockenem, seltener auf nassem Wege¹⁾ nach dem Verfahren von Smith und Hargreaves, welches darin besteht, das feingepulverte Schwefelantimon in heißer Salzsäure in hölzernen Gefäßen zu lösen, das Antimon aus der Lösung durch Eisen oder Zink zu fällen, erst mit einer Lösung von Antimonchlorid, dann mit Salzsäure und schließlich mit Wasser zu waschen und nach dem Trocknen mit Potasche in einem Tiegel zusammen zu schmelzen; die beim Auflösen entstehenden Gase und Dämpfe werden durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und

Fig. 192.



Antimonchlorid befreit, der übrig bleibende Schwefelwasserstoff über Eisenoxyd geleitet und das entstandene Schwefeleisen zur Schwefelsäurebereitung benutzt. Für den trockenen Weg werden Tiegel und Flammöfen, für oxydische arme und unreine Erze niedrige (Frankreich), für geröstete Erze hohe Schachtofen (Ungarn) angewandt und in denselben ähnliche Prozesse ausgeführt, wie bei Zugutemachung von Antimonium crudum, eine Niederschlagsarbeit mit Eisen für rohe Erze und eine Röstreductionsarbeit (Bánya).

Der Schachtofenbetrieb gestattet gegen die Flammofenarbeit ein besseres Ausbringen bei verringerten Hüttenkosten, beides aber nur bei armen, im Flammofen nicht mehr verarbeitbaren Erzen. Oxydische Erze zerschmelzen beim Verschmelzen mit geschwefelten Erzen die Schmelztiegel leicht, weshalb man sie zweckmäßig für sich mit Potasche und Kohle oder Soda und Weinstein zu Metall reducirt (England).

Der trockene Weg ist für größere Productionen geeignet und von geringeren Metallverlusten begleitet, als die Gewinnung aus Antimonium crudum.

1. Flammofenschmelzen. Dieses Verfahren ist auf den Hütten von Septèmes und Bouc²⁾ in der Nähe

¹⁾ Polyt. Journ. 203, 153 (Smith); 230, 262 (Hering); Jahresber. d. chem. Technol. 1882, S. 178 (Hargreaves); Lyte, D. N. P. Nr. 22 131.

²⁾ Oesterr. Ztschr. 1875, S. 281.

von Marseille mit oxydischen Erzen aus Algier (S. 1048) mit 60 bis 70 Proc. Antimon und mit geschwefelten Erzen aus Corsika und Toscana mit 45 bis 55 Proc. Antimon ausgeführt worden. Wegen gedrückter Verhältnisse in Folge Ueberproduction ist der Betrieb in Septèmes eingestellt.

Das feingemahlene und gesiebte Erz wird in Posten von 250 bis 300 kg in den Röstöfen (Fig. 192 und

Fig. 193.

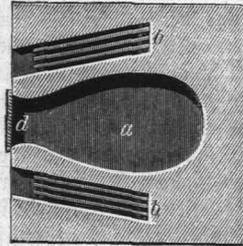
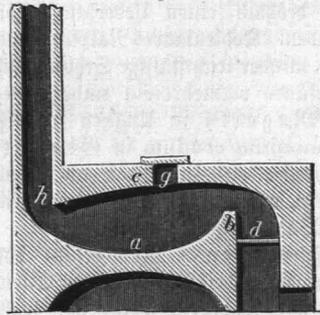


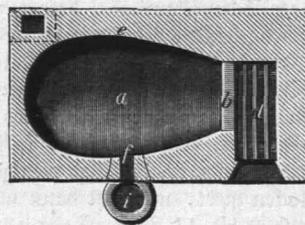
Fig. 193) eingetragen. Derselbe hat einen horizontalen Herd *a* von eiförmiger Gestalt, 2,55 m Länge und 1,4 m größter Breite, zu beiden Seiten mit einer 1,6 m langen und 0,35 m breiten Feuerung *b* versehen. Das Gewölbe *c* liegt hinten 0,5, vorn 0,45 m über der Herdsohle und hat im vorderen Theile, in 0,5 m Entfernung von der 0,55 m breiten und 0,45 m hohen Arbeitsöffnung *d*, eine 0,2 m weite Fuchsoffnung *e*, durch welche die flüchtigen Röst- und Verbrennungsproducte in die Esse *f* ziehen. Ein 2 m langer und 0,8 m breiter Schornstein *g* befindet sich über der Arbeitsöffnung und davor hängt eine Kette, in welche das Gezähe beim Arbeiten im Herde eingelegt wird.

Fig. 194.



nach 2 Stunden und krählt es fortwährend bis zum Ende der Arbeit um. Nach etwa 6 Stunden, wenn die Entwicklung der schwefligen Säure und der Antimondämpfe aufgehört hat, wird das Röstgut, welches Antimonoxyd, antimonsaures Antimon (S. 1063), niemals schwefelsaures Antimon enthält, ausgezogen. Man erhält 12 bis 15 Proc. Gewichtsverlust, darunter 1 1/2 bis 2 Proc. Antimon.

Fig. 195.



Das Röstgut wird mit dem rohen oxydischen Erze gemengt und mit Zuschlägen im Flammofen (Fig. 194 und 195) verschmolzen. Der Herd *a* hat bei eirunder Form 2,4 m Länge, 1,6 m größte Breite und 1 m Breite an der Feuerbrücke *b*, welche bei 0,2 m Breite 0,3 m unter dem Gewölbe *c*, 0,4 m über dem Roste *d* und 1,4 m über der Hüttensohle liegt. Der stark concave Herd hat von der Rückwand *e* des Ofens gegen

den Stich *f* zu Neigung, sein tiefster Punkt liegt 0,6 m unter der Feuerbrücke und steht in der Mitte 1 m vom Gewölbe ab. Letzteres enthält eine verschließbare Chargiröffnung *g* von 0,4 m Weite. Die Fuchsöffnung *h* ist 0,2 m weit. Vor dem Stich unter der Arbeitsöffnung befindet sich der 0,8 m weite Stechherd *i*. Die Schmelzöfen, deren zwei vorhanden sind, haben jeder einen besonderen Schornstein, welcher durch einen 95 bis 120 m langen Condensationscanal mit dem Hauptschornstein der Hütte communicirt. In dem Condensator setzt sich Hüttenrauch mit bis 50 Proc. steigendem Antimon Gehalt ab, es entsteigt aber immer noch dem Hauptschornstein ein dicker weißer Qualm und es entstehen an 14 bis 15 Proc. Metallverlust. Eine Schmelzpost besteht aus: 180 bis 200 bis 250 kg rohem und geröstetem Erz, Hüttenrauch *zc.*, 40 bis 50 kg Zuschlägen (Kochsalz, Soda und Glaubersalz, die letzteren beiden in geringer Menge; Glaubersalz bleibt meistens ganz weg, auch kommen die billigeren Rückstände von der Salpeterrefination zweckmäßig zur Verwendung), 30 bis 35 kg Holzkohlenklein und 100 bis 150 kg Schlacken von der vorigen Charge, zum größten Theil Kochsalz.

Beim Chargiren werden zuerst die Zuschläge durch die Oeffnung im Gewölbe oder durch das Arbeitsthor in den Ofen gebracht, innerhalb einer Stunde eingeschmolzen und dann die übrigen Bestandtheile der Bescheidung in der Art hinzugefügt, daß man etwa alle Viertelstunden eine Schaufel voll (circa 20 kg) in den Ofen wirft. Dabei wird fortwährend im Herde gerührt, der Schaum abgezogen, zuletzt das Feuer verstärkt und dann das Metall nebst Schlacken in den Stechherd abgelassen. Nach dem Erstarren hebt man beide zusammen aus dem Stechherd, entfernt die Schlacken und zerschlägt das Antimon behufs der Refination in Stücke. Bei 4- bis 6 stündiger Schmelzdauer verbraucht man 250 bis 300 kg Braum- und Steinkohlen und erhält statt 50 Proc. nur 42 bis 43 Proc. des ursprünglichen Gewichtes der Erze an Metall, so daß der Verlust etwa 15 Proc. beträgt, was bei der großen Flüchtigkeit des Antimons verhältnißmäßig wenig ist. Ein Theil des verflüchtigten Antimons wird aus dem Rauch wiedergewonnen.

Die chemischen Vorgänge bei diesem Proceße sind nachstehende: Dryde und Drysulfuret werden durch die Kohle und Soda reducirt, welche letztere, wie die übrigen alkalischen Flußmittel, zur Verschlackung der Gangarten beiträgt und als Decke das reducirt Antimon vor Drydation und Verflüchtigung schützt. Die fremden Metallorthe werden durch das Kochsalz und das in Schwefelnatrium übergeführte Glaubersalz in Chloride und Schwefelungen verwandelt und als solche größtentheils in die Schlacke übergeführt. Das Kochsalz greift, wohl wegen Bildung von flüchtigem Chloraluminium, die Ofenwände und die aus feuerfesten Steinen bestehende Ofensohle so stark an, daß nur dreiwöchige Campagnen möglich sind. Man hat dasselbe mit Vortheil durch die billigeren Rückstände der Salpeterrefinieren ersetzt, welche aus Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium und verschiedenen salpetersauren Salzen bestehen. Eisenhaltige Zuschläge werden vermieden, weil dabei ein eisenreiches Antimon entsteht. Das Antimonoxyd ist

ein energisches Flußmittel und zerfrißt bald den feuerbeständigsten Thon.

In Canada ¹⁾ geschieht Schmelzen und Raffiniren in einer Operation. Die Erze werden in Posten von 300 kg während 24 Stunden im Fortschauflungssofen geröstet, in Chargen von 250 kg Röstgut, 50 kg Glaubersalz und 37,5 kg harten Holzkohlen im Flammofen mit Thonherd geschmolzen, nach dem Abziehen der Schlacke Raffinirschlacke (schwefelsaures Natrium und Holzkohle) aufgestreut, nach dünnem Fluß Metall und Schlacke in eiserne Formen geschöpft und die Schlacke mit Eisen im Flammofen oder mit Eisenerz in niedrigen Schachtöfen verschmolzen. Man erhält ein besseres Metall bei geringerem Verluste, als beim Tiegelschmelzen, wobei 12 bis 15 Proc. Metall verloren gehen.

2. Schachtosenbetrieb. a) Derselbe ist zuerst von Bonnard für ärmere Algierische Erze in Südfrankreich (Bouc, Septèmes) eingeführt.

Erze mit einem mittleren Gehalt von 30 bis 40 Proc. werden feingepocht in einem Flammofen abgeröstet ²⁾, dessen Herd 4 m Breite und 4,5 m Länge hat, an der Feuerbrücke 1 m und am Fuchs 0,4 m hoch ist. Man röstet in 6 Stunden 1000 kg Erz mit 200 kg Kohlen ab und erhält etwa 12 Proc. Verlust des Erzes an Gewicht, dabei 2 Proc. Antimon. Von dem Röstgut werden in 24 Stunden 2000 bis 2500 kg mit 1000 bis 1250 kg Koks in einem dreiförmigen Schachtöfen verschmolzen, welcher von den Formen bis zur Sicht 3,3 m hoch, 0,8 bis 0,9 m tief, 0,6 m breit und nach Art eines Spurofens mit verdecktem Auge zugemacht ist. Man erhält ein unreines Metall mit 92 bis 95 Proc. Antimon, welches noch einer Refination bedarf.

b) Zu Bányá ³⁾ bei Schlaining in Ungarn werden Erze mit bis 60 Proc. Antimon in einem einsöhligen, fünfstübrigen Fortschauflungssofen mit 8 m langem und 2 m breitem Herd, bei Braunkohlenfeuerung auf Treppenrost, geröstet; eine Post beträgt 200 kg und es erfolgen in 24 Stunden 1200 kg geröstete Schliege. Die schon bei Rothgluth flutende Masse wird beim Fortschaufler wieder trocken und in Pulverform ausgezogen. Saigerrückstände werden mit Holz in Stadeln binnen 5 bis 6 Wochen geröstet.

Die Zusammensetzung der zwei zur Verwendung kommenden Bescheidungen ist in Metercentnern (100 kg = *q*) folgende:

	I.	II.
Geröstete Erzschliege	5,5	6
Saigerrückstände	7,5	6
Mit 10 Proc. Kalk eingebundene Schliege	2,0	—
7	Flugstaub	1,0
Rohe Erzschliege "	—	1
Drydische Erze	—	1
Rohe Saigerrückstände	—	1
Kalkstein	6	8
Schlacke der eigenen Arbeit	4	4
Raffinirschlacke	—	2
Rohantimon III.	—	1

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1874, S. 237.

2) Beseitigung der schwefligen Säure und Gewinnung des verflüchtigten Antimonoxydes, in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 623 (Hudson).

3) Chemif. Ztg. 1885, Nr. 101; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 424; 1886, S. 102; 1887, S. 22 (Walling).

Man setzt abwechselnd je zwei Mällierungen Nr. I und II; nach acht- bis zehntägigem Dfengange können sämtliche Erzschliege uneingebunden aufgegeben werden. Der Schmelzofen ist ein über dem Tiegel zugestellter 6 m hoher Rundschaftofen mit fünf Wasserformen und drei Abfichten, der oberste für Schlacken, ein vom Tiegeltiefsten nach außen etwas ansteigender für das Metall und ein desgleichen horizontaler Rothstich zum Ablassen der Schmelzmassen beim Betriebe und beim Ausblasen. Weite an der Gicht 1,4 m, im Formniveau 1 m; von einem Krigar'schen Schraubengebläse pro Minute gelieferter Wind 15 cbm von 30 cm Wasserpressung, Durchsatzquantum in 24 Stunden 192 g, Abführung der Gichtgase durch ein Rohr unterhalb der Gicht, Dauer der Schmelzcampagnen bis drei Wochen; Scheidung des erfolgenden Rohantimons in drei Sorten, 82,5 Proc. Nr. I mit 90,02 Sb, 6,23 Fe und 2,85 S; 9 Proc. Nr. II mit resp. 73,80, 16,66 und 8,42; 8,5 Proc. Nr. III mit resp. 65,04, 23,80 und 10,46; Raffination der beiden ersteren Sorten im Flammofen, der letzteren zum Erzschnmelzen. Schlacken von den Mällierungen I und II mit resp. 46,9 und 45,5 SiO₂, 34,6 und 31,4 CaO, 15,1 und 19,9 FeO, 0,5 und 0,9 Sb. — Im Jahre 1884 wurden in Oesterreich-Ungarn producirt 3056 Meter-Ztr. Antimonerze und 1685,90 Meter-Ztr. Antimon.

e) Zu Dakland¹⁾ (San Francisco) werden oxydische Erze in Schachtöfen unter Zuschlag von Schlacken mit Gaskoks auf Rohantimon verschmolzen, welches nach der Raffination Metall mit 1,008 As, 0,021 Cu, 0,410 Pb, 0,013 Ni und Co, 0,064 S giebt.

d) Saigerrückstände (S. 1060) verarbeitet Hering mit 150 Proc. Puddelschlacken, 40 Proc. Kalkstein und 5 Proc. Gips oder Glaubersalz in einem dreiförmigen Rundschaftofen von 6 m Höhe und 1 m Gestellweite bei 15 cbm Wind pro Minute von 20 cm Wasserpressung. Durchsatzquantum in 24 Stunden 7000 kg Rückstände mit 14 Proc. Koksauwand.

3. Tiegelschnmelzen. Auf Enthoven's Lead Works (Rotherhithe, London)²⁾ werden Antimonerze von Borneo (Grauspießglanz, weniger Antimonoxyd) in Stücken von halber Eigröße in Quantitäten von 20 kg in einen schwach rothglühenden Tiegel (aus einem Gemenge von feuerfestem Thon, Graphit und alten Tiegelscherben hergestellt) und darauf Schlacke vom Reinschnmelzen des Regulus gethan, welche wegen ihres Alkaligehalts die Verflüchtung der Erden im Erze begünstigt. Zu oberst kommen, bei einem Gehalte des Erzes von 50 bis 55 Proc. Antimon, etwa 10 kg altes Bruch-eisen. Nachdem allmählig während 1½ bis 2 Stunden Alles in Fluß gekommen, entleert man den Inhalt des Tiegels in eine conische Eisenform und besetzt denselben wieder mit einer neuen Charge. Ein Mann schmilzt in 12 Stunden 500 bis 550 kg Erz.

Der durch Hammerschläge vom Schwefeleisen entfernte rohe Antimonkönig wird zerschlagen, die eisenhaltigeren Stücke von den eisenärmeren separirt und dieselben dann in passendem Verhältniß in Quantitäten von 35 bis

40 kg mit Kochsalz während 1 bis 1½ Stunden fein geschmolzen, wobei sich eine schwefeleisenhaltige Schlacke bildet. Man gießt die Masse wieder in kugelförmige eiserne Formen, trennt Schlacke und Regulus, zerschlägt letzteren in Stücke, um zum Raffiniren ein passendes Gemenge zu erhalten, und schmilzt zu diesem Zwecke 30 bis 30,5 kg in einem rothglühenden Tiegel mit 0,5 bis 1 kg Potasche und 5 kg eigener Schlacke um. Nachdem der Tiegelinhalt umgerührt, gießt man, wenn die Schlacke glänzend und von tief schwarzer Farbe ist, das Metall in Formen, wobei dasselbe, damit sich auf der Oberfläche des Kuchens die sternförmigen Krystallisationen bilden, von Schlacke bedeckt sein muß und nicht erschüttert werden darf. Ein Arbeiter kann in 12 Stunden 750 bis 800 kg Metall raffiniren.

Auf Casparizehe bei Lentrop (Arnsberg) werden die arsenfreien Erze mit etwas Bleiglanz, wenig Zinkblende und Schwefelkies nach dem Grade ihrer Reinheit in drei Sorten getheilt und durch drei Prozesse verschmolzen, wobei die Erze je nach ihrer Reinheit einem dieser Prozesse zugeführt werden, worauf der König vom dritten Schnmelzen raffinirt wird. Dem ersten Schnmelzen in Graphittiegeln werden unreinere Erze mit Eisenabfällen von der Fingerrhutfabrikation und Drahtzieherei, Schlacken vom zweiten Proceß und von der Raffination unterworfen, der erfolgende König mit reineren Erzen und mit Schlacken der dritten Veretzung der zweiten Schnmelzung übergeben, der daraus hervorgehende König zum dritten Male mit den besten Erzen geschmolzen, und der dritte König durch Umschnmelzen mit Potasche raffinirt, wobei ein Handelskönig von silberweißer Farbe, starkem Metallglanz, großblättriger Textur und Stern erfolgt.

Im Jahre 1885 wurden im Regierungsbezirk Arnsberg erzeugt: 3,500 Tonnen Antimonerze zu 960 Mk., und 250 kg Antimon zu 260 Mk.

Im Liptauer Comitatz wird Antimonium crudum in zwei Flammöfen und Antimonregulus in Graphittiegeln bei einem jährlichen Verbrauch von 80 bis 1200 Meter-Ztr. Antimonerz, 400 bis 600 Meter-Ztr. altem Eisen, 120 bis 180 cbm Brennholz und 300 bis 600 Stück Graphittiegeln dargestellt. Die Erze kommen theils aus den Magurkaer, theils aus den Liptauer Werken von Privatbesitzern.

C. Raffination des Regulus antimonii. Bei nicht reinen Erzen kann das nach einer der vorstehenden Methoden erhaltene Antimon mehr oder weniger beträchtliche Mengen Eisen und Schwefel, häufig auch Arsen, Blei und Kupfer enthalten, welche bei der weiteren Verwendung des Antimons für technische Zwecke schädlich influiren. Das Raffiniren kann in Tiegeln oder Flammöfen geschehen. Das in Tiegeln dargestellte englische Antimon erscheint klein-körnig bis mittelkörnig krystallinisch, zum Beweise dafür, daß dasselbe in kleinen Mengen dargestellt ist, während das im Flammofen in größeren Chargen dargestellte Metall ein groß- und grobkörnig-krystallinisches Gefüge zeigt. Die Raffination des Rohantimons beruht darauf, daß man die fremden Metalle entweder oxydirt (Schnmelzen mit Antimonoxyd, Salpeter, Natron, Braunstein), oder durch Schnmelzen mit Schwefelmetallen (Schwefel-

¹⁾ Engin. and Min. Journ. 1882, p. 12.

²⁾ Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, S. 328.

antimon, Schwefeleisen, Glaubersalz und Kohle) und Alkalien in eine Sulfosalze (z. B. von Arsen, Antimon, Kupfer etc.) enthaltende Schlacke überführt, oder durch Chlorverbindungen (Kochsalz, Chlormagnesium, Carnallit) flüchtige Chloride bildet. Als Zeichen der Reinheit des Königs sieht man die Bildung farrenkrautähnlicher Zeichnungen (Antimonstern) auf der Oberfläche an, welche entsteht, wenn das Metall unter Schlacke (Sternschlacke) erstarrt und Erschütterungen desselben vermieden werden. Namentlich verhindert ein Bleigehalt, der auch durch obige Mittel nicht entfernt wird, die Sternbildung (Regulus antimonii stellatus). Das Rohantimon ist, frisch dargestellt, dem raffinierten Metall nicht unähnlich, ist auf den Spaltungsflächen stark spiegelnd und beinahe zinnweiß glänzend, wird aber nach einigen Tagen unansehnlich, indem es um so früher grau anläuft, je unreiner es ist. Die Eigenschaft des Anlaufens beeinflusst bedeutend ein Eisengehalt.

Antimonregulus aus den Hütten von Dinec und Sohn zu Liptau in Ungarn (a. und b.), von verschiedenen Orten (c. bis e. nach Himly), von der Werft in Wilhelmshaven bezogen, und aus Californien (f. g. h) enthält:

	a.	b.	c.	d.
Antimon	93,94	98,27	98,98	98,81
Kupfer	3,60	0,54	0,01	0,02
Eisen	1,06	0,63	0,35	0,34
Kobalt		—	—	—
Wismuth	—	0,36	—	—
Blei	0,73	Epr.	0,34	0,34
Arsen	0,67	Epr.	0,09	0,36
Verlust		—	—	—
Schwefel	—	—	0,23	0,12

	e.	f.	g.	h.
Antimon	98,87	98,34	97,58	99,081
Kupfer	0,02	0,021	0,066	0,052
Eisen	0,16	0,144	0,027	0,039
Kobalt	—	0,013	0,033	Epr.
Wismuth	—	—	—	—
Blei	0,73	0,410	0,440	0,538
Arsen	0,09	1,008	1,705	0,036
Verlust	—	—	—	—
Schwefel	0,11	0,064	0,149	0,254

Das Rohantimon aus Flammöfen enthält oft 94,5 bis 84 Antimon, 3 bis 10 Eisen, 2 bis 5 Schwefel, $\frac{1}{4}$ bis 1 Arsen; das aus oxydischen Erzen aus Schachtöfen: 97,2 bis 95 Antimon, 2,5 bis 4 Eisen, 0,2 bis 0,75 Schwefel und 0,1 bis 0,25 Arsen.

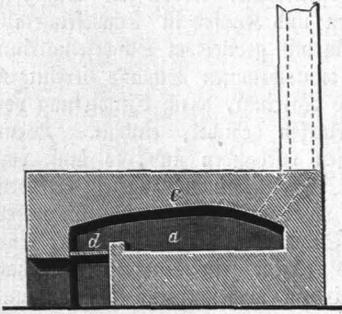
1. Tiegelraffination. Zur Entfernung des Arsens, von welchem Spuren dem Antimon am hartnäckigsten anhaften und wovon die kleinste Menge bei Verwendung des Antimons in der Heilkunde schädlich sein kann, empfiehlt Wöhler, 4 Th. gepulvertes Antimon mit 5 Th. Kalisalpeter und 2 Th. Soda zusammenzuschmelzen und noch heiß im breiten Zustande in Wasser mehrmals auszukochen, wobei arsensaures und schwefelsaures Alkali ausgezogen wird, dagegen antimonsaures Natrium im Rückstande bleibt. Letzteres wird ausgewässert, getrocknet und mit der Hälfte Weinstein reducirt. Nach dieser Methode läßt sich ein Gehalt an Eisen, Kupfer und Blei nicht ansziehen. — Meyer hat dieses Verfahren dahin modificirt, daß er 1 gepulvertes Antimon mit $1\frac{1}{4}$ rohem Chilisalpeter und $\frac{1}{2}$ Soda zum schwachen Glühen erhitzt und dann wie

vorhin verfährt. Es erfolgt ein von Kalium und Natrium freier Regulus, welcher beim Erhitzen vor dem Löthrohr keinen Knoblauchgeruch erkennen läßt. — Die Methode von Liebig und Benck gestattet die Darstellung eines von Eisen, Kupfer, Arsen und Schwefel freien Metalls, dagegen läßt sich Blei nach derselben nicht abcheiden. 16 Th. des unreinen Metalls werden mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Soda eine Stunde lang geschmolzen, wobei das Schwefelantimon Eisen, Arsen und Kupfer in Schwefelmetalle verwandelt, welche sich mit gebildetem Schwefelnatrium zu einer gewöhnlich dunkelbraunen Schlacke vereinigen, die auch arsenigsaures Natrium, durch Einwirkung von Natron auf Schwefelarsen gebildet, enthält. Wenn größere Mengen Eisen vorhanden sind, so muß verhältnißmäßig mehr Schwefelantimon zugefügt werden, z. B. wohl auf je 8 Th. des Metalls 2 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Soda. Auf die vollständige Entfernung des Arsens scheint ein Schwefeleisengehalt günstig zu wirken, indem wahrscheinlich die Bildung einer dem Arsenkies ähnlichen Verbindung die Ursache der Trennung des Arsens vom Antimon ist. Man schlägt deshalb bei Abwesenheit von Eisen wohl 2 Proc. Schwefeleisen zu. — Blei kann, wie bemerkt, nach dieser Methode nicht abgetrennt werden, weil gebildetes PbO und PbS von dem Antimon wieder in metallischen Zustand übergeführt werden. Durch eine einmalige Schmelzung läßt sich der Arsengehalt gewöhnlich nicht völlig entfernen, man unterwirft deshalb den von der Schlacke getrennten Regulus einer zweiten einstündigen Schmelzung mit $1\frac{1}{2}$ Th. und das dritte Mal mit 1 Th. kohlen-saurem Natrium.

Nach Schiel wendet man beim dritten Schmelzen zweckmäßig die Modification an, daß man 16 Th. Regulus mit etwa $1\frac{1}{2}$ Th. Soda schmilzt und während des etwa $1\frac{1}{2}$ stündigen Schmelzens wiederholt ein Stückchen Salpeter zusetzt, während man mit einem idenen Stabe umrührt. Dabei bilden sich antimon- und arsensaures Natrium, welches erstere, mit metallischem Arsen in Berührung, metallisches Antimon und arsensaures Natrium giebt. — Berzelius entfernt die Unreinigkeiten durch Schmelzen von 2 Th. Metall mit 1 Th. Antimonoxyd, wobei diese oxydirt und verschlackt werden. — Muspratt zieht vor, etwa 4 Th. Antimon mit 1 Th. Braunkstein zu schmelzen und den so erhaltenen König mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Potasche einer zweiten Schmelzung zu unterwerfen. — Wagner schmilzt mit Chlormagnesium. — Zu Septèmes ist das Antimon (S. 1070) im Großen durch Umschmelzen in feuerfesten Tiegeln gereinigt, indem jeder Tiegel einen Einsatz von 22 kg Metall und 6 bis 8 kg schwefelsaurem und kohlen-saurem Natrium, vermischt mit etwas Kochsalz und sehr reinem oxydirtem Antimonerz (S. 1048), erhält. 20 solcher Tiegel, welche vor dem Beginn der Arbeit aus einem Vorwärmofen genommen werden, stellt man auf die Sohle des Raffinierofens (Fig. 196 u. 197 a. f. S.). Der tonnenförmige Herd a desselben ist vorn und hinten 1,2 m, in der Mitte 1,5 breit und 2,1 m lang; er liegt 0,15 m unter der 0,25 m breiten und 1,05 m langen Feuerbrücke b, und mitten 0,5 m, hinten 0,25 m und an der Feuerbrücke 0,3 m unter dem

Gewölbe *c*. Breite der Arbeitsöffnung 0,5 m. Der Kof *d* ist 1,5 m lang, 0,5 m breit und liegt 0,4 m unter dem Gewölbe. Man erhält die Tiegel etwa 6 Stunden in schwacher Rothgluth und verbraucht 200 bis 250 kg Braum- und Steinfohle. Das Antimon wird in Formen zu 10 bis 12 kg schweren Broten gegossen und nach dem Erkalten von der darüber befindlichen Schlacke befreit, welche die Bildung der farrenkrautähnlichen Zeichnungen auf der Oberfläche des Antimons zu begünstigen scheint.

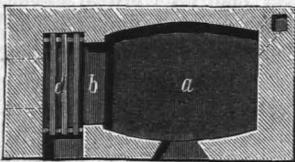
Fig. 196.



zen der durch die Amalgamation entzülberten Fahlerzspeise mit Kiesen erfolgte Product mit 5 bis 8 Proc. Soda umschmilzt. Soll der Kupfergehalt entfernt werden, so schmilzt man mit Schwefelantimon, Glaubersalz und Kohle und so viel Eisenfeile, daß meistens ein dem Kupfer gleiches Gewicht vorhanden ist und der Schwefelgehalt im Verhältniß zu Kupfer und Eisen steht.

Man schmilzt bleihaltiges Schwefelantimon mit 4 Proc. Eisen, wobei sich zuerst vor dem Antimon das Blei abscheidet, dann den bleifreien Regulus mit mehr

Fig. 197.



Fahlerzrohantimon wird zur Stephanshütte in Ungarn dadurch erhalten, daß man das beim Verschmel-

zen der durch die Amalgamation entzülberten Fahlerzspeise mit Kiesen erfolgte Product mit 5 bis 8 Proc. Soda umschmilzt. Soll der Kupfergehalt entfernt werden, so schmilzt man mit Schwefelantimon, Glaubersalz und Kohle und so viel Eisenfeile, daß meistens ein dem Kupfer gleiches Gewicht vorhanden ist und der Schwefelgehalt im Verhältniß zu Kupfer und Eisen steht.

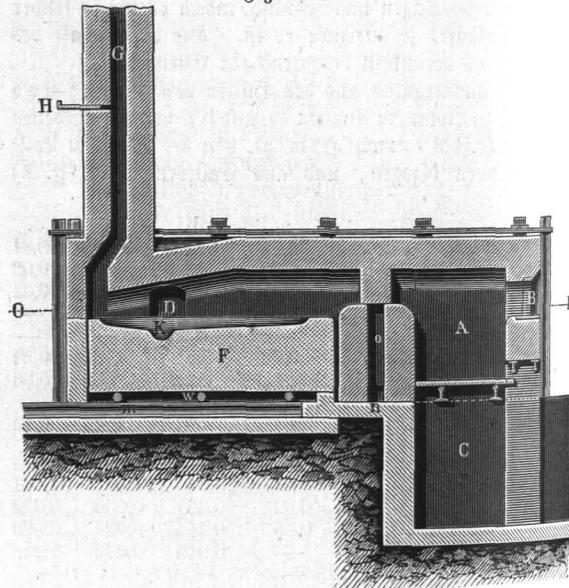
Man schmilzt bleihaltiges Schwefelantimon mit 4 Proc. Eisen, wobei sich zuerst vor dem Antimon das Blei abscheidet, dann den bleifreien Regulus mit mehr Eisen. Auch durch Schmelzen von bleihaltigem Antimon mit bis der gleichen Menge Schwefelantimon ist das Blei zu entfernen. Auf nassem Wege läßt sich das Antimon

durch Behandeln mit Salpetersäure reinigen, wobei lösliches salpetersaures Blei und unlösliches antimon-saures Antimon entsteht. Ersteres wird durch Auswaschen extrahirt, letzteres dann reducirt. Enthielt das Antimon Schwefel, so bildet sich auch schwefelsaures Blei, welches im Rückstande bleibt; auch wirkt die Entstehung von antimon-saurem Blei der Reinigung des Antimons entgegen.

Chemisch reines Antimon erhält man durch Glühen von 10 Th. reinem Antimonoxyd mit 8 Th. kohlen-saurem Natrium und 2 Th. Kohle, sowie nach Artus durch Reduction von basischem Antimonchlorid (Algarothpulver), welches von Chlorblei frei ist. Ersteres wird dadurch erzeugt, daß man 1 Th. feingepulvertes Antimonium crudum mit 2 Th. Kochsalz mengt, das Gemenge 6 bis 8 Stunden lang in einer geräumigen Retorte mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 3 Th. Wasser digerirt und das Ganze dann eine Stunde zum Sieden erhitzt, worauf alles Antimon gelöst ist. Hierauf wird die Lösung mit ihrem gleichen Volum rectificirtem Weingeist verdünnt, oder mit so viel

heißem Wasser vermischt, als sie aufnehmen kann, ohne zerlegt zu werden, d. h. bis die Flüssigkeit schwach milchig wird und das Milchige erst nach einigem Schütteln wieder verschwindet. Dann läßt man das Ganze ruhig stehen, filtrirt und setzt zum Filtrat so lange Wasser, als sich noch ein weißer Niederschlag zeigt. Dieser wird abfiltrirt, einige Male ausgewaschen, durch gelindes Pressen des Filters möglichst schnell entwässert und getrocknet. Man erhitzt alsdann ein Gemisch von 20 Th. Algarothpulver mit 5 Th. wasserfreiem kohlen-saurem Natrium, 5 Th. wasserfreiem Kochsalz und 2½ Th. Kohlenpulver in einem bedeckten heftigen Tiegel bis zum allmäligen Glühen, trägt wiederholt neue Mischung nach, gießt diese Masse, sobald feurriger Fluß eingetreten, in einem

Fig. 198 a.



eisernen Mörser aus, entschlackt nach dem Erkalten den natriumhaltigen König, pulvert und schmilzt denselben mit 1/10 Algarothpulver (oder Antimon-säure oder antimon-saurem Kalium) unter einer Kochsalzdecke und gießt aus. Die erfolgende Schlacke kann bei einer neuen Schmelzung statt Kochsalz benutzt werden. Ausbringen 61½ Proc. — Capitaine erhitzt Brechweinstein (weinsaures Antimon-Kalium) bis zur Verkohlung und fügt zur Verbrennung des überschüssigen Kohlenstoffs Salpeter hinzu. Durch Umschmelzen des Regulus mit Antimon-säure läßt sich ein Kaliumgehalt entfernen. — Bongart¹⁾ löst sechs- bis achtmal durch fractionirte Destillation gereinigtes Chlorantimon in Schwefelammonium, scheidet im Platintiegel nach der Methode von Classen und Reis elektrolytisch metallisches Antimon ab, wäscht dasselbe mit Wasser und Alkohol, schmilzt zur Entfernung eines Schwefelgehaltes mit Soda, behandelt den Regulus mit verdünnter Salzsäure, reibt denselben mit Seesand ab und trocknet ihn.

2. Flammofenraffination²⁾. Der Hering'sche Flammofen (Fig 198 a und b) hat einen mulden-

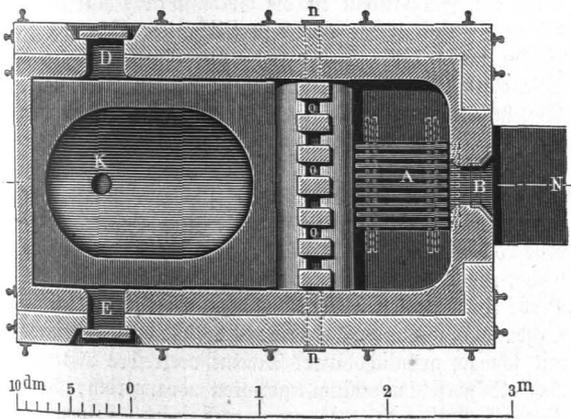
¹⁾ Jähr. f. analyt. Chem. 1884, S. 295.

²⁾ Helmhacker, in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1884, S. 145, 172, 191, 394.

förmigen ovalen, nach dem Fuchse zu geneigten Herd mit Sumpf *K*, auf welchen die Flamme vom Roß *A* aus durch Canäle tritt, während die Verbrennungsluft durch die geschlitzte Feuerbrücke *o* zugeführt wird. *E* Thür zum Eintragen des Kohregulus und zum Ausschöpfen des Raffinates. *D* Thür zum Ausziehen der Schlacke. *B* Schüröffnung. Der Ofen ist mit Flugstaubkammern versehen. Besondere Schwierigkeiten macht die Herstellung des Herdes und wird dieser entweder aus Chamotte oder sicherer, aber theurer aus einem auf Walzen *w* und Eisenschienen *m* ruhenden Granitquader *F* hergestellt. *C* Aschenfall. *G* Esse mit Schieber *H*. Je nach der Reinheit des Kohregulus verfährt man bei der Raffination verschieden.

Bei unreinem Rohmetall raffinirt man mit Soda und Antimonglas, bei weniger verunreinigtem Metall nur mit letzterem. Die Soda nimmt den Schwefel auf,

Fig. 198 b.



das Schwefelnatrium verbindet sich mit Schwefelantimon zu Sulfantimoniat und dieses nimmt die Schwefelungen des Arsens, Kupfers und Eisens auf. Durch das Antimonglas sollen dann die letzten Reste des Schwefels und Eisens entfernt werden. Dasselbe besteht aus $n \text{ Sb}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$, welches mit Eisen $\text{Fe}_2\text{S} + n \text{ Sb}_2\text{S}_3$ bildet, und mit geringen Mengen Soda angewandt auch die letzten Reste Schwefel wegnimmt.

a) Behufs des Raffinirens schmilzt man zu Milechau bei Prag 600 bis 700 kg Regulus im Flammofenherd, fügt dann 3 bis 7 Proc. Soda mit Holzkohlenstaub gemengt hinzu und steigert die Hitze zur Rothgluth, wo dann die geschmolzene Soda eine schützende Decke gegen die Antimonverdampfung giebt. Sobald erstere dickflüssig geworden, fügt man Antimonglas in Gestalt von 3 Proc. Antimonium crudum und $1\frac{1}{2}$ Proc. Antimonoxyd oder antimonfaurem Antimon hinzu, dann nach dem Eintritte der Schmelzung noch $4\frac{1}{2}$ Proc. Potasche oder kohlenfaures Kalium-Natrium. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde schöpft man das Metall mit einem eisernen Löffel in eiserne Formen derart aus, daß nebst dem Metall noch eine etwa 1 bis 3 cm dicke schützende Antimonglasdecke mit eingefüllt wird, wo sich dann, wenn das Metall kein oder nur unbedeutende Spuren Eisen enthält, nach dem Erstarren ein oder mehrere Sterne zeigen. Der Stern dient, wie oben (S. 1073) bemerkt, als Zeichen der Rein-

heit, da nur eisenfreies Metall mit demselben erstarrt. Die Abwesenheit des Sternes deutet indeß nicht immer auf die Unreinheit des Metalles, da das reinste Metall keinen giebt, wenn es beim Gießen von Antimonglas nicht völlig bedeckt war, oder die Erstarrung der Decke vor dem Festwerden des Metalles erfolgte. Entsteht beim richtigen Ausgießen kein oder ein nur undeutlicher Stern, so ist der Regulus noch unrein und muß nochmals mit Soda behandelt werden. Das Antimonglas läßt sich von dem Metall durch leichte Hammerschläge loslösen.

Der reine Regulus antimonii stellatus hat bei kleineren Gußstücken einen regelmäßigen Stern, bei größeren oft viele sich gegenseitig hemmende, ist zinnweiß, glänzend, läuft an der Luft nicht an, zerfällt leicht durch Schlag und zeigt dann große spiegelnde Spaltungsflächen nach einem dem Würfel ähnlichen Rhomboeder. Unter geschmolzenem kohlenfaurem Kalium-Natrium zeigt das Metall keinen Stern. Der Verlust an Flugstaub und durch Verschlackung beträgt an 20 bis 30 Proc. beim Raffiniren; in 24 Stunden lassen sich zwei bis drei Chargen von 600 bis 700 kg Regulus mit 6 Meter-Ctr. Steinkohlen raffiniren.

b) Zu Bánya in Ungarn (S. 1070) dient zum Raffiniren ein mit Braunkohlen auf Planrost befeuerter Flammofen von 4 m Länge und 2,5 m Breite, mit eiserner Herdschale, welche 70 cm stark mit einem Gemenge von feuerfestem Thon und Chamotte aufgestampft ist. Bei seitlicher Arbeitsthür liegt die Schöpftür an der Vorderseite und die Feuergase ziehen unter einer vor dem Ofen liegenden Eisenplatte mit aufgestellten muldenförmigen eisernen Gußformen hindurch. Man setzt eine Charge von 450 kg Rohantimon I in Stücken und 50 kg Rohantimon II gepulvert unter Zusatz von 42 kg Glaubersalz, 5 kg Holzkohlenpulver und 150 kg rohem Erzschlieg ein und raffinirt 10 Stunden; die Sternschlacke enthält 3,39 kg Potasche, 2,61 kg Soda und 12 kg alte Sternschlacke, 1 kg rohes und 6 kg geröstetes Antimonium crudum. Der Regulus stellatus enthält 0,330 As, 0,052 Fe, 0,006 Ag, Spuren Au und 0,720 S.

c) In Oberungarn¹⁾ wird Antimonium crudum in Quantitäten von 150 kg in einem Muffelofen todtgeröstet, wobei man 82 Proc. Röstgut erhält. 250 kg davon beschickt man mit 10 Proc. Kohlenklein und 3 bis 6 Proc. Glaubersalz, schmilzt während 20 Stunden langsam im französischen Antimonschmelzofen (Fig. 187, S. 1058) ein, zieht die Schlacke vom Metallbade ab und bringt auf dieses die Sternschlacke, 10 bis 12,5 kg eines Gemenges von 50 Proc. todtgeröstetem Antimonium crudum, 30 Proc. rohem Antimonium crudum, 20 Proc. Potasche und 2 Proc. Kohlenpulver. Ist die Sternschlacke eingeschmolzen, so schöpft man den Inhalt des Ofens so in Formen, daß auf jeden Regulus im Eingusse höchstens 6,5 mm hoch Schlacke kommt. Beim Erkalten desselben springt die Schlacke ab, und betragen die Verunreinigungen nicht über 4 Proc., so zeigt die Metalloberfläche einen schönen Stern. Tritt dieser nicht deutlich hervor, so wird der zerschlagene Regulus nochmals mit etwas

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1862, S. 408.

Schwefelantimon eingeschmolzen, längere Zeit im Fluß erhalten, entschlackt, mit Sternschlacke versehen und in vorhiniger Weise in Eingüsse geschöpft.

Metallisches Antimon. Eigenschaften. Das Antimon besitzt bei starkem Glanze eine zinnweiße Farbe mit Stich ins Bläuliche, ist hart, sehr spröde, leicht zu pulvern und zeigt eine blättrig-krySTALLINISCHE Textur, so daß auf dem gespaltenen Bruche ein sehr deutlicher Blätterdurchgang wahrzunehmen ist, welcher als Grundform das Rhomboeder erkennen läßt. Künstlich dargestellte Krystalle¹⁾ zeigen gewöhnlich nur das Haupt-rhomboeder, die natürlichen dagegen neben dem Haupt-rhomboeder oft das zweite stumpfere und die Endfläche; auch sind letztere zu Vierlingen und Sechslingen gruppirt. Die Krystalle zeigen zweierlei Blätterdurchgänge, die einen parallel den Flächen des Rhomboeders, die anderen als Abstumpfungen der Seitenkanten auftretend, einem stumpferen Rhomboeder angehörig; bei langsamem Erkalten ist der Bruch ausgezeichnet grobblättrig-krySTALLINISCH, nach raschem Erkalten körnig-blättrig. Je reiner das Antimon, desto feinkörniger erscheint es. Läßt man reines geschmolzenes Antimon in größeren Massen in einem Tiegel erstarren, so nimmt die Oberfläche ein schönes sternförmiges Ansehen an, indem viele, in der Größe stetig abnehmende Rhomboeder sich in paralleler Stellung mit ihren Enden an einander gruppieren. Jedes derselben ist mit Schalen von Rhomboedern bedeckt, welche bei den oberen in der Mitte der Flächen nicht mehr zusammenhängen und nach den Seitenecken zu immer kleiner werden. Die Bildung der farnkraut-ähnlichen Zeichnungen auf der Oberfläche des Antimons (*Regulus antimonii stellatus*) sieht man, wie S. 1073 bemerkt, als Zeichen der Reinheit an. In Folge dieser krySTALLINISCHEN Eigenschaft betrachteten die Alchemisten jenes geheimnißvolle Leuchten beim Erhitzen als eine Erscheinung, welche sie auf ihren verborgenen Wegen zur Entdeckung eines Universalheilmittels oder des Steins der Weisen führen mußte. Nach Pohl sind Antimon und Wismuth nicht nur im isolirten Zustande, sondern auch in analogen Verbindungen isomorph. Specifisches Gewicht nach Dexter bei 17 bis 21° C. = 6,707 bis 6,718, nach Schröder 6,697, durchschnittlich 6,715; spezifische Wärme²⁾ nach Regnault 0,05077; Wärmeleitungsvermögen (wenn das des Silbers = 100) 21,5 oder 19,2, je nachdem das Antimon in verticalen oder horizontalen Stangen gegossen; elektrisches Leitungsvermögen = 4,29 bei 18,7° C., wenn das des Silbers = 100 bei 0° C.; cubische Ausdehnung für 1° C. = 0,000033 nach Kopp.

Das Antimon ist härter als Kupfer, giebt aber beim Anschlagen weniger Klang, dehnt sich bis zum Siedepunkt des Wassers weniger aus als Wismuth und zeigt zum Unterschiede von diesem keine Volumvergrößerung beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand.

Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt,

bleibt das Antimon blank, bei geringer Verunreinigung mit Alkalimetallen und bei größerem Eisengehalt wird dasselbe matt, läuft auch wohl gelblich oder röthlich an, zerfällt auch wohl und entwickelt durch Drydation des Alkalimetalles unter Wasser Wasserstoffgas, während dasselbe sonst nicht von Wasser, selbst nicht bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, verändert wird. Wasserdampf wird davon in Glühhitze unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von antimioniger Säure zerlegt; schmilzt bei 430°, nach Pictet bei 440° und nach Cazin bei 450° C.; verflüchtigt sich bei Luftabschluss in der Weißglühhitze (nach Carnelly bei 1090 bis 1450° C.; nach Demarcay im Vacuum bei 292° C.) und läßt sich bei letzterer in einem Wasserstoffströme destilliren. An der Luft glühend geschmolzen, entzündet sich das Antimon und verbrennt zu Dryd, welches sich als weißer geruchloser Rauch unter Verbreitung eines intensiven Lichtes verflüchtigt. Unter einer geschmolzenen Decke von Flußmitteln ist die Verdampfung nur unbedeutend. Auf Kohle vor dem Löthrohr geschmolzenes Antimon aus 1 bis 2 dm Höhe auf einen Tisch, eine Eisenplatte zc. ausgegossen, zertheilt sich in viele kleine Kugeln, welche mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen und auf ihrem durchlaufenen Wege einen punktirten Streifen hinterlassen. Auf Papier ausgegossen, bilden sich aus einander laufende Kugeln, schwarze Punkte und sich durchkreuzende Linien von verkohltem Papier. Vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, schmilzt das Antimon leicht, raucht stark, giebt in einiger Entfernung von der Probe einen starken weißen Beschlag, welcher sich in der Drydationsflamme ohne Schein, in der Reductionsflamme mit schwach grünlichblauem Scheine verreiben läßt und über Schwefelammonium gehalten orangeroth, über Sodbwasserstoff gelb- bis orangeroth wird. Zuweilen bilden sich dabei spröde Metallkörner, von feinen weißen Krystallnadeln umgeben. Der ähnliche Arsenbeschlag entsteht unter Entwicklung von Knoblauchgeruch, setzt sich weiter von der Probe entfernt ab und verschwindet in der Reductionsflamme mit schwachem hellblauem Schein.

Schmilzt man ein linsen- oder erbsengroßes Stück Antimon vor dem Löthrohr auf Kohle bei solcher Temperatur, daß das Metall roth glüht und stark raucht, so erhält sich dasselbe, auch nach Wegnahme der Flamme, noch ziemlich lange in glühendem Fluße und entwickelt lebhaft einen dicken weißen Rauch von Antimonoxyd, welcher theilweise die Kohle beschlägt, theilweise aber die Kugel mit weißen perlmutterglänzenden Krystallnadeln umkleidet. Durch die theilweise Drydation des Antimons wird so viel Wärme erzeugt, daß der flüssige Theil längere Zeit flüssig bleiben kann. Reines Antimon verflüchtigt sich vollständig.

In der offenen Glasröhre giebt Antimon ein weißes pulverförmiges Sublimat, zum Theil krySTALLINISCH schmelzbar und flüchtig (Antimonoxyd), zum Theil unschmelzbar und nicht flüchtig (Antimonensäure und antimonsaures Antimonoxyd). Das weiße Sublimat löst sich in Weinsteinensäure und in der Lösung erzeugt Schwefelkalium einen orangerothern Niederschlag. Das ähnliche Sublimat von Tellur bildet Tröpfchen und das von Arsen ist deutlich krySTALLINISCH und giebt mit

¹⁾ Laspeyres, Ueber aus Hartblei sich abscheidende Krystalle, in *Ztschr. d. deutsch. geolog. Ges.* 1875, Bd. 27, S. 574.

²⁾ Chem. Ztg. 1886, Repert. Nr. 13 (Pepal).

Schwefelkalium einen gelben Niederschlag. Mit Schwefel oder unterschwefligsaurem Natrium in der geschlossenen Glasröhre erhitzt, giebt Antimon eine schwarzrothe, glänzende, leicht schmelzbare Masse. Mit Borax und Phosphorsalz im Reductionsfeuer behandelt, entstehen aus den mit Antimonoxyd verfesten farblosen Gläsern des Drydationsfeuers trübe und grauliche oder schwarze Gläser, welche später wieder farblos werden. Legt man ein Gipsplättchen auf Kohle, bringt darauf die Probe, befeuchtet sie mit Jodinctur und bläst mit der blauen Flamme, so entsteht ein orangerother Beschlag, desgleichen beim Erhitzen der Probe auf einem Gipsplättchen mit einem zusammengeschmolzenem Gemisch aus 40 Th. Jod und 60 Th. Schwefel¹⁾. Man kann auch die Probe mit Jodsilber und etwas Holzkohle, zum Teig angerührt, in der offenen Glasröhre erhitzen. Ros²⁾ bringt charakteristische Reactionen auf Aluminiumblech hervor, dadurch hergerichtet, daß man ein Stück solchen Bleches von etwa 10 cm Länge, 5 cm Breite und 1 mm Dicke erwärmt, an dem einen Ende in einem Winkel von 80° so umbiegt, daß ein 2 cm breiter Rand entsteht. Nach dem Abfeilen der scharfen Seiten und Ecken reinigt man die Platte mit feuchter Knochenohle und polirt mittelst Waschleder und Putzpulver. Man legt die Probe entweder direct auf den Rand der Platte oder auf eine kleine Kohlenunterlage von 2 mm Dicke und 15 qmm Größe. Die Probe wird auf den schmalen Rand nahe der Biegung gelegt und die Drydationsflamme stechend so darauf gerichtet, daß ihre Spitze 1 bis 2 cm entfernt bleibt, damit sich die Beschläge nicht reduciren. Man beobachtet den etwa erschienenen Beschlag, reinigt die Platte, legt ein Kohlenstückchen darauf, auf dieses die Probe, ohne oder mit Soda, und läßt die Reductionsflamme so darauf einwirken, daß die Spitze des blauen Kegels die Probe berührt. Entsteht ein Beschlag, so untersucht man ihn in der peroxydirenden Flamme, d. h. man läßt die Drydationsflamme in einem Abstände von 3 bis 4 cm auf den Beschlag wirken, hierauf die Reductionsflamme in der Art, daß die Spitze des blauen Kegels sich an der Probe abplattet. Die Beschläge setzen sich auf dem Aluminiumblech dicker ab als auf Kohle, auch sind braune oder schwarze Beschläge sichtbar. Antimon giebt auf der bloßen Platte ohne Kohle einen in der Nähe der Probe gelben, weiter ab weißen, und noch entfernter bläulichweißen Beschlag. Durch die peroxydirende Flamme wird die gelbe Partie dunkler, durch die reducirende sämmtliche Theile schwarz. Nach Bunsen's Verfahren³⁾ (siehe Art. Löthrohr) geprüft, verhalten sich die Antimonverbindungen wie folgt: Flammenfärbung im oberen Reductionsraume der Gasflamme grünlichfahl, ohne Geruch; Reductionsbeschlag an der abgekühlten Porzellanschale schwarz, bald matt, bald spiegelnd; Drydbeschlag weiß, mit Silbernitrat befeuchtet

und mit Ammoniak angeblasen, entsteht ein schwarzer Fleck von antimonisaurem Silberoxydul, welcher mit Ammoniak betropft nicht verschwindet, desgleichen verändert sich der weiße Beschlag nicht mit Zinnchlorür mit oder ohne Natronhydrat; Jodidbeschlag orangeroth, beim Anhauchen verschwindend, beim gelinden Erwärmen wieder erscheinend, mit Ammoniak angeblasen bleibend verschwindend, aber über Salzsäuredampf wieder hervortretend; Sulfidbeschlag orangeroth, mit Schwefelammonium schwer zu verblasen, beim Trockenblasen wieder erscheinend und in Wasser unlöslich; im Kohlenstäbchen mit Soda ein weißes krystallinisches sprödes Metallkorn.

Durch Salzsäure wird Antimon nicht in der Kälte, aber in Kochhitze unter Entwicklung von Wasserstoffgas nur sehr langsam in Chlorid verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure¹⁾ löst in der Wärme Antimon unter Bildung von schwefelsaurem Antimon und Entwicklung von schwefliger Säure auf; aber verdünnte Schwefelsäure, sowie concentrirte kalte wirken nicht. Salpetersäure greift selbst im verdünnten Zustande das Antimon an und verwandelt es in ein weißes Pulver, welches je nach der Stärke und der Menge der Säure, der angewandten Temperatur und der Zeit aus Antimonoxyd (antimoniger Säure), Antimonfäure und antimonisaurem Antimon (antimonisaure antimoniger Säure) bestehen kann. Diese Drydationsstufen sind in der Säure nahezu unlöslich (Trennung des Antimons von anderen Metallen) und die verdünnte abfiltrirte Flüssigkeit ist fast antimonfrei, während eine solche Lösung bei Zinnoxyd ganz zinnfrei ist. Es entsteht vorwiegend Antimonoxyd mit nur wenig Antimonfäure beim Behandeln feingepulverten Antimons mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, die mit gleichen Theilen oder mehr Wasser verdünnt ist; durch stärkeres Erhitzen mit concentrirter Säure kann das Antimon ganz in Antimonfäure verwandelt werden. Die Lösung von salpetersaurem Silber wird durch Antimon zersetzt:



Salpeter und Antimon verpuffen lebhaft, desgleichen letzteres mit chlorisaurem Kalium durch Hitze wie durch Schlag unter Bildung von antimonisaurem Alkali, bei geringerer Menge Salpeter auch von Antimonoxyd. Beim Glühen mit schwefelsaurem Alkali entstehen Schwefelantimon, Schwefelalkalimetall, antimonisaures Salz und Antimonoxyd, sowie auch Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Mangansuperoxyd Sauerstoff an dasselbe abgeben. Mit Schwefel und Phosphor verbindet sich das Antimon in der Wärme direct, mit Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leitet man Chlorgas über erhitztes Antimon, so erhält man flüssiges Antimonsuperchlorid; bei schwachem Zufließen von Chlor kann auch festes Antimonchlorid entstehen. Das beste Lösungsmittel ist Salzsäure (2 bis 3 Volum) unter allmählichem Zusatz von (1 Volum) Salpetersäure, wo dann die Auflösung besonders bei längerem Erhitzen Antimonfäure, bisweilen bei geringer Erhitzung und Anwendung verdünnter Säure auch antimoniger Säure enthält.

¹⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1887, S. 31, 55.

²⁾ W. A. Ross, Pyrologie or Fire Chemistry, London, Spon, 1875. — Ders., alfab. Manual of Blowpipe-Analysis. London, Trübner and Co., 1880. Ders., The Blowpipe in Chemistry, Mineralogy and Geology. London, Crosby, Lockwood and Co., 1884. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1881, S. 459.

³⁾ Bunsen, Flammenreactionen, Heidelberg 1880.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1868, S. 59 (Fittig).

Von dem krystallinischen Antimon in seinen Eigenschaften verschieden ist das amorphe, explosive Antimon¹⁾ (Wasserstoffantimon), welches beim Einleiten eines schwachen elektrischen Stromes in stark saure Chlorantimonlösung erhalten wird. Dasselbe scheidet sich, wenn man als positives Polende ein größeres Stück Antimon und am negativen eine Reihe dünner Kupferdrähte anwendet, auf dem Antimon als silberglänzende wasserstoffreiche Platte ab, welche beim Erschüttern durch Schlag, oder Reiben mit einem harten Körper, oder durch bloßes Ritzen mit einer Nadel unter Entweichen von Wasserstoff zerberstet, explodirt und dabei zuweilen unter Lichterscheinung und fast stets unter Wärmeentwicklung eine weiße Dampfvolke entläßt. Nach Gore und Böttger besteht dieser amorphe explosive Körper von 5,78 spec. Gew. aus einer durch schwache Verwandtschaft zusammengehaltenen Verbindung von Antimon mit saurem salzsaurem Dreifach-Chlorantimon, welche Verwandtschaft durch obige Mittel aufgehoben wird, wobei sich dann Chlorantimon verflüchtigt. Nach Andern hat sich Antimon mit Wasserstoff legirt. Während sich dieses explosive amorphe Product nicht mit Quecksilber vereinigt, so giebt das krystallinische Antimon damit eine teigige Masse.

Nach Lückow²⁾ wird das Antimon durch den elektrischen Strom aus Trichlorid, je nach der Concentration der Lösung, als dunkelbrauner bis hellgrauer und metallglänzender Niederschlag abgeschieden, schwer löslich in Salzsäure, leicht in Salpetersäure nach dem Anfeuchten mit Salzsäure. Aus den Lösungen des Brechweinsteins fällt das Antimon elektrolytisch leicht und vollständig in regulinischer Form. Nach Claassen und Reis³⁾ fällt das Antimon aus salzsaurer Lösung, haftet aber an der Elektrode nicht fest an, wohl aber bei der Fällung aus Sulfosalz.

Das metallische Antimon ist als nicht giftig zu betrachten, weshalb die von einem innerlichen Gebrauche desselben abhängigen üblen Erscheinungen — Erbrechen, sehr reichliche Stuhlentleerungen, starkes Leibschneiden, Angst, Unruhe, Blutergüsse, Krämpfe, Entzündung des Magens und der Eingeweide, Anäugung, Brand und endlich Tod — entweder von einer gebildeten Antimonverbindung (Oxyd und Chlorid) oder einem Arsengehalt des Antimons herrühren. Einen gleichen Ursprung haben die Krankheiten der mit der Schmelzung, namentlich Raffination des Antimons, Hartbleies etc., beschäftigten Arbeiter, welche Antimondämpfe einathmen, nämlich Geschwüre am Oberschenkel, Rücken oder an der Brust oder in der Nase, große Beschwerde des Athmens, Zusammenziehen der Brust, trockener Husten oft mit Blutspucken, Darm Schmerzen, Durchfälle und bei andauernder Einwirkung selbst Tod. Es erfolgte z. B. nach Ranke ein Vergiftungsfall mit tödtlichem Ausgange durch übermäßiges Erbrechen (Hyperemesis) nach zwei Gaben von 0,5 g Brechweinstein bei einem kräftigen Manne.

Die stärksten Dosen Brechweinstein für einen er-

wachsenen Menschen, welche der Arzt beim Verschreiben ohne besondere Bemerkung nicht überschreiten darf, betragen als Einzelgabe 0,2, als Gesamtgabe für einen Tag 0,5 g.

Nach Millon wird Antimon lange in einzelnen Theilen des Thierkörpers (Knochen, Fett) zurückgehalten, besonders in der Leber, welche bei fortgesetzter Aufnahme davon anschwillt.

Gegenmittel sind: Kaffee, Thee, Gerbsäure, Opium, Chinarinde.

Zur Nachweisung eines Antimongehaltes in organischen Substanzen, z. B. Speisen, werden dieselben, wenn flüchtig, durch Abdampfen bei sehr gelinder Wärme auf ein geringeres Volumen gebracht; dann flüßt man in einen mit Trichter versehenen geräumigen Kolben, sowie direct zu fein zerschnittenen festen Substanzen etwa so viel concentrirte Salzsäure hinzu, als die organische Substanz beträgt, verdünnt nöthigenfalls mit Wasser zu einem dünnen Brei, erwärmt gelinde, setzt in Pausen unter Umrühren so lange immer kleine Mengen chloraures Kalium hinzu, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden und kein Chlorgeruch sich mehr zeigt, verdünnt mit Wasser, läßt erkalten, filtrirt von etwaigem Fett ab und weist das Antimon in der Flüssigkeit entweder durch Schwefelwasserstoff oder als Antimonwasserstoff nach.

Ist die organische Substanz nicht zu zerstören, so macht man das Untersuchungsobject mit Salzsäure stark sauer, dampft in gelinder Wärme ein, verjagt mit Weinsäure, extrahirt mit Alkohol, stumpft die Salzsäure mit Ammoniak theilweise ab und fällt das Antimon durch Ueberfälligen mit Schwefelwasserstoff. Bei einer zu befürchtenden Verflüchtigung von Antimonchlorid versieht man den Kolben mit einem etwa 200 cm langen Glasrohr. Bei der Untersuchung nach einer Vergiftung ist zu constatiren, ob nicht ein Antimonpräparat als Medicament angewandt ist. Die Elimination eines solchen kann in 3 Wochen vollendet sein.

Prüfung des Antimons auf Verunreinigungen. Deuten gleich die Farbe des Antimons, die farrkrautähnlichen Zeichnungen auf seiner Oberfläche und eine feinkörnige krystallinische Structur auf einen gewissen Grad der Reinheit, so geben dieselben doch nicht immer ein genügendes Mittel zur Beurtheilung der Qualität, und man muß sich auf die nachstehende Weise von der An- und Abwesenheit von Verunreinigung überzeugen.

a) Arsen. Vieles im Handel vorkommende Antimon enthält $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{20}$ Arsen (das von Montligon und Arnsberg ist arsenfrei), welches theilweise in die Antimonpräparate übergeht. So enthält z. B. zuweilen raffinirtes metallisches Antimon $\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{50}$, Kermes minerale $\frac{1}{600}$ bis $\frac{1}{300}$.

Ist das Arsen in größerer Menge vorhanden, so giebt es sich vor dem Löthrohr am Knoblauchgeruch zu erkennen; bei geringen Mengen behandelt man das Antimon mit Salzsäure, leitet das entwickelte Gas zuerst in eine Lösung von salpetersaurem Blei, wo sich ein Schwefelgehalt durch Schwärzung zu erkennen giebt, dann in eine Auflösung von salpetersaurem Silber, wo das entwickelte Arsenwasserstoffgas einen bläulich-

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1880, S. 334; 1881, S. 279; Ann. d. Chem. 108, 245; 109, 203 (Gore); J. f. prakt. Chem. 73, 484 (Böttger).

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1880, S. 1.

³⁾ Polyt. Journ. 242, 440.

schwarzen Niederschlag von Arsen Silber giebt, welcher dann auf Kohle Knoblauchgeruch entwickelt. — Auch kann man 1 Th. Antimon mit 3 Th. Kalisalpeter in einem glühenden Tiegel zum Verpuffen eintragen und aus der Masse mit lauwarmen Wasser arsensaures Kalium neben etwas antimonsaurem Kalium ausziehen. Salpetersaures Silber erzeugt dann bei Anwesenheit des ersteren einen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silber. Die geringsten Spuren von Arsen lassen sich im Marsh'schen Apparate nachweisen, welcher für das zum Arzneigebrauch bestimmte Antimon anzuwenden ist, während für Zwecke der Technik die Löthrohrprobe ausreicht.

b) Schwefel läßt sich auf die angegebene Weise, einfacher aber dadurch nachweisen, daß das beim Behandeln mit Salzsäure entwickelte Gas Bleipapier schwärzt. Auch kann man das Antimon in Königswasser lösen und in der Lösung mittelst Chlorbaryums Schwefelsäure ausfällen, nachdem mit Wasser soweit verdünnt ist, daß noch keine Fällung stattfindet.

c) Eisen, Blei, Kupfer. Der bei a) nach dem Verpuffen mit Salpeter und dem Auslaugen durch kochendes Wasser bleibende Rückstand enthält neben etwas antimonsaurem Kalium Eisen, Blei und Kupfer. Man behandelt ihn mit Salpetersäure, filtrirt, theilt das Filtrat in drei Theile und weist darin Eisen durch Blutlaugensalz, Blei durch Schwefelsäure und Kupfer durch Ammoniak nach. Zur Erkennung der beiden letzteren kann man auch direct das Antimon mit Salpetersäure behandeln und das Filtrat zu obigen Reactionen mit Schwefelsäure und Ammoniak benutzen. Oder man behandelt nach Hager 2 g Antimonpulver mit 6 ccm 25 proc. Salpetersäure, dampft zur Trockene, kocht mit 5 proc. Salpetersäure auf, filtrirt und weist im Rückstande (Zinnsäure und Antimonoxyd) dadurch Zinn nach, daß man die Hälfte desselben mit 6 ccm 25 proc. Salzsäure erhitzt, filtrirt, zum Filtrat 2 g pulverförmige Weinsäure setzt, dann nach deren Lösung überschüssiges Ammoniak, welches Metazinnsäure fällt. Das Hauptfiltrat wird eingedampft, der Rückstand mit etwa 6 ccm 25 proc. Salzsäure aufgenommen und die Lösung in drei Portionen, A, B und C getheilt; A mit concentrirter rauchender Salzsäure und Zinnchlorür versetzt, deutet eine braune Trübung auf Arsen; zeigt B mit der achtfachen Menge Wasser versetzt eine Trübung, so ist Wismuth vorhanden, wenn nicht, so deutet eine solche mit verdünnter Schwefelsäure auf Blei; wenn beide vorhanden, muß der Wismuthniederschlag vorher abfiltrirt werden. Nach Abfiltriren des schwefelsauren Bleies zu einem Theil der Lösung Ammoniak, zu dem anderen Blutlaugensalz gesetzt, zeigt Kupfer an. Portion C getheilt, ein Theil bei Abwesenheit von Kupfer mit Blutlaugensalz, ein anderer nach theilweiser Sättigung mit Ammoniak mittelst Gerbsäure auf Eisen geprüft.

Reines Antimon löst sich leicht und vollständig in Königswasser, ohne daß eine Fällung bei Zusatz von Weingeist stattfindet, oder wenn solche entstanden, so muß sie sich in Salzsäure wieder auflösen. Bei Anwesenheit von Blei werden durch Weingeist Chlorblei oder schwefelsaures Blei ausgeschieden und beim Ab-

dampfen der Lösung krystallisirt Chlorblei nadelförmig aus. Wird die Lösung des Antimons in Königswasser mit Ammoniak übersättigt, so muß sich der entstehende Niederschlag völlig in Schwefelammonium lösen; bleibt ein schwarzes Schwefelmetall ungelöst zurück, so enthält das Antimon Eisen, Blei oder andere fremde Metalle. Während reines Antimon vor dem Löthrohr auf Kohle leicht schmilzt und sich vollständig verflüchtigt, so erzeugt ein Eisengehalt Strengflüssigkeit, ein Bleigehalt die Entstehung eines gelben Beschlages. Die Anwesenheit fremder Metalle (Eisen, Zinn, Blei, Kupfer) macht das Antimon vor dem Löthrohr nach dem Aufhören des Blases bald verlöschen.

Anwendung¹⁾. Das Antimon findet Verwendung zu Legirungen, (Hartblei, Britanniametall, Weißguss), durch Zink gefällt als Eisenschwärze für Gips- und Papiermachéfiguren, um ihnen das Ansehen von polirtem Stahl zu geben, zu thermoelektrischen Säulen, zu hydroelektrischen Zwecken statt Retortentoks²⁾, zu Präparaten³⁾, welche theils in der Technik (Antimonbutter, Antimonzinnober u. a.), theils in der Heilkunst⁴⁾ angewandt werden.

Dullo⁵⁾ verwendet das Antimon wegen seiner Unveränderlichkeit an der Luft zum Ueberziehen von Metallen, indem 64 g Antimonchlorür in 1 l Weingeist gelöst, Salzsäure bis zum Klarwerden zugefugt und blank gepuztes Kupfer oder Eisen $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden in die Lösung gestellt werden. Für Zinkgegenstände eignet sich eine Lösung von 90 bis 96 g Antimonchlorür in 1 l Alkohol, versetzt mit 64 bis 96 g Salzsäure, welche aufgebürstet wird, worauf man die Gegenstände abwäscht und mit einem trockenen Tuche abreibt. Messinggegenstände erhalten nach Pusch⁶⁾ prachtvolle Lustfarben, wenn man sie in eine heiße Lösung von 1 Th. Brechweinstein und 1 Th. Weinstein in 30 Th. Wasser taucht, welcher 3 bis 4 Th. Salzsäure und ebenso viel gepulvertes Antimon zugefugt werden.

Beim Verzinken von Eisen ertheilt ein Zusatz von 0,005 bis 1 Proc. Antimon den Gegenständen eine glänzende krystallinische Oberfläche.

Die Antimonverbindungen sind von jeher als Arzneimittel geschätzt worden und Aerzte und Pharmaceuten haben namentlich früher mit wahrer Vorliebe eine Masse von Antimonpräparaten geschaffen und mit mannigfachen Synonymen belegt, von denen jedoch die wenigsten eine constante Zusammensetzung haben und je nach ihrer Darstellungsweise häufig Gemenge ganz verschiedener Körper sind, so daß derselbe Arzneistoff von verschiedenen Bereitungen — ganz abgesehen von durch die Vorschriften der einzelnen Pharmakopöen bedingten Abweichungen in der Bereitungsmethode — häufig eine wesentlich andere Wirkung haben kann.

¹⁾ Antimon und seine Anwendung in: Iron. 1880, Nr. 397.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 103, 311.

³⁾ D e h m e, die Fabrication der wichtigsten Antimonpräparate. Wien, Hartleben's Verl., 1884. — Hager, pharm. Praxis. 1880, 2, 1023.

⁴⁾ Hager, pharm. Praxis. 1880, 2.

⁵⁾ Polyt. Journ. 175, 85, 313; 176, 78.

⁶⁾ Polyt. Journ. 195, 375.

Man hat deshalb im Laufe der Zeit einen großen Theil solcher Präparate aus dem Arzneischatz ausgemerzt.

Nachstehendes ist ein Verzeichniß der älteren officinellen Antimonpräparate ¹⁾:

Stibium oxydatum griseum, graues Antimonoxyd, ein metallhaltiges Antimonoxyd.

Cinis Antimonii, Spießglanzasche, antimonfaures Antimonoxyd im Gemenge mit Antimonoxyd und Dreifach-Schwefelantimon.

Vitrum antimonii, Spießglanzglas, Antimonoxyd mit Dreifach-Schwefelantimon zu einer glasartigen Masse zusammengeschmolzen.

Chininum stibicum, antimonfaures Chinin.

Stibium chinotannicum, Antimonchinintannat.

Antimonium diaphoreticum non ablutum, schweißtreibendes Antimonoxyd. Ein Gemenge von antimonfaurem Kalium, Antimonoxyd-Kalium und salpetrigsaurem Kalium, unter Umständen auch schwefelsaures Kalium und freies Kaliumoxyd enthaltend.

Antimonium diaphoreticum ablutum oder *Stibium oxydatum album* oder *Kali stibicum*. Das vorhergehende Präparat, dem durch Waschen mit Wasser die löslichen Salze entzogen sind.

Kali stibio-tartaricum oder *Tartarus stibiatus* (emeticus), Brechweinstein, weinsaures Antimon-Kalium.

Butyrum Antimonii (Causticum antimoniale, *Murias Stibii*), Spießglanzbutter, Dreifach-Chlorantimon.

Liquor Stibii chlorati, eine Lösung von Dreifach-Chlorantimon in Salzsäure.

Stibium jodatum, Antimonjodid.

Stibium oxyjodatum, Antimonoxydjodid.

Pulvis Algarothi oder *Mercurius Vitae*, Algarothpulver, Antimonoxyd mit größerem oder geringerem Gehalt an Dreifach-Chlorantimon.

Stibium sulphuratum nigrum, schwarzes Schwefelantimon, Dreifach-Schwefelantimon.

Kermes minerale, Mineralkermes, Dreifach-Schwefelantimon mit wechselndem Gehalt an Antimonoxyd.

Hepar Antimonii, Spießglanzleber, Kalium-sulfantimonit mit Antimonoxyd und schwefelsaurem Kalium.

Stibium oxydatum fuscum oder *Crocus antimonii*, Spießglanzsafran. Das vorige Präparat nach dem Auswaschen mit Wasser.

Sulphur auratum Antimonii oder *Stibium sulphuratum aurantiacum*, Goldschwefel, Fünffach-Schwefelantimon.

Schlippe'sches Salz. Krystallirtes Natrium-sulfantimoniat.

Calcaria sulphurata-stibiata, Calcium-sulfantimoniat mit Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk.

Zinnabaris Antimonii, Antimonzinnober, Schwefelquecksilber, welches sich beim Erhitzen von Drei-

fach-Schwefelantimon und Chlorquecksilber bildet und also kein Antimon enthält. Es ist dieses Präparat nicht mit dem gleichnamigen zu verwechseln, welches Dreifach-Schwefelantimon ist und als schöne rothe Farbe angewandt wird.

In der neuesten Pharmacopoea Germanica vom Jahre 1882 sind nur noch folgende Präparate aufgeführt: *Stibium sulfuratum aurantiacum* (Sulfurstibiatur aurantiacum, Goldschwefel), *Stibium sulfuratum nigrum* (*Antimonium crudum*), *Tartarus stibiatus* (Brechweinstein), *Unguentum tartari stibiati* (2 Brechweinstein und 8 Paraffinöl) und *Vinum stibiatum* (Brechwein). Diese Präparate kann man rein darstellen und von denselben stets sichere Wirkung erwarten. — Von Antimonpräparaten kommen noch im Handel vor: Brechzucker aus 1 Th. Brechweinstein und 9 Th. Zucker mit Wasser gekocht und zu Plätschen geforn; Ritter's Pflaster gegen Lupus, Leberflecke, Muttermale, Hühneraugen etc. aus gelblichweißem Pflaster mit 20 Proc. Brechweinstein.

Legirungen. Beim Zusammenschmelzen des Antimons mit fast allen Metallen bilden sich Verbindungen, welche sich durch Härte und in vielen Fällen durch schöne weiße Farbe und hohen Glanz auszeichnen. Die hierher gehörigen Legirungen des Antimons mit Blei, Zinn, Kupfer, Wismuth etc. (Letternmetall, Plattepewer, Britanniametall, Queensmetall, Lagermetalle etc.) sollen im Zusammenhange mit anderen Legirungen bei diesen Metallen näher betrachtet werden.

Verbindungen. Das Antimon giebt zwei Reihen von Verbindungen, in denen es als dreiwertiges und als fünfwerthiges Element fungirt.

Repräsentanten der ersten Reihe sind:

SbH_3 , Antimonwasserstoff,

$SbCl_3$, Antimontrichlorid,

Sb_2O_3 oder $(SbO)_2O$, Antimonoxyd,

Sb_2S_3 oder $(SbS)_2S$, Antimontrisulfid.

Das dem Antimonoxyd, Sb_2O_3 , entsprechende Hydrat, $Sb(OH)_3$, ist nicht bekannt, auch kommen keine Salze vor, welche sich von diesem Hydrat ableiten lassen, dagegen existiren mehrere Verbindungen, welche sich von einem hypothetischen Anhydrohydrat, $SbO(OH)$, in welchem die Atomgruppe SbO als einwertiges Radical Antimonyl fungirt, ableiten, so z. B.:

$(SbO)Cl$, Antimonoxydchlorid,

$(SbO)_2SO_4$, schwefelsaures Antimon.

Ebenso wie der Wasserstoff der Hydroxylgruppe hier durch Säureradiale ersetzt ist, so ist er andererseits auch durch Metalle vertretbar, wodurch das Antimonoxyd neben seiner basischen auch die Function einer Säure hat. Hierher gehörende Verbindungen sind:

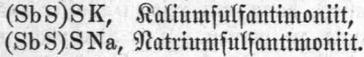
$(SbO)OK$, Antimonoxydkalium,

$(SbO)ONa$, Antimonoxydnatrium.

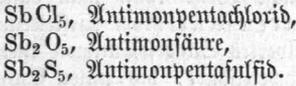
Das Antimontrisulfid entspricht dem Antimonoxyd, auch insofern, als sich von ihm eine, allerdings im freien Zustande nicht bekannte, Sulfosäure, $(SbS)SH$, ableitet, deren Salze, die sogenannten Sulfantimon-

¹⁾ Hager, pharm. Praxis 1880, 2, 1023.

niite, den Metallderivaten des Antimonoxyds correspondiren, indem in ihnen der Wasserstoff der SH-Gruppe durch Metalle ersetzt ist. Hierher gehören:

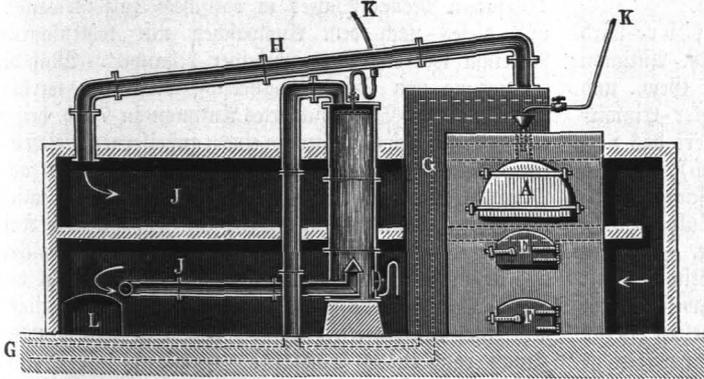


Repräsentanten der zweiten Reihe, in denen das Antimon fünfwerthig wirkt, sind:

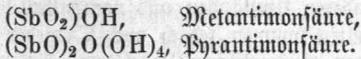


Von der Antimonsäure existirt nur ein Anhydrid, aber zwei Reihen von Salzen, die man als Salze der

Fig. 199.

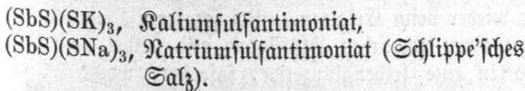


Metantimonsäure und Pyrantimonsäure unterscheidet. Weder die eine noch die andere dieser Säuren existirt als Hydrat im freien Zustande, beide gehen, wenn sie aus ihren Salzen abgetrennt werden, sofort in Anhydrid über. Den beiden Säuren kommt folgende Constitution zu:

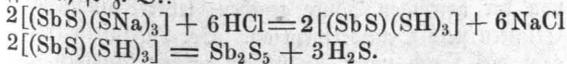


Die Metantimonsäure ist daher eine einbasische Säure, die Pyrantimonsäure eine vierbasische Diantimonsäure.

Das Antimonpentasulfid ist, wie das Trisulfid, eine Sulfosäure, deren im freien Zustande nicht bekanntes Sulfhydrat $(SbS)(SH)_3$ ist. Die Salze dieser dreibasischen Säure sind die Sulfantimoniate, z. B.:



Werden diese Sulfosalze durch Säuren zerlegt, so zerfallen die frei werdenden Sulfosäuren im Moment des Entstehens in Antimonsulfid und Schwefelwasserstoff, ebenso wie manche Sauerstoffsäuren sich beim Austritt aus ihren Verbindungen in Anhydride und Wasser spalten, so z. B.:



Antimonoxyd (Antimontrioxyd, antimonge Säure, Antimonigäure-Anhydrid), Sb_2O_3 oder $(SbO)_2O$, mit 83,36 Sb und 16,44 O. Das Antimonoxydhydrat, $Sb(OH)_3$, ist nicht bekannt. **Vorkommen.** Diese Ver-

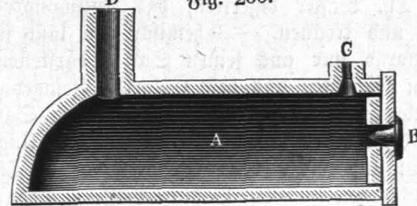
bindung kommt als Mineral (Weißspießglanzerz, Antimonblüthe) in der Natur vor (S. 1048), und zwar unterscheidet man hinsichtlich der Krystallform die tessellare (Senarmonit) und prismatische Varietät (Valentinit) von resp. 5,22 bis 5,33 und 5,6 spec. Gew.

Darstellung. Dieselbe kann auf trockenem und nassem Wege geschehen.

a) **Trockener Weg.** Antimonoxyd entsteht bei der Verbrennung des metallischen Antimons. Erhitzt man das Metall auf Kohle, vor dem Löthrohr, so entzündet es sich, wie oben S. 1080 erwähnt ist, und brennt, wenn es durch Abgießen zu kleinen Tröpfchen vertheilt ist, auch ohne weiteres Erhitzen an der Luft fort. Metallisches Antimon in einem schief liegenden Tiegel zum Glühen erhitzt, entzündet sich, und das Dryd legt sich als krystallinisches Sublimat in silberglänzenden Nadeln an den kälteren Theilen des Tiegels oder in einem Thonrohr an (Flores Antimonii argentei, Nix stibii).

Während Schwefelantimon beim Erhitzen (Rösten) unter reichlichem Luftzutritt antimonsaures Antimon giebt, so entsteht vorwaltend nur Antimonoxyd, wenn man Schwefelantimon bei beschränktem Luftzutritt mit Wasserdampf abröstet. Tritt zu viel Luft zu, so bildet sich hauptsächlich schweflige Säure und antimonsaures Antimon, beim Zutropfeln von zu viel Wasser mehr Schwefelwasserstoff, welcher das sublimirte Antimonoxyd roth färbt. Das Rösten geschieht nach Dehme in einer thönernen Muffel A (Fig. 199 und 200), welche im Gewölbe zwei Oeffnungen hat, eine hintere D zur Ableitung der Antimonoxyddämpfe durch ein mindestens 150 mm weites Eisenrohr H in die Condensationskammern J mit Ausräumthür L und eine vordere

Fig. 200.



C zum Zuträufeln von Wasser. E Feuerung. F Aschenfall. G Rauchcanal. Man erhitzt die Muffel allmählig bis zur dunkeln Rothgluth einige Stunden, nachdem man erstere mit eigroßen Erzstücken bis zur Decke gefüllt hat. Durch ein mit einem Pfropfen B verschließbares Späheleloch im Verschlussstein der Muffelmündung beobachtet man Temperatur und Wasserzulauf. Bei gut geleiteter Arbeit ist der Rückstand grau; wenn er oberflächlich weiß ist, so hat in Folge zu reichlichen Luftzutritts eine Bildung von antimonsaurem Antimon stattgefunden. Je ärmer das Erz (aber nicht unter 30 Proc. Schwefelantimon), um so leichter verläuft der Proceß; bei reicheren oder bei Antimonium crudum tritt leicht ein hinderliches Ausfaigern der Masse

ein. Letzteres wird nur bis zur halben Muffelhöhe eingeladen und mittelst einer Kralle, deren Stiel durch das Schauloch tritt, öfters umgerührt. Aus den Condensationskammern *J* treten nicht condensirte Dämpfe und Gase in einen Scrubber, von dessen Decke durch *K* Wasser in feinen Strahlen herabträufelt. Um das Antimonoxyd von einem etwaigen Arsengehalt zu befreien, wird dasselbe in einem Gemisch von Salzsäure mit wenig Salpetersäure (auf 100 kg der ersteren etwa 100 g der letzteren) in Steinzeugtöpfen gelöst, die Lösung noch heiß in Bottiche mit viel Wasser abgelassen, der Niederschlag bis zur annähernden Neutralisation ausgewaschen, dann mit Sodablösung behandelt, noch ein- bis zweimal mit Wasser ausgewaschen und dann in die Filterpresse aus einem Druckfasse als Brei einfließen gelassen.

b) Rasser Weg. Durch Salpetersäure wird das Antimon in Dryd verwandelt. 1 Th. Antimon mit 4 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 8 Th. Wasser behandelt und nach beendigter Einwirkung mit heißem Wasser ausgewaschen, liefert das Stibium oxydatum griseum (praecipitatum), welches stets fein vertheiltes Metall, basisch salpetersaures Antimon und, wenn eine größere Menge von Salpetersäure angewandt wurde, auch Antimonsäure enthält. — Durch allmähliges Eintragen von 37 Th. Antimon mit 20 Th. Salpeter und 17 Th. saurem schwefelsaurem Kalium in einen rothglühenden Tiegel, Schmelzen bis zur beendigten Reaction und Auskochen mit Wasser erfolgt Antimonoxyd, indem das saure schwefelsaure Kalium aus dem Salpeter Salpetersäure frei macht, welche das Antimon oxydirt. Damit keine höhere Oxydationsstufe des Antimons entsteht, muß das Verhältniß zwischen letzterem und Salpeter ein bestimmtes sein. Auch kann man gleiche Theile Schwefelantimon und Natriumsalper verpuffen lassen, die Masse mit roher Salzsäure digeriren, filtriren, das Filtrat in viel Wasser gießen, den Niederschlag so lange mit Wasser auswachen, bis die saure Reaction verschwunden und Kaliumrhodanid kein Eisen mehr anzeigt, dann mit einer Lösung von 20 Th. Soda in 100 Th. Wasser digeriren, das Antimonoxyd auswachen und trocknen. — Chemisch rein läßt sich das Antimonoxyd nur aus seinen Salzen darstellen, und zwar am leichtesten aus dem Chlorid. Feingepulvertes Schwefelantimon wird mit Salzsäure bis zur Sättigung gekocht, die erkaltete Flüssigkeit klar von dem Ungelösten abgezogen und mit viel Wasser vermischt (9 Th. Antimonbutter auf 200 Th. Brunnenwasser), wodurch sich basisches Chlorantimon¹⁾ (Drydchlorid) abscheidet; es ist das Algarothpulver, auf dessen Darstellung wir unten zurückkommen. Das Algarothpulver wird zunächst mit Wasser auf einem leinenen Spitzbeutel gewaschen, dann noch feucht mit einer Lösung von 1 Th. krystallirtem kohlen-saurem Natrium in 3 Th. Wasser übergossen, bis deutlich alkalische Reaction eintritt, und zum Sieden erhitzt. Das im Algarothpulver enthaltene Chlorantimon wird von dem kohlen-sauren Natrium unter Entweichen von Kohlen-säure in Antimonoxyd verwandelt, während Chlor-natrium in Lösung geht und durch Auswaschen

entfernt wird. Bortheilhafter ist es hinsichtlich des Wasser-verbrauches, nach der Fällung das saure Wasser in Filterpressen abzapfen, den Rückstand mit mit Soda versetztem Wasser, dann mit reinem Wasser auszuwaschen und abermals zu pressen. Der Pressrückstand enthält bei etwa 1 Atm. Druck pro Quadratcentimeter an 60 Proc. Feuchtigkeit.

Auf ähnliche Weise kann man dasselbe aus dem schwefelsauren Antimon darstellen. Man erhitzt 15 Th. gepulvertes Schwefelantimon mit 36 Th. concentrirter Schwefelsäure, bis unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine weiße, fast trockene Masse entstanden ist und freie Schwefelsäure verdampft. Das so gebildete schwefelsaure Antimon wird mit der etwa 100fachen Menge Wasser in basisches Salz verwandelt und dieses nach dem Auswaschen mit kohlen-saurem Natrium wie das Algarothpulver behandelt. Muß die Entstehung von Schwefelwasserstoff vermieden werden, so kann man 3 Th. gepulvertes Antimon in 7 Th. heißer concentrirter Schwefelsäure in einem gußeisernen Gefäß bis zur Trockne eindampfen, den Brei in die etwa 100fache Menge Wasser gießen, bis zu annähernder Neutralisation auswachen, dann so lange Soda zusetzen, als noch Aufbrausen erfolgt, zuletzt nochmals mit Wasser auswachen und auspressen. Bei dem Präparate bleiben leicht ungelöste Antimontheilchen. Lindner kocht Schwefelantimon mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure, verdünnt mit Wasser, wäscht das niedergeschlagene Algarothpulver aus und erhält daraus durch Digestion mit kohlen-saurer Natriumlösung reines Dryd.

Eigenschaften. Im krystallisirten Zustande, so wie man es durch langsames Verbrennen des Metalls an der Luft erhält, bildet das Antimonoxyd farblose Nadeln von diamantartigem Glanz, geruch- und geschmacklos; unter besonderen Umständen und namentlich beim langsamen Erkalten kommen jedoch auch Octaeder vor oder Verbindungen prismatischer Nadeln von 5,6 spec. Gew. mit Octaedern von 5,2 spec. Gew., so daß das Dryd dimorph ist, ähnlich wie die damit isomorphe arsenige Säure. Während letztere vorwiegend in Octaedern, so kommt das Dryd gewöhnlich in Prismen vor. Das auf nassem Wege dargestellte Product erscheint als ein mehr oder weniger rein weißes, bisweilen krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen wird es gelb, verliert diese Farbe aber wieder beim Erkalten. Bei stärkerer Hitze schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit und bildet nach dem Erkalten eine seidenglanzende, faserige, weiße Masse. (Antimonsäure und antimonsaures Antimon schmelzen nicht.) Bei Rothgluth verflüchtigt es sich; nimmt man diesen Versuch in einer Glasröhre vor, so condensiren sich die Dämpfe zu nadelförmigen Kryställchen, die sich namentlich bei schwacher Vergrößerung sehr deutlich erkennen lassen. Hierdurch ist ein Unterscheidungsmerkmal von der arsenigen Säure gegeben, letztere nimmt beim Erkalten stets Octaederform an. Bei Luftzutritt erhitzt, geht das Dryd unter Ausstoßen weißen Rauches zum Theil in antimonsaures Antimon über. Beim Erhitzen mit reducirenden Körpern (Kohle, Wasserstoff) wird es leicht in Metall verwandelt. In Wasser, Weingeist, Chloroform unlöslich, fast unlöslich in Essig, Schwefel-

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1868, S. 237 (Schäffer); 1877, S. 286 (Coofe); 1877, S. 287 (Daubrawa).

und Salpetersäure, welche letztere Antimonsäure erzeugt, dagegen löslich in Salzsäure unter Bildung des dem Dryd analogen Chlorids (bei Anwesenheit von Antimonsäure ist die Lösung unklar), in Weinsäure, $[(\text{SbO})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$, concentrirter Schwefelsäure, sauren weinfauren Alkalien, $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$, sowie in erwärmten, selbst verdünnten Kali- und Natronlösungen, (NaSbO_2) , auch in alkalischer Glycerinlösung¹⁾. Die klare salzsaure Lösung wird bei Wasserzusatze milchig unter Abscheidung einer voluminösen Verbindung von Antimonoxychlorid, $(\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{SbO})\text{Cl} + 2\text{HCl})$, welche sich bei Zusatz von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure wieder löst; die Lösung wird aber bei längerem Stehen wieder trübe. Bei einer sehr großen Menge Wasser findet folgende Reaction statt: $4\text{SbCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl}$, und bei großem Ueberschuß und langer Einwirkung des Wassers bildet sich Antimonoxyd, $(2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl})$. Bei Gegenwart von Weinsäure entsteht durch Wasser keine Trübung (Unterschied von Wismuthsalzen).

Beim Zusammenschmelzen mit kohlenstoffsaurem Alkali wird Kohlensäure ausgetrieben; beim Auswaschen der Schmelze mit Wasser bleibt aber alkalisches Antimonoxyd zurück. In geschmolzenen Alkalihydraten löst sich das Dryd auf und die Masse giebt mit Wasser eine Lösung. Mit salzsaurem Gas setzt sich das Dryd unter Feuererscheinung um und es bildet sich in dem kälteren Theile der Reactionsröhre dicker Rauch, durch Einwirkung des gebildeten Wassers auf Chlorid entstanden; mit Salmiak erhitzt, verflüchtigt sich das Dryd sehr leicht und vollständig.

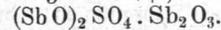
Das Antimonoxyd ist ein kräftiges Reductionsmittel für an Sauerstoff lose gebundene Körper, ähnlich wie Antimonchlorid. Dasselbe reducirt, zum Unterschiede von Antimonsäure, in alkalischer Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, schwarzes, in Ammoniak unlösliches Silberoxydul, auch entfärbt die alkalische Lösung eine Chamäleonlösung. Das Antimonoxyd hat die Eigenschaft, in Verbindung mit Tannin sich auf der Faser als Antimonoxydack niederzuschlagen und beruht darauf die Anwendung des Brechweinsteins (auch ist Antimonoxyd oxalat²⁾ empfohlen) als Beizmittel in der Färberei und Druckerei. In dieser Weise wirkt auch Natriumantimonoglycerinlösung. Das Antimonoxyd wirkt heftig brechenenergend.

Prüfung. Das Antimonoxyd muß von Arsen, Blei, Kupfer, Schwefel, Antimonsäure und anderen Unreinigkeiten frei sein. Das reine Product ist weiß (graue Farbe deutet auf metallisches Antimon), schmilzt leicht ohne Knoblauchgeruch und Bleibeschlag (Antimonsäure und antimonisches Antimon machen dasselbe schwerer schmelzbar), löst sich in verdünnter Salzsäure und Weinsäure vollständig oder bis auf einen geringen Rückstand von Antimon auf und in der salzsauren Lösung dürfen sich Zinn, Blei, Kupfer u. nicht nachweisen lassen, sowie auch nicht Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure in

der Flüssigkeit, welche bei Digestion des Dryds mit Natrionlauge erfolgt. Die Lösung des Antimonoxyds in überschüssiger rauchender Salzsäure mit krystallisirtem Zinnchlorür erhitzt, darf sich nicht braun färben (Arsen). Wird zur salzsauren Lösung etwas Weinsäure, dann von jodsaurem Kalium freies Jodkalium gefügt und war die Salzsäure frei von Chlor, so bleibt die Flüssigkeit bei Abwesenheit von Antimonsäure ungefärbt. Ist letztere vorhanden, so scheidet sich Jod mit mehr oder weniger bräunlicher Farbe aus, indem ein der Antimonsäure entsprechendes Jodid nicht existirt. Abgeschiedenes Jod kann noch deutlicher beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff erkannt werden.

Salze. Das Antimonoxyd hat, wie bemerkt, den Charakter eines basischen Metalloxydes und man kann in der Mehrzahl seiner Verbindungen das Radical $-\text{Sb} = \text{O}$ (Antimonyl), welches die Rolle eines einwerthigen Metalles spielt, annehmen; z. B. entspricht das Antimonylchlorür oder Drydchlorür, $(\text{SbO})\text{Cl}$, dem Chloralkali, KCl , der Brechweinstein, $(\text{SbO})\text{K}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, dem Seignettesalz, NaK , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Die Verbindungen des Antimonoxyds mit den anorganischen Säuren entstehen durch directe Verbindung, durch Behandlung des Dryds mit den entsprechenden Säuren. Sie sind sämmtlich wenig constant und werden namentlich durch Wasser¹⁾ in basische Verbindungen zerlegt.

Das durch Behandeln von Algarothpulver mit heißem Schwefelsäurehydrat oder von Antimonoxyd mit rauchender Schwefelsäure entstandene schwefelsaure Antimonoxyd, im ersteren Falle $(\text{SbO})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ und im letzteren $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$, zerfällt sich mit heißem Wasser unter Bildung von basischem Salz:



Von allen Säuren hat die Weinsäure jedenfalls die größte Neigung, sich mit dem Antimonoxyd zu verbinden, und die Salze derselben sind sehr constant; so wird z. B. eine salzsaure Lösung von Antimonoxyd nach Zusatz von Weinsäure nicht mehr durch Wasser zerlegt (Unterschied von Chlorwismuth). Auf Brechweinsteinlösungen wirken manche Reagentien anders als z. B. auf Antimonchloridlösung. Aus Lösungen der Salze, z. B. aus einer Lösung von Antimonchlorid oder Antimonoxyd, welche durch Zusatz von Salzsäure wieder geklärt ist, fallen Ammoniak, die kohlenstoffsauren Alkalien und die kohlenstoffsauren Erden weißes Antimonoxyd, aus den Lösungen von weinfaurem Antimonkalium jedoch erst nach einiger Zeit; ein Uebermaß der Fällungsmittel löst das Dryd nicht wieder auf. Kali- und Natronlauge erzeugen zuerst einen weißen Niederschlag von Antimonoxyd, der beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch wird und sich beim Erkalten an den Wandungen des Gefäßes ablagert; ein Ueberschuß des Fällungsmittels löst das gefällte Dryd mit Leichtigkeit.

Jodkalium giebt keine Ausscheidung von Jod (Unterschied von Antimonsäure). Zinnchlorür wirkt auf in Salzsäure gelöstes Antimonoxyd nicht reducierend (Unterschied von Arsen).

Ferrocyanalkali bringt in Lösungen von Chlor-

¹⁾ Polyt. Journ. 258, 520.

²⁾ Chemiker Ztg. 1886, Nr. 2 und 3; 1886, Repert. Nr. 10 u. 12 (Castelharz u. Williams).

¹⁾ Ver. chem. Ges. 7, S. 1644.

antimon zc. einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag hervor; weinsaures Antimon wird davon nicht gefällt.

Cyankalium giebt eine starke Fällung, im Ueberschusse desselben nicht löslich.

Schwefelwasserstoff fällt aus saurer und neutraler Lösung orangefarbenes Dreifach-Schwefelantimon (nach Dittie besteht die gefällte und im luftleeren Raume getrocknete Schwefelung aus Sb_2S_3 , $2H_2O$, welche erst über 100° wasserfrei und metallgrau wird), welches sich wie Schwefelzinn in erwärmter Salzsäure löst (Unterschied von Schwefelarsen), desgleichen in Schwefelammonium, nicht aber in Ammoniak, kohlen-saurem und doppelt-kohlen-saurem Ammonium (Unterschied von Schwefelarsen). Gelbes Schwefelammonium löst den Niederschlag zu sulfantimon-saurem Ammonium $[SbS_4(NH_4)_3]$ auf, nachdem derselbe vorher in Sb_2S_5 übergeführt worden, welches dann auch aus der Lösung durch Säuren gefällt wird $[Sb_2S_3 + 3S(NH_4)_2 + S_2 = 2SbS_4(NH_4)_3]$. Farbloses Schwefelammonium giebt mit Schwefelantimon sulfantimon-saures Ammonium $[Sb_2S_3 + 3S(NH_4)_2 = 2SbS_3(NH_4)_3]$. Nach Dittie¹⁾ giebt Schwefelantimon in Schwefelkalium gelöst $2K_2S, Sb_2S_3$ und K_2S, Sb_2S_3 . Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium lassen die alkalische Lösung ungefärbt (Unterschied von Zink und Blei). Erst bei $200^\circ C.$ giebt das rothe Schwefelantimon alles Wasser ab und geht in eine schwarze, die Electricität leitende dichtere Modification über. Im Wasserstoffstrom gehen beide Modificationen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Antimon über. Salpetersäure verwandelt dasselbe in antimon-saures Antimon beim Erwärmen, Salzsäure nebst chlor-saurem Kalium in Fünffach-Chlorantimon. In kochendem Kali löst sich das rothe Schwefelantimon zu $2KSbO_2 + 2K_3SbS_3$, zu antimonig-saurem und sulfantimonig-saurem Kalium, auch in kohlen-saurem Kalium, scheidet sich aber beim Erkalten größtentheils wieder aus. Verflüchtigt sich mit Chlorammonium, schmilzt mit kohlen-saurem Alkali zu einer Masse, welche beim Auslaugen Antimon-fugeln hinterläßt; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten braunrothes Sulfid ab. Beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium entsteht metallisches Antimon, Rhodankalium und ein Antimon-schwefelsalz.

Schwefelammonium verhält sich wie Schwefelwasserstoff, das gefällte Schwefelantimon ist aber im Ueberschusse löslich und wird auf Zusatz von Salzsäure wieder gefällt.

Unterschweflig-saures Natrium bringt auf Zusatz von Salzsäure beim Erwärmen einen anfangs gelben, nach und nach prachto-voll roth werdenden Niederschlag hervor, Antimon-zinn-ober, der nach einigen Analysen eine Verbindung von Dreifach-Schwefelantimon mit Antimon-oxyd ist (s. später).

Wasser giebt einen weißen Niederschlag von Antimon-oxyclorid, $Sb_4Cl_2O_3$; Weinsäure verhindert die Fällung.

Die meisten Metalle, als: Zink, Eisen, Zinn, Blei, Cadmium, Kupfer zc. fällen metallisches Antimon als

schwarzes Pulver. Noch $\frac{1}{10000}$ Antimon läßt sich in einer Lösung nachweisen, wenn man in die verdünnte salpetersäurefreie Lösung ein zusammengerolltes Platinblech und innerhalb des letzteren einen Zinkstab bringt, wo sich dann erstere mit einer braunen bis schwarzen Schicht Antimon überzieht. Diese löst man mittelst Salzsäure und eines Tropfens Jodtinctur weg und fällt aus der Lösung mittelst Schwefelwasserstoff Schwefelantimon [Zinn giebt unter solchen Umständen einen nicht schwarzen Niederschlag, lose am Platin und in Salzsäure ohne Jodtinctur löslich, in der salz-sauren Lösung durch Quecksilberchlorid (weißer oder grauer Niederschlag von Quecksilberchlorür oder metallischem Quecksilber) nachzuweisen]. Der dunkle Fleck auf dem Platin verschwindet beim Erwärmen mit Salpetersäure und die entstandene weiße Masse ist in Weinsäure löslich. Zink mit chlorantimonhaltiger Chlornasserstoff-säure in Wechselwirkung gebracht, entwickelt Antimonwasserstoff (siehe diesen).

Goldchlorid verwandelt das Dryd, rascher beim Erhitzen, unter Abscheidung von metallischem Gold in Antimon-säure ($2AuCl_3 + 3SbCl_3 = 2Au + 3SbCl_5$). Antimon-oxyd in alkalischer Lösung giebt mit Goldchlorid einen schwarzen, beim Erhitzen nicht veränderlichen Niederschlag, wodurch man die geringste Menge Antimon-oxyd erkennen kann.

Salpetersaures Silber giebt in alkalischer Lösung einen tief schwarzen Niederschlag von Silber-oxydul, unlöslich in Ammoniak, eine sehr empfindliche Reaction ($Sb_2O_3 + 4Ag_2O = Sb_2O_5 + 2Ag_4O$).

Das frisch gefällte Antimon-oxyd löst sich in Kali- und Natronlauge, ebenso löst es sich, wenn man es mit kohlen-sauren Alkalien zusammenschmilzt. Diese Verbindungen werden aber, wenn nicht ein sehr großer Ueberschusse von freien Alkalien zugegen ist, schon durch Wasser zersetzt und es fällt ein alkali-haltiges Antimon-oxyd nieder; Säuren zerlegen sie augenblicklich unter Abscheidung von Dryd, welches sich im Ueberschusse der Säure löst, mit Ausnahme der Salpetersäure.

Vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda reducirt sich das Antimon-oxyd zu Metall, welches die S. 1079 angegebenen Reactionen hervorbringt. Das Antimon-oxyd fixirt Gerbsäure und beruht darauf die Anwendung des Brehweinsteins und des oxal-sauren Kaliumantimon-s¹⁾ in der Färberei. Ein nicht zu geringer Arsengehalt (nicht viel weniger als 1 Tausendstel) ergiebt sich am Arsen-geruch zu erkennen, wenn man die Probe auf Kohle mit neutralem oxal-saurem Kalium oder Cyankalium im Reductionsfeuer mittelst Löthrohr behandelt. Bei sehr geringem Arsengehalt erhitzt man das Antimon-oxyd mit 3 Vol. neutralem oxal-saurem Kalium und 1 Vol. Kohlenstaub in der einseitig geschlossenen Glasröhre, wo dann das Arsen einen deutlichen Metallspiegel giebt, der sich in der Flamme verflüchtigt und Arsen-geruch giebt.

Anwendung. Das natürliche Dryd dient als weiße Anstrichfarbe; das künstliche Dryd giebt mit Blei-oxyd an der Luft erhitzt (auch durch Glühen von 1 Th. Brehweinstein mit 2 Th. Bleinitrat und 4 Th.

¹⁾ Polyt. Journ. 260, 240.

¹⁾ Chemiker Ztg. 9, 61, 213; 11, 1257; Chem. Industr. 1886, S. 144.

Rochsalz und Auslaugen der Masse zu erhalten) eine sehr beständige Del- und Schmelzfarbe, das Neapelgelb (Blei-antimoniat), mit Zinkoxyd eine weiße Delfarbe, indem man dieses zu gleichen Theilen mit Grauspießglanz röstet, sodann eine gelbe Farbe von verschiedenen Nuancen, wenn man das Weiß mit dem gleichen Gewichte Blei-oxyd glüht. Dieselben Farben erfolgen, wenn man gepulvertes Antimon oder Weißspießglanzergz und gepulvertes Lettermetall mit Zinkoxyd bei Luftzutritt glüht. Mit Schwefelantimon läßt sich das Dryd in den verschiedensten Verhältnissen zusammenschmelzen zu Spießglanzglas. Das Antimonoxyd spielt bei Darstellung des Brehweinsteins eine Rolle.

Spießglanz- oder Antimonoglas, Vitrum Antimonii, ist geschmolzenes Antimonoxyd, welches nach seiner Bereitungsweise mehr oder weniger, durchschnittlich 6 Proc., Schwefelantimon enthält (Antimonoxysulfid). Man stellt es dar, indem man 60 Th. geröstetes Schwefelantimon, Antimonasche, welches im Wesentlichen antimon-saures Antimon ist, mit 7,5 Th. Schwefelantimon zum Schmelzen erhitzt. Das antimon-saure Antimon ist für sich unschmelzbar, bringt man es aber mit Schwefelantimon zusammen, so wird die Antimon-säure zu schmelzbarem Dryd reducirt, indem der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und die Antimon-säure in Dryd verwandelt wird, nach folgender Gleichung:



Bei richtigem Verhältniß von Spießglanzasche und Schwefelantimon schmelzen beide ohne Entwicklung von schwefliger Säure leicht zusammen und bilden eine diamantglänzende, spröde, muschelartig brechende, an dunkelgefärbtes Bleiglas oder Straß erinnernde Masse von rother bis schwarzbrauner Farbe, mehr oder weniger durchsichtig; ist von einem der Bestandtheile ein Ueberschuß vorhanden, so ist das Glas nicht durchsichtig, sondern bei Ueberschuß von Spießglanzasche gelblich undurchsichtig von fein vertheiltem, unschmelzbarem, antimon-saurem Antimon, bei Ueberschuß von Schwefelantimon schwarz, graphitartig. Bei nicht zu sehr vorwaltendem Antimonoxydgehalt erscheint die Verbindung roth, wird aber bei sehr langsamem Erkalten krystallinisch und schwarz mit röthlichem Strich auf unglasirtem Porzellan. Sobald das Ganze im Tiegel zum ruhigen Fluß gekommen ist, rührt man mit einem Thonstabe, einem Pfeifenstiel, um und nimmt einen Tropfen heraus. Je nach dem Ansehen, welches derselbe beim Erkalten zeigt, fügt man in dem einen Falle noch etwas Schwefelantimon, im anderen noch etwas Spießglanzasche hinzu, bis die gewünschte Farbe entstanden ist, und gießt dann das Ganze zum Erkalten auf eine erwärmte Marmorplatte oder in eine Gießform aus. Ein gutes Präparat löst sich in fein gepulvertem Zustande in Weinsäure oder verdünnter Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand von Schwefelantimon. Während dieselbe Masse beim raschen Erkalten, z. B. Eingießen in Wasser, vollkommen glasig, amorph erscheint, wird dieselbe beim langsamen Erkalten grauschwarz und krystallinisch. Die amorphen Abarten sind in dünnen Schichten oder an den Kanten tief hyacinth- bis colombinroth durchscheinend. Die glasartige Sub-

stanz von mehr rother Farbe ist ein Nichtleiter der Electricität, die krystallinische schwarze ein Leiter derselben. Gießt man die geschmolzene Substanz in großen Tropfen auf kaltes Porzellan, so werden diese an der mit dem Porzellan in Berührung befindlichen unteren Seite glasartig, röthlich und sind Nichtleiter der Electricität, auf der anderen Seite krystallinisch schwarz und Leiter der Electricität. Während Sb_2S_3 für sich erhitzt, sich bald oxydirt und Dämpfe von Sb_2O_3 ausstößt, letzteres selbst auch sehr leichtflüchtig ist, so ist das Gemenge beider, das Antimonoglas, ziemlich beständig und doch beinahe ebenso leicht schmelzbar. Es ist nur unbedeutend strengflüssiger als Sb_2S_3 .

Das Spießglanzglas wurde früher fast allgemein zur Darstellung der Antimonpräparate, namentlich des Brehweinsteins¹⁾ (siehe Weinsäure) angewandt. Es ist dabei jedoch zu berücksichtigen, daß das Spießglanzglas alle Unreinigkeiten, alle fremden Metalle des rohen Schwefelantimons, aus dem es dargestellt wurde, enthält und daß diese auch mit in die Präparate, zu denen es verwandt wird, übergehen. Bei der Bereitung des Brehweinsteins gehen Arsen, Eisen u. zum großen Theil in die Mutterlaugen, so daß man ein arsenfreies Präparat erlangen kann; da aber die Verwerthung solcher Mutterlaugen höchst schwierig ist und immer große Verluste herbeiführt, so ist es jedenfalls weit zweckmäßiger, ganz von der Anwendung dieses unreinen Dryds abzusehen und statt dessen das reine aus Algarothpulver gewonnene Dryd anzuwenden. — Das Präparat dient u. A. zur Raffination des Rohantimons (S. 1077).

Antimon-säure²⁾, Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 oder $(\text{SbO}_2)_2\text{O}$, mit 75,0 Sb und 25,0 O. Bildung und Darstellung. Die eigentliche Antimon-säure, Ortho-antimon-säure, H_3SbO_4 , ist noch unbekannt. Dagegen kennt man die den Phosphorsäuren analogen Verbindungen von Meta- und Pyroantimon-säure, welche beim Erhitzen Antimon-säure-Anhydrid, Sb_2O_5 , geben.

a) Metantimon-säure, $\text{SbO}_2(\text{OH})$. Dieselbe kann nicht erzeugt werden durch Verbrennen von Antimon in Sauerstoff. Man erhält sie, indem man sehr fein gepulvertes Antimon mit der sechsfachen Menge von Salpetersäure erhitzt, nach dem Verdampfen der Salpetersäure frische Säure hinzufügt und dieses mehrere Male wiederholt, bis man sicher ist, alles Dryd in Antimon-säure verwandelt zu haben. Auch kann man nach Zusatz der Salpetersäure, unter Umrühren mit einem Porzellanspatel, erwärmen, von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zufügen, bis das graue Metallpulver verschwunden ist, und das Erwärmen bis zur Entfernung überschüssiger Säure fortsetzen. Die Antimon-säure hält einen Theil der Salpetersäure sehr hartnäckig zurück und man muß daher zuletzt erhitzen, um die letzten Spuren von Salpetersäure zu verflüchtigen. Dieses Erhitzen darf jedoch nicht bis zur Rothgluth gesteigert werden, weil die Antimon-

¹⁾ Dehme, Antimonpräparate 1884, S. 79.

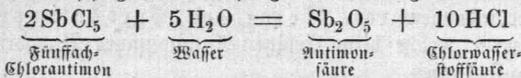
²⁾ Jahresbericht d. Chem. 1877, S. 287 (Daubrawa); 1879, S. 287 (Conrad). Dingl. Journ. 258, 95 (Knorre).

säure sonst Sauerstoff abgibt und sich in antimonfaures Antimon verwandelt.

Oder man trägt 1 Th. fein gepulvertes metallisches Antimon und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. salpetersaures Kalium, beides innig gemengt, in kleinen Portionen in einen rothglühenden heftigen Tiegel, wobei jedesmal eine gelinde Verpuffung eintritt und das Antimon durch die Salpetersäure zu Antimonensäure oxydirt wird, welche sich dann mit dem Kalium verbindet. Die weiße breiige Masse nimmt man mit einem Spatel aus dem Tiegel, trägt sie in eine mit siedendem Wasser gefüllte Schale und fügt Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaction zu. Das antimonfaure Kalium wird dadurch zersetzt und Antimonäurehydrat, welches bei dieser Vereitung früher *Materia perlata Kerkringii*, *Magisterium Antimonii diaphoretici* genannt wurde, abgetrieben. Nach dem Auswaschen und Glühen wird die reine Säure erhalten.

Ein an Stelle der Arsenäure zur Darstellung von Anilengelb und Anilinroth¹⁾ brauchbares Präparat stellt Sieberg im Großen dadurch her, daß in vorgewärmte Schüsseln aus Steinzeug, welche mittelst Cement in gußeiserne Schalen eingesetzt sind, je 3 kg gepulvertes Antimon eingetragen und nach und nach je 1 kg rauchende Salpetersäure zugegeben wird, bis die Reaction vorüber ist, wozu 14,5 kg Säure von 1,44 spec. Gew. erforderlich sind. Während der $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde dauernden Drydation wird fleißig umgerührt und diese Operation noch $\frac{1}{2}$ Stunde länger fortgesetzt. Das erhaltene Product wird zur Austreibung von Salpetersäure und Wasser in Quantitäten von 50 kg in eisernen Retorten gelinde geglüht, wobei dasselbe eine schön gelbe Farbe annimmt.

b) Pyrantimonensäure, $(SbO)_2(OH)_4$. Nach Fremy zersetzt man Fünffach-Chlorantimon mit Wasser, wobei nach folgender Gleichung diese Säure gebildet wird:



Antimonensäure bildet sich nach Reynoso ebenfalls, wenn man eine Lösung von Antimonoxyd in Kali mit übermangansaurem Kalium versetzt oder wenn Antimonpulver mit Quecksilberoxyd geglüht und das unter Entzündung entstandene Salz mäßig erhitzt wird.

Eigenschaften. Die Metantimonensäure ist ein farbloses, in Wasser kaum, in Salzsäure schwer, in Alkalien leichter lösliches Pulver, röthet Lackmus und ihre Lösung bleibt auch auf Zusatz von viel Wasser klar.

Die Pyrantimonensäure ist eine weiße Substanz, in Wasser etwas leichter und auch in Ammoniak löslich. Antimonensäureanhydrid ist ein hell citronengelbes Pulver, welches sich beim Erhitzen dunkler färbt. Im feuchten Zustande röthet die wasserfreie Säure Lackmuspapier, wodurch eine geringe Löslichkeit in Wasser angezeigt wird. Beim Erhitzen giebt sie so viel Sauerstoff ab, bis sie in weißes antimonfaures Antimon, SbO_2 , verwandelt ist. Mit einer geringen Menge von Schwefel erhitzt, wird sie zu Antimonoxyd reducirt, während schweflige Säure entweicht; mehr Schwefel reducirt sie vollständig und bildet

Schwefelantimon. Mit Chlorammonium erhitzt, verflüchtigt sich die Säure leicht und vollständig. Dieselbe löst sich am besten, aber immer noch schwer in concentrirter Salzsäure ohne Chlorentwicklung beim Erwärmen, die Lösung wird durch Wasser getrübt $[SbCl_5 + 3H_2O = SbO_2 + 5ClH]$ und Zink fällt aus derselben metallisches schwarzes Pulver. In Salpetersäure ist die Antimonensäure unlöslich, in Lösungen von Kalihydrat und kohlensaurem Kalium nur langsam löslich; löslich in Weinsäure (Unterschied von Zinnsäure). Mit salpetersaurem Silber färbt sich dieselbe nicht schwarz (Unterschied von Antimonoxyd) und giebt, im Chlorstromer erhitzt, Chlorantimon und antimonige Säure; wird von Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure zersetzt unter Abscheidung von die Flüssigkeit roth bis braun färbendem Jod (Unterschied von Antimonoxyd) $(SbCl_5 + 2KJ = SbCl_3 + 2KCl + 2J)$ oder $Sb_2O_5 + 4HCl + 4KJ = Sb_2O_3 + 4KCl + 4J + 2H_2O$. Beim Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge Kalihydrat und Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser entsteht eine Flüssigkeit, in welcher, wenn die Antimonensäure rein war, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keinen Niederschlag geben (Abwesenheit von Blei- und Zinkoxyd). Beim Erhitzen im Glascolben mit Cyankalium und Magnesit (um die Schmelzung zu verhindern) reducirt sich die Säure zu Metall, ohne ein metallisches Sublimat, wie Arsen, zu geben.

In Verührung mit Schwefelwasserstoffwasser wird die trockene oder hydratische Säure nach kurzer Zeit orangeroth, in der Auflösung derselben giebt Schwefelwasserstoff einen orangerothen Niederschlag, bei geringen Mengen Antimonensäure erst nach einiger Zeit. Der Niederschlag Sb_2S_5 , gleich dem von Sb_2S_3 in der Farbe, hält aber bei 100° kein Wasser mehr zurück und geht beim Schmelzen unter Luftabschluß in Sb_2S_3 bei Schwefelverflüchtigung über. Salzsäure scheidet daraus unter Chlorürbildung Schwefel ab. Wasserstoff reducirt daraus alles Antimon, schmelzendes Cyankalium nur einen Theil wegen Bildung eines Schwefelsalzes von Schwefelkalium mit Sb_2S_5 ; Schwefelammonium wirkt auf Antimonensäure weniger als Schwefelwasserstoff. In sauren, namentlich salzsauren Lösungen der Antimonensäure wird aus Goldchlorid kein Gold reducirt (Unterschied von Antimonoxyd); auch ist Oxalsäure unwirksam. Salpetersaures Silber fällt gelblichweißes, in Ammoniak lösliches antimonfaures Silber. Neutrale Natriumsalze werden durch antimonfaures Kalium gefällt. Vor dem Löthrohr geht die Antimonensäure unter Leuchten in antimonfaures Antimon über, welches sich mit Soda in der Reductionsflamme reducirt und mit Kobaltlösung schmutziggriin wird.

Zum Unterschiede von Arsenäure giebt Antimonensäure in salzsaurer Lösung in der Kälte mit etwas Weinsäure, dann mit Ammoniak im Ueberschuß und nach einiger Zeit mit der Lösung einer Chlorammonium und freies Ammoniak enthaltenden Magnesiasalzlösung versetzt, keinen Niederschlag, welcher bei Arsenäure entsteht.

Antimonensäuresalze. Die Antimonensäure hat vorwaltend den Charakter eines Säureanhydrids und vereinigt sich mit Basen zu Salzen der Met- und Pyrantimonensäure, verhält sich aber der Salzsäure gegenüber

¹⁾ Polyt. Journ. 170, 157; 171, 366.

wie eine Base, indem dasselbe damit Chlorid, SbCl_3 , bildet. Die Antimonsäure Salze sind meist ungefärbt, bis auf das Kalium- und Ammoniumsalz unlöslich in Wasser und werden schon durch schwache Säuren unter Abscheidung von Antimonsäure zerlegt; viele zeigen beim Erhitzen ein Erglühen und werden dann, wenn stark erhitzt, von Säuren nicht mehr zerlegt. Die Salze lassen sich durch Erhitzen von Antimon mit salpetersauren Salzen oder durch doppelte Zerlegung mit löslichen Salzen, namentlich Chloriden, darstellen. Sie enthalten Krystallwasser, welches erst beim Glühen vollständig entweicht unter Auftreten eines Erglühens (Salze des Kupfers, Zinns, Nickels, Kobalts). Ein unlösliches oder wenigstens sehr schwer lösliches Salz bildet sie auch mit Natron; aus diesem Grunde wird das antimon-saure Kalium als Reagens für Natron angewandt. Antimon-saure Alkalien und alkalische Erden geben beim Schmelzen mit Cyankalium metallisches Antimon und beim Erhitzen mit Salmiak unter Verflüchtigung von Chlorantimon Chloralkalien. Bei anderen antimon-sauren Salzen ist die Zerlegung unvollständig.

Metantimon-saures Kalium, KSbO_3 , erhält man, indem man 1 Th. Antimon mit 4 Th. Salpeter, beide in feinem Pulver, in einen rothglühenden Tiegel einträgt und verpuffen läßt. Nach dem Erkalten pulvert man und wäscht mit kaltem oder lauwarmem Wasser aus, um das gebildete salpetrigsaure Kalium und etwa unzerlegten Salpeter zu entfernen. Kocht man dann die gewaschene Masse mehrere Stunden unter Ersetzung des verdampften Wassers, so löst sie sich zum größten Theil auf und es bildet sich ein wasserhaltiges antimon-saures Kalium, welches nach dem Filtriren durch Verdampfen als eine gummiartige Masse erhalten wird. Trocknet man dieses Salz im luftleeren Raume, so entspricht seine Zusammensetzung der Formel $\text{KSbO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$; mehrere Stunden bei 160°C . erhitzt, giebt es 2 Mol. Wasser ab und es bleibt das Salz $\text{KSbO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ zurück, welches aber in Wasser unlöslich geworden ist. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser nimmt es das verlorene Wasser wieder auf und wird löslich. Die Lösung wird durch Salmiak gefällt und bildet mit Natriumsalzen allmählig körnige Krystalle. Dasselbe giebt, sowie auch das folgende, mit Salzsäure einen stark weißen Niederschlag von Antimonsäurehydrat, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Ueberschusse der Säure löst.

Pyrantimon-saures Kalium, $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, erhält man, indem man das vorige Salz mit einem Ueberschusse von Kalihydrat glüht, oder indem man die Lösung des antimon-sauren Kaliums unter Zusatz einer großen Menge Kalihydrat verdampft, bis sie beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Wäscht man dieses Salz mit kleinen Mengen kalten Wassers, so scheidet sich ein körnig-krystallinisches Salz aus, welches saures pyrantimon-saures Salz ist und der Formel $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Dieses Salz giebt nach längerem Stehen mit Natriumsalzen (salpetersauren, schwefelsauren, kohlen-sauren, phosphor-sauren, bor-sauren) krystallinische Niederschläge (Unterschied von Kaliumsalzen); bei längerer Aufbewahrung als Lösung und namentlich beim Erhitzen geht es in gewöhnliches gummi-artiges antimon-saures Kalium über. Das pyrantimon-

saure Natrium kann sich in sehr viel heißem Wasser lösen und entsteht überall nicht als Niederschlag, wenn man eine mit Salzsäure versetzte klare Lösung von antimon-saurem Kalium auf Lösungen von Natriumsalzen wirken läßt. Ammoniak und Chlorammonium erzeugen in der Lösung des antimon-sauren Kaliums, auch wenn dasselbe freies Kali enthält, anfänglich einen geringen, später aber sich vermehrenden Niederschlag; Chlorbaryum und Chlorcalcium geben starke Niederschläge, in Chlorammonium löslich; Goldchlorid giebt mit freies Kali enthaltendem antimon-saurem Kalium fast keinen Niederschlag, erst nach langem Stehen zeigt sich eine geringe schwarze Fällung; salpetersaures Silber erzeugt eine weiße, bei Anwesenheit von Kali braune Fällung (Silberoxyd), in Ammoniak vollständig löslich (Unterschied von Antimon-oxyd). Bei Anwesenheit der geringsten Menge von Antimon-oxyd ist der Niederschlag nicht völlig löslich und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Schwefelwasserstoff bringt, wenn freies Kali nicht vorhanden, einen Niederschlag von rothem Schwefelantimon hervor.

Bei der leichten Veränderlichkeit der Verbindung kann man sich keinen Vorrath der Lösung für analytische Untersuchungen darstellen, man hat daher das krystallinische Salz für jede Prüfung zu lösen. Man wendet daher nach Reynoso zweckmäßig eine andere Lösung an, die man sich jeden Augenblick darstellen kann. In eine Lösung von Kalihydrat tröpfelt man unter Umschütteln so lange eine Lösung von Brechweinstein, als der entstehende Niederschlag von Antimon-oxyd sich noch rasch und leicht auflöst, und versetzt die Lösung von Antimon-oxyd-Kalium mit so viel übermangan-saurem Kalium, bis die Flüssigkeit eine schwach rosenrothe Farbe zeigt; der geringe Ueberschuss von übermangan-saurem Kalium wird dann durch ein paar Tropfen der ursprünglichen Antimon-oxyd-Kaliumlösung, die man zu diesem Zweck zurückgestellt hat, hinweggenommen. Die klar filtrirte Flüssigkeit kann dann zum Gebrauch dienen.

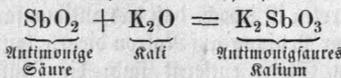
Zu bemerken ist jedoch, daß das antimon-saure Kalium nur dann zur Prüfung auf Natron dienen kann, nachdem alle übrigen Stoffe entfernt sind; die Flüssigkeit darf weder Metalloxyde, noch Erden, kein Lithion, kein Ammoniak enthalten, sie darf weder sauer noch alkalisch sein. In einer solchen Flüssigkeit ist die Reaction auf Natron allerdings ziemlich empfindlich und es entsteht noch bei $\frac{1}{1000}$ Natron in Kalilösungen ein krystallinischer Niederschlag, der sich namentlich auf Zusatz von Alkohol leicht abscheidet. Bedenkt man jedoch die Schwierigkeiten, welche die vollständige Entfernung aller fremden Stoffe voraussetzt, so erscheint die Reaction von sehr geringem Werth, namentlich da schon das Röthrohr in diesem Falle sichere Auskunft giebt, vorzüglich aber, wenn man dieses weitläufige Verfahren mit der einfachen Prüfung im Spectralapparate vergleicht.

Antimonium diaphoreticum und Stibium oxydatum album. Je nach der Darstellungsweise waren unter diesen Namen Präparate officinell, die sehr verschiedene Zusammensetzung haben. Metallisches Antimon oder auch Schwefelantimon werden in verschiedenen Verhältnissen, je nach den Vorschriften der Pharmakopöen, mit Salpeter verpufft. Die erkaltete Masse ist das Antimonium diaphoreticum non ablutum. Sie

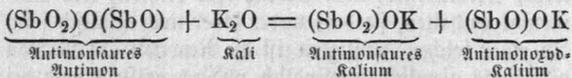
enthält je nach den angewandten Verhältnissen antimonsaures Kalium, Antimonoxyd, Antimonoxyd-Kalium, salpetrigsaures Kalium, unzeretzten Salpeter, Kali, schwefelsaures Kalium, außerdem alle aus den Verunreinigungen des rohen Antimons entstandenen Verbindungen, als: arsensaures Kalium, Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd. Manche Pharmakopöen lassen die Masse mit Wasser auswäschen, es entsteht dann das Antimonium diaphoreticum ablutum, saures antimonsaures Kalium, welches dieselben Bestandtheile wie das vorige, mit Ausnahme der löslichen Kaliumsalze, enthält. Verdampft man das dabei erhaltene Waschwasser bis zur Krystallisation, so bekommt man das Nitrum antimoniaticum; zur Trockne verdampft, bleibt das Nitrum antimoniaticum inspissatum, welches fast die Gesamtmenge des im Antimon enthaltenen Arsens enthält, zurück. Andere Pharmakopöen lassen die verpuffte Masse in Wasser eintragen und mit Salpetersäure oder Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzen und auswäschen, wobei dann Antimonensäurehydrat oder Antimonoxyd mit mehr oder weniger von den fremden Bestandtheilen zurückbleibt. In der neuesten deutschen Pharmakopöe ist das Präparat nicht enthalten.

Metantimonsaures Antimon (Antimonantimoniat, Antimontetroxyd, Antimonweiß), $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ oder $(\text{SbO}_2)\text{O}(\text{SbO})$, mit 79,2 Sb und 20,8 O.

Darstellung. Dasselbe erhält man durch Glühen von Antimonoxyd und Antimonensäure bis zum Weißwerden, wobei dieselbe Sauerstoff abgibt. Man hat diese Verbindung als antimonige Säure — dann doch wohl richtiger als Unterantimonensäure — bezeichnet, weil sie beim Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien Kohlen-säure austreibt und gewisse, doch wenig bekannte Verbindungen bildet. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß es antimonsaures Antimon ist und daß die sogenannten antimonigsauren Salze Gemenge von antimonsaurem Salz und Antimonoxyd-Metalloxyd sind:



Oder:



Das antimonsaure Antimon ist wesentlicher Bestandtheil der Spießglanz- oder Antimonasche, Cinis Antimonii, welche man durch Rösten des Schwefelantimons erhält (S. 1063). Das feingepochte Schwefelantimon wird in einem Flammofen bei vollem Luftzutritt zweckmäßig unter Zuführung von Wasserdampf unter beständigem Umrühren gelinde erhitzt, wobei der Schwefel als schweflige Säure entweicht und das Antimon oxydirt wird. Erhitzt man dabei zu stark, so schmilzt das unzeretzte Schwefelantimon, wodurch der Zutritt der Luft zu den inneren Massen aufgehoben und somit die Oxydation unterbrochen wird. Erst gegen Ende der Operation, wenn der größte Theil in antimonsaures Antimon verwandelt ist, wird die Hitze verstärkt, um auch den Rest des Schwefelantimons zu verbrennen.

Eigenschaften. Die Spießglanzasche, zur Darstellung von metallischem Antimon und von

Spießglanzglas benutzt, ist ein lockeres, graues Pulver und enthält, außer seinem Hauptbestandtheil, stets mehr oder weniger Antimonoxyd und die in Oxyde verwandelten fremden Metalle des rohen Schwefelantimons.

Das antimonsaure Antimon schmilzt nicht und verändert sich durch Glühen nicht, röthet, obgleich unlöslich in Wasser, feuchtes Lackmuspapier nach einiger Zeit, aber schwächer, als Antimonensäure, wird wenig und bei weitem weniger als letztere von Salzsäure angegriffen und giebt beim längeren Digeriren mit Weinstein keine Krystalle von Brechweinstein. Mit Kalihydrat im Silberiegel geschmolzen, erfolgt eine in Wasser vollständig sich lösende Masse, deren Lösung sich gegen salpetrigsaures Silber verschieden verhält, je nachdem das Schmelzen kürzere oder längere Zeit dauert. In ersterem Falle entsteht in der alkalischen Lösung mit Silbersalz ein schwarzer, in Ammoniak nicht löslicher Niederschlag, in letzterem Falle wegen vollständiger Ueberführung des Antimonoxydes in Antimonensäure ein schwarzer oder brauner, in Ammoniak löslicher Niederschlag. Wird die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und Goldchlorid hinzugefügt, so scheidet sich ersteren Falls metallisches Gold aus, in letzterem nicht.

Die Unterscheidung der verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons, des Antimonoxyds, der Antimonensäure und des antimonsauren Antimons, kann nach Bunsen am leichtesten und sichersten durch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure und salpetrigsaures Silberoxydammoniak geschehen. Antimonensäure und antimonsaures Antimon lösen sich, selbst wenn sie vorher stark erhitzt waren, nach Zusatz von etwas Jodkalium bei gelindem Erwärmen in Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe unter Ausscheidung von Jod, welches im überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt; Antimonoxyd dagegen wird von der Säure ohne Ausscheidung von Jod zu einer hellgelben Flüssigkeit aufgenommen. Da nur ein Dreifach-Jodantimon, nicht aber ein der Antimonensäure entsprechendes Fünffach-Jodantimon existirt, so entsteht bei Anwesenheit von Antimonensäure 1 Mol. Dreifach-Jodantimon, während 2 At. freies Jod abgeschieden werden und sich durch ihre braune Farbe zu erkennen geben; ist nur Antimonoxyd zugegen, so bildet sich nur Dreifach-Jodantimon. Ist die Menge der gelösten Antimonensäure nicht zu gering, so zeigt die Flüssigkeit beim Kochen violette Dämpfe. Aber selbst wenn die nachzuweisende Menge derselben nicht mehr als einige Hundertstel eines Milligramms beträgt, so reicht es hin, die etwas verdünnte Lösung derselben mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu schütteln, um in diesem die weichenblaue oder bei geringeren Mengen die amethystrothe Jodfärbung hervorzubringen. Es versteht sich von selbst, daß bei diesen Versuchen nur chlorfreie Salzsäure und kein Jodkalium benutzt werden darf, welches Spuren von jodsaurem Kalium enthält. Die verdünnte Salzsäure darf daher, mit etwas Jodkalium versetzt und mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, diesen durchaus nicht färben. Weller¹⁾ hat auf obiges Verhalten der Oxyde gegen Jodkalium eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Antimons basirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 213, 364.

Antimon säure und antimon saures Antimon oxyd können daher leicht durch diese Reaction von reinem Antimon oxyd unterschieden werden. Zur Unterscheidung der beiden ersteren unter sich kann das salpetersaure Silber ammonium benutzt werden. Das Silber oxyd wird in diesem Salze durch freies oder mit Antimon säure verbundenes Antimon oxyd zu schwarzem Silber oxydul reducirt. Reibt man daher die zu prüfende Drydationsstufe mit Wasser zu einem milchigen Tropfen an, den man auf einer Porzellan tasse eintrocknet, so erhält man einen schwarzen Fleck, sobald man die von dem matten Anflug von Antimon oxyd bedeckte Stelle mit dem Silber salz übergießt und gelinde erwärmt.

Nach Wöttger¹⁾ entsteht, wenn man zu einer Lösung von Antimon in Königswasser verdünnte Ferrochankaliumlösung setzt, eine von Blumenfabrikanten anwendbare Farbe von reinem Kornblumenblau, mit Delphin, Gummi, Peim und Stärke gut zu behandeln, nicht aber auf Kalk anwendbar. Mit Chrom- oder Zinkgelb gemischt, entsteht eine wenig giftige grüne Farbe, als Arsen grün, ist aber weniger haltbar und durch Aetzalkalige z. B. von den Händen zu entfernen. Kraus²⁾ erzeugt das sogenannte Antimonblau einfacher durch Versetzen von Brechweinsteinlösung mit Salzsäure und Blutlaugensalz. Nach demselben enthält die Farbe aber gar kein Antimon und sie entsteht schon beim Kochen von Blutlaugensalz mit Salzsäure allein, gehört demnach ins Gebiet des Eisenblaus. Die Gegenwart von Antimon befördert indeß die raschere Entstehung des blauen Niederschlages.

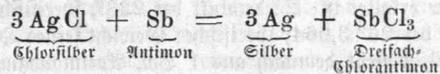
Antimonwasserstoff³⁾, SbH_3 , mit 97,6 Sb und 2,4 H. Darstellung. Gelindes Erwärmen (bei 25 bis 30° C.) einer granulirten Legirung von 70 Th. Zink und 30 Th. Antimon mit 15 bis 20 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 7 bis 8) oder, wenn das Antimon arsenhaltig, Lösen von 10 Th. reinem Antimon oxyd und 15 Th. Weinsäure in 100 Th. Wasser unter Erwärmen, Zusatz von 20 Th. reinem Zink und 300 Th. verdünnter Schwefelsäure, wobei aber Antimonwasserstoff mit bis 20 Volumprocenten Wasserstoff erfolgt. Auch entsteht das Gas, wenn man eine concentrirte Lösung von Antimonchlorid mit Schwefel- oder Salzsäure und Zink zusammenbringt, oder wenn Natriumamalgam auf Antimonchlorid wirkt, oder wenn man 400 Th. 2procentiges Natriumamalgam mit 8 Th. frischem reducirtem Antimon zusammenknetet und durch allmähigen Zusatz von Wasser zersetzt. Dieses Gas ist insofern von Wichtigkeit, als es sich unter denselben Umständen wie Arsenwasserstoff bildet und zur Erkennung des Antimons dienen kann; dabei finden jedoch ganz ähnliche Erscheinungen statt, wie bei der Bildung und dem Auftreten des Arsenwasserstoffs, so daß beide leicht verwechselt werden können. Die Unterscheidungsmerkmale beider werden bei der Nachweisung des Arsens näher erörtert werden.

Eigenschaften. Antimonwasserstoffgas ist farblos, von ekelerregendem Geruch und unangenehmem Geschmack; 1000 ccm Wasser lösen bei 10,5° 4 ccm des Gases. Langsam im zerstreuten Tageslichte, rasch im Sonnenlichte bildet es mit Schwefel Schwefelantimon ($2SbH_3 + 6S = Sb_2S_3 + 3H_2S$).

Das durch Chlorcalcium getrocknete, farb- und geruchlose Antimonwasserstoffgas verbrennt mit grünlicher Flamme unter Ausstoßung eines weißen Rauches von Antimon oxyd. Läßt man die Flamme einen kalten Körper (z. B. eine Porzellanschale) berühren, so scheiden sich darauf mattschwarze Flecken von metallischem Antimon ab. Leitet man es durch eine glühende Röhre, so wird es in freies Wasserstoffgas und metallisches Antimon zerlegt, wobei das letztere sich als schwarzer metallglänzender Ring in dem kälteren Theile des Rohres anlegt. Der Antimonspiegel unterscheidet sich vom Arsenpiegel durch seine schwarze Farbe, geringeren Glanz, Unlöslichkeit in einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium und seine geringe Flüchtigkeit im Wasserstoffstrom. Durch eine Lösung von salpetersaurem Silber geleitet, wird das Gas sofort zersetzt, indem sich schwarzes Antimon Silber abscheidet¹⁾ ($SbH_3 + 3AgNO_3 = Ag_3Sb + 3HNO_3$). Leitet man Antimonwasserstoff in eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht nach Poles die gelbe Lösung der Verbindung $Ag_3Sb + 3AgNO_3$.

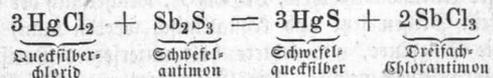
Es existirt außerdem noch ein fester Antimonwasserstoff (S. 1083).

Dreifach-Chlorantimon²⁾ (Antimonchlorür, Antimontrichlorid), $SbCl_3$, mit 53,3 Sb und 46,7 Cl. Bildung und Darstellung. Dreifach-Chlorantimon entsteht, wenn man 3½ Th. Chlor Silber mit 1 Th. metallischem Antimon erhitzt; es wird dabei metallisches Silber abgeschieden, das Dreifach-Chlorantimon verflüchtigt sich und kann durch Abkühlung der Dämpfe condensirt werden:



Schon Basilus Valentinus stellte es dar durch Erhitzen von 8 Th. Quecksilberchlorid mit 3 Th. Antimon, wobei es sich unter Abscheidung von metallischem Quecksilber bildet.

Erhitzt man 2 Th. Schwefelantimon mit 4½ Th. Quecksilberchlorid, so entsteht Dreifach-Chlorantimon und Schwefelquecksilber:



Wird die Operation in einer Retorte vorgenommen, so destillirt das Dreifach-Chlorantimon über und zuletzt sublimirt das Schwefelquecksilber (Cinnabaris antimonii) in den Hals der Retorte.

Leitet man Chlor langsam über erhitztes Antimonpulver, so entsteht unter Flammenbildung vorwaltend

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1883, S. 2444.

²⁾ Chem. Ztg. Repert. 1887, S. 194.

¹⁾ Polyt. Journ. 204, 160.

²⁾ Polyt. Journ. 209, 28.

³⁾ Jahresber. d. Chem. 1865, S. 228 (Humbert); 1876, S. 267 (Zones); Chem. Ztg. Repert. 1887, S. 214.

Dreifach-Chlorantimon, wenn rasch, so daß die ganze Oberfläche des erhitzten Antimons von einer Flamme bedeckt ist, vorwiegend Fünffach-Chlorantimon. — Am leichtesten erhält man es; indem man 1 Th. feingepulvertes rohes Schwefelantimon mit 2,5 Th. roher concentrirter Salzsäure von 1,165 spec. Gew. bei gelinder Wärme digerirt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, dann bei Siedehitze verdampft, bis ein Tropfen beim Erkalten erstarrt, und die concentrirte Flüssigkeit in einer Retorte mit weitem Halse destillirt ($\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$). Durch die Behandlung mit Salzsäure wird das Schwefelantimon zerlegt, unter Entweichen von Schwefelwasserstoffgas bildet sich eine Lösung von Dreifach-Chlorantimon, welches alle Verunreinigungen des künstlichen Schwefelantimons als Chloride enthält. Beim Eindampfen entweicht das flüchtige Dreifach-Chlorarsen; destillirt man dann, so geht das reine Dreifach-Chlorantimon über, während das schwerflüchtige Eisenchlorid und nicht flüchtiges Chlorblei zurückbleiben. Da das Dreifach-Chlorantimon schon bei 72° C. erstarrt, so muß man den Hals der Retorte warm halten, um eine Verstopfung zu vermeiden; hat sich eine größere Menge davon im Halse angesammelt, so schmilzt man sie durch Annäherung einer glühenden Kohle oder einer Flamme; die ölige Flüssigkeit fließt dann in die Vorlage hinab. Nach der Eigenschaft, beim Erkalten zu einer weißen Masse zu erstarren, hat man das Präparat früher feste Antimonbutter, *Butyrum Antimonii concretum*, genannt.

Auch durch Auflösen von Antimonoxyd in Salzsäure entsteht das Präparat.

Eigenschaften. In der Kälte starre, blätterig-kristallinische, weiche Masse, farblos, bei 73° C. zu einer farblosen oder schwach gelblichen öligen Flüssigkeit schmelzend. Orthorhombische Krystalle erhält man beim Erkaltenlassen einer heiß gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff oder durch Ausgießen des noch flüssigen Theiles, nachdem die geschmolzene Substanz theilweise wieder erstarrt ist; Siedepunkt bei 223°, spezifisches Gewicht bei 26° 3,064, spezifisches Gewicht seines Dampfes 8,106, besteht demnach aus 1 Vol. Antimondampf und 3 Vol. Chlorgas, verdichtet zu 2 Vol. Chlorantimon. In Alkohol löslich und höchst ägend. Bei feuchter Luft stößt es weißliche Nebel aus und zerfließt zu einer milchichten Flüssigkeit; nimmt diese noch mehr Wasser auf, so scheidet sie einen weißen Niederschlag eines basischen Salzes aus. Auf Zusatz von Wasser zerfällt das Dreifach-Chlorantimon in ein basisches Salz (voluminöses Antimonoxydchlorid, $\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$, welches sich bei längerem Stehen setzt und kristallinisch werden kann) und freie Salzsäure, und letztere hält unzersetztes Dreifach-Chlorantimon gelöst. Die Gegenwart von Weinsäure oder viel freier Salzsäure verhindert die Fällung, weil das sich abscheidende Salz von beiden Säuren gelöst wird. Die schwächste Säure, bei der sich Antimonchlorid unzersetzt erhalten läßt, muß in 100 Th. Wasser noch 15 Th. Salzsäure von 20° B. enthalten, bei weniger Säure findet Trübung statt. Nach Ditté besteht das Drychlorid aus SbClO_2 und scheidet sich durch Wasser aus, bis in 11 Flüssigkeit 159 g freie Säure enthalten sind, worauf sich die Substanz unzersetzt löst. Dieselbe

wird bei 100° C. durch Wasser wieder zerlegt. Das durch Erhitzen von SbCl_3 mit Alkohol erhaltene reine Drychlorid, SbOCl , bildet farblose Krystalle und wird durch Wasser unter Bildung von basischen Drychloriden zerlegt. Bei Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der milchichten Flüssigkeit wird dieselbe klar und Salpetersäure giebt dann keine Fällung. Fügt man Salpetersäure gleich zu einer durch Wasser getriebenen Lösung, so wird sie auch klar, aber bei längerem Stehen trüben sich beide Lösungen. Concentrirte Schwefelsäure läßt sich in der Kälte mit dem Dreifach-Chlorantimon mischen, beim Erhitzen tritt aber Zersetzung ein, Salzsäure verdampft und es bildet sich schwefelsaures Antimon. Beim Erkalten einer heißen, eben noch klaren Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure scheidet sich eine reichliche Menge von Drychlorid, $\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$, ab (Unterschied von Wismuth).

Beim Destilliren einer Antimonchloridlösung mit verdünnter Salzsäure geht zuerst mit den Wasserdämpfen Chlorwasserstoffsäure über, dann Antimonchlorid und zuletzt verflüchtigt sich wasserfreies Chlorid, im Halse der Retorte erstarrend. Destillirt man die salzsaure Lösung mit Salpetersäure, so gehen nur Salz- und Salpetersäure über ohne Antimon und erst letzteres als SbCl_3 , wenn erstere beiden entfernt sind, als krystallinisches festes Hydrat im Halse der Retorte, welches zum Theil in der Hitze unter Chlorentwicklung in SbCl_3 übergeht, meist unter Zurücklassung von Antimonensäure (Unterschied von Zinnchlorid). Das Dreifach-Chlorantimon absorbirt Ammoniakgas und verbindet sich damit zu einem starren weißen Körper, $\text{SbCl}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$, der bei gelindem Erwärmen alles Ammoniak wieder abgiebt. Mit Chloriden, Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlorstrontium verbindet es sich zu krystallinischen Doppelsalzen.

Flüssige Speißglanzbutter (*Butyrum Antimonii liquidum*, *Stibium echloratum solutum*, *Cauterium antimoniale*, *Liquor Stibii chlorati* oder *maritatici*), salzsaures Dreifach-Chlorantimon. Unter diesem Namen war eine Lösung von Dreifach-Chlorantimon in Salzsäure officinell. Man stellt es dar durch Lösen von Schwefelantimon in Salzsäure, wie oben beschrieben ist. Nach der Vorschrift der früheren preussischen Pharmacopöe soll 1 Th. rohes Schwefelantimon in 4 Th. concentrirter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit so weit eingedampft werden, bis der Rückstand noch 1 Th. wiegt, und dieser soll dann in so viel einer Mischung von 1 Th. Salzsäure (1,12 spec. Gew.) und 4 Th. Wasser gelöst werden, bis die Flüssigkeit ein spezifisches Gewicht 1,345 bis 1,350 hat.

Nach der Pharmacopoea germanica von 1872 erfolgt das Präparat, wenn man 1 Th. feingeriebenes, möglichst bleifreies Schwefelantimon mit 5 Th. reiner Salzsäure bei allmählig steigender Wärme digerirt, so lange sich Schwefelwasserstoff entwickelt, die erhaltene Flüssigkeit durch Asbest filtrirt, das Filtrat destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit beim Vermischen milchicht wird, und die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit mit so viel verdünnter Salzsäure versetzt, bis sie ein spezifisches Gewicht von 1,34 bis 1,36 erhält. Die gelbe, klare, ölarartige, ägende Flüssigkeit ist in mäßiger Dose gänzlich flüchtig und giebt mit 4 bis 5 Th. Wasser ge-

mischt einen Brei. Wird dieser filtrirt, so darf im Filtrat weder Weinsäure, noch schwefelsaures Natrium eine Trübung hervorbringen (Blei), auch Ammoniak im Ueberschuß die Flüssigkeit nicht blau färben (Kupfer).

In die deutsche Pharmacopöe von 1882 ist das Präparat nicht mehr aufgenommen.

Reichardt¹⁾ behandelt zur Herstellung von Liqueur stibii chlorati 1 Th. gepulvertes Schwefelantimon mit 4 Th. roher Salzsäure, erhitzt allmählig zum Sieden, filtrirt nach Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung und verdünnt mit der sechsfachen Menge Wasser. Der Niederschlag von basischem Chlorantimon wird decantirt, auf einem Filter zwei- bis dreimal mit Wasser nachgewaschen, bei 20 bis 30° C. getrocknet, 1 Th. der Substanz mit 3,5 Th. reiner 25 procentiger Salzsäure übergossen, unter öfterem Umrühren 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und filtrirt. Durch Zusatz von Salzsäure oder durch Eindampfen wird die Flüssigkeit auf ein specifisches Gewicht von 1,340 bis 1,360 mit annähernd 33,3 Proc. Antimontrichlorid gebracht.

Prüfung. 1 Th. des nach Reichardt's Methode dargestellten Antimonchlorids muß mit 5 Th. Wasser gemischt einen Brei geben, welcher sich auf Zutropfen von concentrirter Schwefelsäure und unter Umrühren in eine völlig klare Flüssigkeit verwandelt (kein Blei), die mit überflüssigem Ammoniak versetzt, nicht blau wird (kein Kupfer), und erwärmt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Aenderung erleidet (kein Schwefelarsen und Schwefel). Oder man schüttelt 2 ccm der früher officinellen Lösung mit 10 ccm destillirtem Wasser, löst in dem Filtrat etwa 0,5 g Weinsäure und prüft einen Theil der Probe mit Glaubersalzlösung auf Blei, einen anderen mit Ammoniak auf Kupfer, wo dann resp. eine schwache Trübung und ein bläulicher Schimmer zulässig ist.

Anwendung. Die Antimonbutter dient zum Brüniren der Eisenwaaren, namentlich der Flintenläufe, welche dadurch eine braune, bronzartige Farbe (Eisenoxyd und Antimon) erhalten. Man reibt 100 Th. flüssige Spießglanzbutter mit 10 Th. Olivenöl zusammen, dann mit der entstandenen feisenartigen Masse die Flintenläufe mittelst eines weichen Tuches gleichmäßig ab und läßt dieselben bis zum folgenden Tage stehen, wo sie sich mit einer Kosschicht überzogen haben. Nach dem Abwischen mit einem geölten Tuche nimmt der Lauf eine schmutzige Farbe an, welche nach nochmaliger Wiederholung des obigen Processes den gewünschten braunen Ton annimmt, worauf man mit dem Polirstahl polirt. — Als Beize auf Glanzleder ertheilt das Chlorantimon demselben eine tiefgelbe Farbe; dasselbe dient zum Beizen auf Silber; zum Schwarzfärben von Zink, indem man eine Mischung von 10 Th. flüssiger Antimonbutter, 5 Th. roher Salzsäure und 50 Th. Weingeist mittelst leinenen Lappens aufreibt; ferner zur Darstellung von Lackfarben, besonders aus Farbhölzern, von pharmaceutischen Präparaten und als Aetzmittel für wunde Stellen bei Thieren. Die Antimonbutter enthält häufig Eisen, zuweilen Arsen, Blei und

Kupfer, welche Stoffe bei Anwendung der Substanz als Aetzmittel schädlich sein können. Zur Erzielung einer reinen Substanz sind reine Rohstoffe zu nehmen, oder man muß das Chlorantimon destilliren (S. 1106).

Antimonoxychlorid, Chlorantimon = Antimonoxyd, basisches Chlorantimon, Algarothpulver (nach dem Arzte Algarotto, † 1604, benannt), Pulvis Algarothi s. angelicus, Mercurius vitae, entsteht durch Zersetzung des Dreifach-Chlorantimons mit Wasser als flockiger weißer Niederschlag, der unter Wasser zu kleinen mikroskopisch feinen Kristallnadeln zusammensinkt. Seine Zusammensetzung ist nicht constant; je nachdem man bei der Fällung mehr oder weniger Wasser anwendet, je nachdem man längere oder kürzere Zeit mit kaltem oder warmem Wasser auswäscht, enthält der Niederschlag mehr oder weniger Chlorantimon; bei der Behandlung mit kochendem Wasser bleibt fast reines Antimonoxyd zurück ($2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$). Das mit kaltem Wasser gefällte Präcipitat besteht nach Peligot aus $\text{SbCl}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ oder $\text{SbOCl} (\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl} + 2\text{HCl})$, beim Fällen von saurem Chlorantimon mit heißem Wasser oder bei längerem Kochen des Niederschlages in der Flüssigkeit verschieden zusammengesetzt, meist $2(\text{SbOCl})\text{Sb}_2\text{O}_3$ ($4\text{SbCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 2(\text{SbOCl})\text{Sb}_2\text{O}_3 + 10\text{HCl}$). Durch einen Sodazusatz kann man dem Präcipitat das Chlor, sowie einen Arsensäuregehalt entziehen.

Das Algarothpulver ist insofern von technischer Wichtigkeit, als es das zur Darstellung von chemisch reinem Antimonoxyd geeignetste Material ist und als solches namentlich zu der fabrikmäßigen Darstellung von Brechweinstein dient. Seiner Bereitung geht die des Dreifach-Chlorantimons voraus und diese ist ganz wie oben angegeben. Rohes Schwefelantimon wird mit Salzsäure gekocht, bis keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff mehr stattfindet und noch ein Rückstand von unzerlegtem Schwefelantimon bleibt; die Lösung geschieht in gläsernen Kolben oder Retorten oder in geräumigen Schalen von Porzellan oder Steinzeug im Sandbade. Wegen des massenhaft entweichenden Schwefelwasserstoffs ist es zweckmäßig, zur Darstellung im Großen ein besonderes Sandbad, nur von einem leichten Bretterdach überdeckt, im Freien zu errichten. Nach beendigter Lösung läßt man erkalten, gießt die Flüssigkeit, soweit es thunlich ist, von dem ungelösten Schwefelantimon ab und läßt den Rest auf einem Trichter von Steinzeug, in dem sich eine Schicht von grobem Sand befindet, abtropfen. Die klare Flüssigkeit gießt man in ein großes mit Wasser gefülltes Gefäß, in dem Verhältniß, daß auf 1 Th. Lösung etwa 20 Th. Wasser kommen. Durch starkes Umrühren sorgt man für rasche Vermischung und läßt dann 24 Stunden ruhig stehen. Der schwere weiße Niederschlag hat sich am Boden abgesetzt und wird durch Decantation von der überstehenden Flüssigkeit befreit. Diese Flüssigkeit enthält neben freier Salzsäure einen Theil des Chlorantimons gelöst, außerdem aber alles Eisen, Blei, Kupfer, welche im rohen Schwefelantimon enthalten waren; durch Zusatz von Kalkmilch kann man alle Metalloxyde fällen und durch Reduction mit Kohle ein unreines metallisches Antimon

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1881, S. 347.

gewinnen. Das Algarothpulver wird von Neuem in Wasser aufgerührt und durch wiederholte Decantation so lange gewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt und auf Zusatz von Blutlaugensalz weder getrübt wird, noch eine blaue Färbung zeigt, ein Beweis, daß alles Eisenchlorid und Chlorblei ausgewaschen ist.

Das Algarothpulver ist im reinen Zustande blendend weiß, häufig ist es aber schwach gelblich gefärbt von einem geringen Gehalt an Schwefelantimon. Dieses rührt daher, daß die Lösung des Dreifach-Chlorantimons leicht Spuren von Schwefelwasserstoff zurückhält, welches dann orangefarbenes Schwefelantimon fällt. Will man dieses vermeiden, so muß man entweder die Lösung vor der Zersetzung sehr anhaltend kochen oder ihr zunächst nur so viel Wasser zusetzen, bis eine geringe Trübung entsteht. Das Schwefelantimon fällt dann zuerst nieder und kann durch Filtration entfernt werden. Bei der Bereitung von Brechweinstein ist die Spur von Schwefelantimon aber nicht hinderlich und lohnt die Mühe der Abcheidung nicht. Die Unreinigkeiten des Schwefelantimons werden durch das Auswaschen vollständig entfernt; um dieses aber zu erleichtern, ist es immerhin zweckmäßig, das Chlorblei vor der Fällung auskrystallisiren zu lassen.

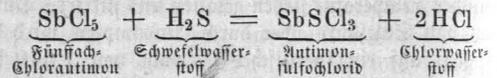
Es ist manchmal empfohlen worden, der Salzsäure bei der Lösung des Schwefelantimons eine geringe Menge Salpetersäure zuzusetzen. Dieses ist aber vollkommen zwecklos und kann unterbleiben.

Das Algarothpulver löst sich in Weinsäure und Salzsäure; aus der Lösung der letzteren fällt Schwefelwasserstoff orangefarbenes Schwefelantimon, Kali und kohlen-saures Kalium einen weißen, im Ueberschuß des Fällungs-mittels löslichen Niederschlag, unlöslich in Ammoniak und kohlen-saurem Ammoniak. Beim Digeriren mit einer verdünnten Lösung von kohlen-saurem Natrium darf das Präparat keine Schwefelsäure von vorhandenem basisch-schwefelsauren Antimon abgeben. In der salz-sauren Lösung erkennt man einen Eisengehalt durch Blutlaugensalz, nachdem der größte Theil des Chlorantimons durch Wasser zersetzt ist. Eine bei Zusatz von über-schüssigem Weingeist eintretende und durch Salzsäure-zusatz nicht verschwindende Trübung deutet auf Chlorblei.

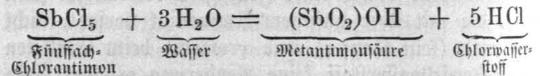
Fünffach-Chlorantimon (Antimonchlorid, Antimonpentachlorid), $SbCl_5$ mit 40,7 Sb und 59,3 Cl, bildet sich unter Feuererscheinung, wenn man feingepulvertes Antimon in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäß schüttet. Man stellt es am leichtesten dar, indem man in eine mit gepulvertem Antimon gefüllte Retorte einen raschen Strom von getrocknetem Chlorgas leitet. Durch die Absorption des Gases wird die Temperatur so erhöht, daß der größte Theil des Products überdestillirt, nur gegen Ende der Operation ist gelinde Erwärmung nöthig. — Das Dreifach-Chlorantimon absorhirt das Chlorgas sehr leicht und verwandelt sich in Fünffach-Chlorantimon. — Beim Behandeln der Lösung von Dreifach-Chlorantimon mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium entsteht ebenfalls das Chlorid.

Im reinen Zustande ist es eine gelbliche, an der Luft stark rauchende, schwere Flüssigkeit, welche in einer Kälte-

mischung von Schnee und Kochsalz krystallinisch erstarrt und bei -6° wieder schmilzt. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, wobei jedoch partielle Zersetzung eintritt; es wird Chlor frei und Dreifach-Chlorantimon bleibt zurück. Nach Mitscherlich beginnt es schon von 24° an Chlor abzugeben, die Temperatur steigt dann immer höher, bis bei 140° unzersetztes Fünffach-Chlorantimon destillirt, bei 200° bleibt nur noch Dreifach-Chlorantimon zurück. In der Kälte absorhirt es ölbildendes Gas in großer Menge und giebt dann bei gelinder Erwärmung Aethylchlorid ab, während Dreifach-Chlorantimon zurückbleibt. Durch trockenen Schwefelwasserstoff wird es unter Abscheidung von Salzsäure zersetzt, es entsteht dabei ein Körper, welcher dem Fünffach-Chlorantimon entspricht, aber an Stelle von 2 Atomen Chlor 2 Atome Schwefel enthält:



Aus feuchter Luft absorhirt es Wasser und scheidet dann Krystalle von gewässertem Fünffach-Chlorantimon ab; diese zerfließen, indem sie mehr Wasser aufnehmen, zu einer dicken Flüssigkeit. Beim Vermischen mit einer gewissen Menge Wasser wird es sofort in Metantimon-säure und Salzsäure zerlegt:



nach Anderen in Pyroantimon-säure, Sb_2O_3, H_4 .

Um die Antimon-säure auf diese Weise darzustellen, kann man in die salzsaure Lösung des Dreifach-Chlorantimons Chlorgas einleiten und dann die Flüssigkeit mit Wasser zersetzen.

Nimmt man zu wenig Wasser, so erfolgt keine Zersetzung, sondern dasselbe verbindet sich mit dem Fünffach-Chlorid zu einer festen Verbindung; wenn zu viel Wasser, so bleibt die Flüssigkeit klar. Nach Daubrowa giebt Fünffach-Chlorantimon, durch Wasser zersetzt, $Sb_2H_3O_9$, dieses beim Trocknen über Schwefelsäure, SbH_3O_4 , bei 100° $Sb_2H_4O_7$, bei 200° $SbHO_3$ und bei 275° Sb_2O_3 . Läßt man bei niedriger Temperatur Antimonchlorid auf Schwefelkohlenstoff einwirken, so entsteht nach Bertrand Tetrachlorkohlenstoff und Antimon-sulfchlorid ($2SbCl_3 + CS_2 = 2SbCl_3S + CCl_4$); letzteres zerfällt beim Erwärmen in Antimonchlorid und freien Schwefel. Weller¹⁾ hat eine Methode zur Antimonbestimmung darauf basirt, daß das Pentachlorid in salz-saurer Lösung für je 1 At. Antimon 2 At. Jod aus Jodkalium abscheidet, welches ersteres mit verdünnter schwefliger Säure titrirt wird.

Dreifach-Schwefelantimon (Antimon-sulfid, Antimon-tri-sulfid), Stibium sulfuratum nigrum, Sb_2S_3 mit 71,7 Sb und 28,3 S. Darstellung und Eigenschaften. Das Dreifach-Schwefelantimon hat zwei verschiedene Formen, es ist krystallisirt oder amorph. Krystallisirt wird es stets erhalten, wenn Antimon und Schwefel sich direct vereinigen, also beim Zusammen-schmelzen beider in den äquivalenten Verhältnissen von

1) Frejen. Ztschr. 1883.

Sb_2S_3 in einem hessischen oder Graphittiegel und mehrmaligem Umschmelzen des erfolgenden Productes mit einem Ueberschusse von Schwefel. Nach Spring lassen sich gepulvertes Antimon und Schwefel bei einem Drucke von 6500 Atm. zu einer dem Grauspießglanz ähnlichen Masse vereinigen, welche sich in heißer Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung löst. Das Grauspießglanzerz und das sogenannte rohe Schwefelantimon, Antimonium crudum (f. S. 1045), sind die krystallisirte Modification. Es fällt dagegen als amorpher Niederschlag, wenn Antimonoxydsalze oder Dreifach-Chlorantimon durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden, oder indem man ein Doppelsalz von Dreifach-Schwefelantimon mit Schwefelmetall, ein Sulfantimonit, erhalten durch Kochen von 6 Th. Antimonium crudum und 6 Th. Kalihydrat mit 180 Th. Wasser, durch verdünnte Säuren zerlegt. In diesem Zustande ist es ein dunkel orangefarbiger Niederschlag und enthält Wasser. Trocknet man es bei 100° , so wird es braunroth, ohne aber seinen Wassergehalt abzugeben. Erst bei 200° C. wird es vollständig entwässert, geht aber dabei in die krystallisirte Modification über, wird schwarz, krystallinisch, ein Leiter der Electricität und dichter (2,4 spec. Gew.), während es im rothen Zustande amorph und Nichtleiter der Electricität war. Umgekehrt läßt sich die krystallisirte in die amorphe Modification überführen, indem man das schwarze Schwefelantimon zum Schmelzen erhitzt und es durch Eingießen in kaltes Wasser rasch abkühlt; zerrieben giebt es dann ein rothbraunes Pulver. Bei Luftabschluß schmilzt das Schwefelantimon schon bei schwacher Rothgluth und verdampft in Weißglühhitze; bei Luftzutritt in der Hitze entstehen schweflige Säure, flüchtiges Antimonoxyd und nichtflüchtiges antimonfaures Antimon; bei beschränktem Luftzutritt und viel Wasserdampf Antimonoxyd und Schwefelwasserstoff. Sowohl das schwarze wie das rothe Präparat gehen im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur (auch mit Eisen und Zink erhitzt) in metallisches Antimon über unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, werden von Salpetersäure oxydirt, geben mit concentrirter Schwefelsäure schwefelfaures Antimon, Schwefel und schweflige Säure, lösen sich in heißer concentrirter Salzsäure (Schwefelarsen ist unlöslich, doch eignet sich dieses Verhalten nicht zur quantitativen Scheidung, da mit dem Antimon immer etwas Arsen in Lösung geht), in Königswasser unter Bildung von Chlorid, Schwefelsäure und Schwefel und in Kalilauge; kohlenfaure Alkalien lösen unter gleichzeitiger Bildung von antimonigsaurem Alkali das rothe Schwefelantimon in Kochhitze, beim Erkalten scheidet sich dasselbe mit Antimonoxyd (Kermes minerale) größtentheils wieder ab. Die Zersetzung des Schwefelantimons durch Salzsäure jeder Concentration schreitet nach Lang¹⁾ bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande zwischen der Menge freier Salzsäure und des in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoffs vor, so daß desto mehr Salzsäure wirkungslos bleibt, je mehr Schwefelwasserstoff die Lösung enthält. Wird letzterer fortwährend entfernt, so tritt vollständige Lösung ein. Sogar durch reines Wasser wird Schwefelantimon

beim Kochen allmählig in Oxyd verwandelt. Ammoniak löst die Schwefelung nur wenig. Beim Schmelzen mit kohlenfaurem Alkali löst sich Schwefelantimon auf, indem sich ein Theil Antimon metallisch abscheidet; beim Kochen der Schmelze mit Wasser entsteht eine Lösung, aus welcher sich beim Erkalten braunrothes Schwefelantimon absetzt. Auch Cyankalium entzieht dem Schwefelantimon nicht seinen ganzen Schwefelgehalt, indem sich neben Rhodankalium ein Schwefelsalz von Schwefelkalium und Schwefelantimon bildet. Schmilzt mit Antimonoxyd unzerlegt zu Spießglanglas, mit Antimonsäure unter Entweichen von schwefliger Säure zusammen; giebt mit vielen basischen Metallsulfuren, z. B. von Blei, Kupfer, Silber etc. Sulfosalze, wie solche in manchen Mineralien vorkommen (Bournonit, Zinkenit, Sprödgläserz etc.). Beim Auflösen von Schwefelantimon in Lösungen der Schwefelalkalien¹⁾ oder beim Zusammenschmelzen derselben, sowie von Schwefelantimon, schwefelfaurem Alkalisalz und Kohle entstehen sogenannte Antimon-schwefel-lebern oder Spießglangz-lebern, welche in Wasser mit abnehmendem Schwefelantimongehalt um so löslicher werden und beim Verdunsten krystallisirte Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung geben. Bei Zusatz von Säuren zur Lösung scheidet sich amorphes Schwefelantimon ab. Wird Schwefelantimon mit Alkalisalzen geschmolzen, so entsteht ein Sulfo- und ein Sauerstoffsalz ($2Sb_2S_3 + 2K_2O = 3SbKS_2 + SbKO_2$), welches beim Versetzen mit Säure ohne Entwicklung von Wasserstoff amorphes Sulfid entläßt ($3SbKS_2 + SbKO_2 + 4HCl = 2Sb_2S_3 + 4KCl + 2H_2O$). An der Luft gehen gelöste Antimonlebern unter Sauerstoffaufnahme in Antimonoxyd und Sulfantimoniat über ($5Sb_2S_3 + 6O = 3Sb_2S_5 + 2Sb_2O_3$).

Beim Erhitzen des Schwefelantimons mit Salmiak verflüchtigt sich das Antimon vollständig und giebt mit reducibaren Metalloxyden, z. B. Antimonsäure, Antimonoxyd und schweflige Säure. Eisen und andere Metalle zersetzen das Schwefelantimon in der Hitze. Dasselbe schmilzt sehr leicht (Splitter davon schon in der Kerzenflamme, zum Unterschied von Pyrolusit), giebt beim Rösten schweflige Säure und Antimonoxyd, welches mit Schwefelantimon zusammenschmilzt (Spießglangglas) und beim weiteren Rösten in antimonfaures Antimon übergeht. Mit Salpeter erhitzt verpufft es, wie Antimon. Reibt man in einer großen Reibschale eine kleine Messerspitze voll chlorfaurem Kalium, so daß das Salz überall an der Wand der Schale haften bleibt, streut eine Messerspitze voll Schwefelantimon möglichst gleichmäßig in der Schale aus und reibt (die Hand mit einem Tuche unwickelt), so entzündet sich das Gemenge, wo es vom Pistill getroffen wird, mit lauten, peitschentnall-ähnlichen Schlägen. Gleiche Theile der beiden Substanzen mittelst einer Federfahne auf Papier zusammen gemischt, eine ganz kleine Messerspitze davon in etwas Seidenpapier gewickelt und auf einem Ambos mit dem Hammer kräftig geschlagen, giebt eine Explosion.

Während das aus dem künstlichen Schwefelantimon erhaltene Sulfid nur schwierig zu reinigen ist, so läßt sich dasselbe in reinem Zustande erhalten, wenn man

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 18, 2714.

¹⁾ Chemiker 3tg. 1886, Nr. 11.

13 Th. reines gepulvertes Antimon mit 5 Th. Schwefel innig gemengt in einem glühenden Tiegel verpuffen läßt, den Rückstand unter einer Kochsalzdecke zusammenschmilzt und die entschlackte Masse nochmals mit Schwefel unter Kochsalz zum Schmelzen erhitzt.

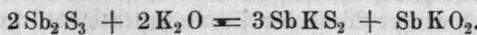
Anwendung. Das auf nassem Wege dargestellte Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , dient zum Vulcanisiren des Kautschuk, welchem es eine rothbraune Farbe ertheilt, das natürliche zur Darstellung von metallischem Antimon (S. 1062) und zu einer Anzahl von Arzneimitteln, von denen u. A. die nachstehenden aufgeführt werden mögen, welche aber in der neuesten deutschen Pharmacopöe vom Jahre 1882 keine Aufnahme mehr gefunden haben.

Kermes minerale¹⁾. Bildung. Man unterscheidet oxydfreien Mineralkermes (Stibium sulfuratum rubeum sine oxydo stibico), die amorphe Modification von Sb_2S_3 , und oxydhaltigen Mineralkermes (Stibium sulfuratum rubeum cum oxydo stibico, Stibium oxysulfuratum, Karthäuserpulver), ein Gemenge von amorphem, hydratischem Antimontrisulfid mit mikroskopisch kleinen Krystallen von Antimonoxyd, letzteres Präparat schon von Glauber 1658 dargestellt und im Jahre 1720 das Geheimniß seiner Fabrication abgeben der französischen Regierung von Simon, einem Karthäuser, angekauft. Die Bildung dieser Substanz erklärt sich am leichtesten aus dem Verhalten der Alkalien gegen das Dreifach-Schwefelantimon. Denkt man sich 4 Mol. Dreifach-Schwefelantimon und 4 Mol. Kali in Wechselwirkung tretend, so entstehen 3 Mol. Einfach-Schwefelkalium und 1 Mol. Antimonoxyd; ersteres vereinigt sich mit 3 Mol. Dreifach-Schwefelantimon zu Kaliumtrisulfantimonit und letzteres verbindet sich mit 1 Mol. Kali zu Antimonoxydkalium.

Also:

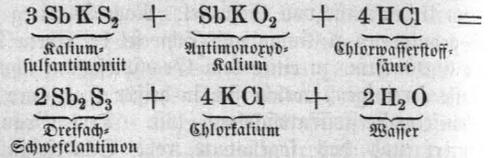


Oder:



Man erhält somit eine vollkommen klare Auflösung, die Kaliumtrisulfantimonit und Antimonoxydkalium enthält. Zersetzt man diese mit einer Säure, so fällt nur amorphes Dreifach-Schwefelantimon nieder, ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, weil in der Lösung auf je 1 Mol. Antimonoxyd 3 Mol. Einfach-Schwefelkalium vorhanden sind, dessen Schwefel unmittelbar sich mit dem Antimon des Antimonoxyds zu Dreifach-Schwefelantimon verbindet, während der Sauerstoff des Antimonoxyds sich mit dem Wasser-

stoff der Säure zu Wasser verbindet. Nach folgender Gleichung:



Bringt man in die klare Lösung neue Mengen von Schwefelantimon unter gleichzeitigem Zusatz von Alkali, so geht dieselbe Zersetzung vor sich. Aber das Antimonoxyd-Alkalimetall ist in Wasser nicht unbeschränkt löslich; es scheidet sich also, sobald eine gewisse Concentration erreicht ist, Antimonoxyd und Antimonoxyd-Alkalimetall aus, während sich immer mehr Schwefelantimon löst. Das ausgeschiedene Antimonoxyd verbindet im Moment der Abscheidung sich mit Schwefelantimon und man erhält daher aus der filtrirten Flüssigkeit ein Gemenge von Schwefelantimon-Antimonoxyd und Antimonoxyd-Alkalimetall, welches als Antimonasfran, Crocus Antimonii, bezeichnet wird.

Ist einmal Antimonasfran abgeschieden, so verhält sich die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit gegen Säuren anders als die oben erwähnte Lösung. Sie enthält auf 3 Mol. Einfach-Schwefelkalium nur weniger als 1 Mol. Antimonoxyd und in Folge dessen entwickelt sie beim Vermischen mit Säure Schwefelwasserstoff, weil das im Antimonoxyd vorhandene Metall nicht mehr ausreicht, um allen Schwefel zu binden.

Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher neben Alkali Schwefelantimon enthalten ist, bei Abschluß der Luft, so wird von dem Schwefelalkali mehr Schwefelantimon gelöst, als dieses beim Erkalten zurückhalten kann. Filtrirt man daher vom Antimonasfran ab und läßt erkalten, so erhält man einen grauen Niederschlag, der viel unlösliches Schwefelantimon-Schwefelkalium, Schwefelantimon und Antimonoxyd enthält, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit enthält dann eine in der Kälte gesättigte Verbindung von Schwefelkalium und Dreifach-Schwefelantimon.

Kocht man dagegen bei Zutritt der Luft längere Zeit unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, das Schwefelkalium oxydirt sich zu Kali und der Schwefel tritt an das Dreifach-Schwefelantimon unter Bildung von Fünffach-Schwefelantimon. Das frei gewordene Alkali giebt nun zur Entstehung einer neuen Menge Antimonoxyd-Alkalimetall Veranlassung. Läßt man nun nach rascher Filtration erkalten, so scheidet sich ein feurig-braunrother Niederschlag aus, der aus Dreifach-Schwefelantimon und Antimonoxyd besteht und der eigentliche Kermes ist. Die Bildung des grauen Niederschlages wird dadurch verhütet, daß die Flüssigkeit nunmehr eine größere Menge Antimonoxyd-Alkalimetall enthält.

Beim Erkalten scheidet sich aus der heißen Flüssigkeit zuerst fast reines Schwefelantimon ab, nach und nach wird dieses aber reicher an Antimonoxyd, dem auch ein gewisser Theil Antimonoxyd-Alkalimetall beigemischt ist.

Gießt man nach dem Erkalten die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Kermes ab und bringt sie auf das

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 119; 1876, S. 352.

ungelöst gebliebene Schwefelantimon zurück, so wird von diesem beim Kochen ein neuer Theil aufgenommen und man erhält nach dem Erkalten wieder Kermes. Die Auskochungen mit der Flüssigkeit kann man mehrere Male wiederholen und neue Mengen von Kermes gewinnen. Je öfter man jedoch die Auskochung wiederholt, um so reicher wird der niedergefallene Kermes an Antimonoxyd. So enthielten vier verschiedene Kermesproben, die durch nach einander folgende Auskochungen des unlöslichen Rückstandes mit der übrig gebliebenen Flüssigkeit erhalten wurden, folgendes Verhältniß von Schwefelantimon und Antimonoxyd:

	1.	2.	3.	4.
Schwefelantimon	92	67	57	33
Antimonoxyd	8	33	43	67

Die Vermehrung des Antimonoxyds im Niederschlag rührt daher, daß die Flüssigkeit zuerst so viel oder doch nahezu so viel Alkali enthält, als Antimonoxyd erfordert, um in Lösung zu bleiben; bei der zweiten Auskochung wird eine neue Menge von Oxyd gebildet, welche sich bei Siedehitze löst, beim Erkalten aber abgeschieden wird und so fort, so daß die Flüssigkeit immer reicher an Oxyd wird.

Darstellung. a) Das nähere Verfahren zur Darstellung eines oxydfreien Kermes besteht darin, daß man 1 Th. lävigirtes schwarzes Schwefelantimon mit 3,3 Th. concentrirter Aetzkalilauge und 50 Th. Wasser etwa $\frac{1}{2}$ Stunde kocht, dann 50 Th. kochendes destillirtes Wasser hinzufügt, schnell filtrirt, mit kochendem Wasser den Rückstand auswäscht, zum Filtrat eine Mischung von 4,5 Th. verdünnter Schwefelsäure und 10 Th. destillirtem Wasser setzt, den Niederschlag mit kaltem destillirtem Wasser auswäscht, in einer Porzellanschale mit 3 Th. destillirtem Wasser anrührt, dann mit einer Mischung von 2 Th. verdünnter Schwefelsäure und 3 Th. destillirtem Wasser unter Umrühren 15 Minuten kocht, mit Wasser auswäscht, mit einer Lösung von 4 Th. doppeltkohlensaurem Natrium in 80 Th. kaltem destillirtem Wasser zwei Tage digerirt, mit destillirtem Wasser auswäscht und an einem dunkeln Orte bei niedriger Temperatur trocknet. Das rothbraune Pulver enthält nur Spuren von Antimonoxyd.

b) Im Vorstehenden ist nur die Behandlung des Dreifach-Schwefelantimons mit ätzenden Alkalien berücksichtigt. Bei der Bereitung des Kermes wendet man aber gewöhnlich die kohlensauren Salze und zwar meistens kohlensaures Natrium an. Kohlensaures Kalium wirkt nach Terreil¹⁾ auf Schwefelantimon nicht ein, deßgleichen nicht das Carbonat von Kalkerde, sowie Baryt- und Strontianhydrat; Kalkmilch löst es auf, setzt aber nur wenig Kermes ab, was bis auf die Wirkung der Kalkmilch Weypen²⁾ nicht bestätigt gefunden hat, während Terreil seine Behauptungen aufrecht erhält. Die Zersetzung ist dabei im Wesentlichen dieselbe. Löst man Kali- oder Natronhydrat auf amorphes Dreifach-Schwefelantimon wirken, so findet schon in der Kälte vollständige Lösung statt, von kohlensaurem

Natrium wird es dagegen nicht zersetzt. Kocht man aber mit diesem, so erhält man unter Freierwerden von Kohlensäure die Lösung von Natriumsulfantimonit und Antimonoxyd-Alkali.

Man bereitet auf diese Weise ein oxydhaltiges Präparat dadurch, daß man 100 Th. rohes krystallisirtes kohlensaures Natrium in 1000 Th. in einem eisernen Kessel bis zum Kochen erhitzten Wasser löst, unter Umrühren 4 Th. fein geriebenes Schwefelantimon hinzufügt, zwei Stunden unter stetem Ersatz des verdampfenden Wassers kocht, die heiße Lösung in ein 200 Th. heißes Wasser enthaltendes Gefäß filtrirt, den entstandenen Niederschlag nach dem Erkalten auf ein Filter bringt, denselben mit destillirtem Wasser auswäscht, bis die Flüssigkeit rothes Lachmuspapier nicht mehr verändert und gefärbt abzufließen beginnt, dann das Präcipitat zwischen Fließpapier auspreßt, an einem dunkeln lauwarmen Orte (bei 25° C.) trocknet, sorgfältig zerreibt und in Gestalt eines sehr feinen, rothbraunen Pulvers mit bis 8 Proc. Antimonoxyd und etwa 20 Proc. Wasser erhält. Das Präparat ist an einem dunkeln Orte in gut verstopften Gefäßen aufzubewahren.

Liebig verwendet künstlich dargestelltes Schwefelantimon, dadurch erhalten, daß man in einem eisernen Kessel mit Doppelboden, in dessen Zwischenraum Dampf einströmt, 1 Th. gepulvertes Antimonium crudum mit 4 Th. Natronlauge von 30° B. (1,25 spec. Gew.) und 12 Th. Wasser, oder 1 Th. Schwefelantimon, 3 Th. krystallisirte Soda, 1 Th. Aetzkalk und 15 Th. Wasser etwa eine Stunde lang kocht, filtrirt, durch verdünnte Schwefelsäure Schwefelantimon ausfällt, den Niederschlag in der Flüssigkeit gut aufrührt, denselben auf drei Filter vertheilt, gut auswäscht, den Inhalt des ersten Filters mit 1 Th. wasserfreiem oder 2,7 Th. krystallisiretem kohlensaurem Natrium und 34 Th. Wasser eine Stunde kocht, die entstandene klare Flüssigkeit, nachdem sich Kermes ausgeschieden hat, mit dem Inhalt des zweiten Filters kocht, dabei wieder Kermes erhält, die resultirende klare Flüssigkeit mit der dritten Portion Schwefelantimon behufs Kermesbildung kocht und aus der letzten Flüssigkeit durch Säure noch nutzbares Schwefelantimon abscheidet. Der mit kaltem luftfreiem Wasser ausgewaschene Kermes wird bei niedriger Temperatur getrocknet. Nach dieser Methode erfolgt das gleichmäßigste Product.

c) Glüht man ein trockenes Gemenge von Dreifach-Schwefelantimon und kohlensaurem Natrium und erhitzt, bis das Ganze in ruhigen Fluß gekommen ist, so findet dieselbe Zersetzung wie auf nassem Wege statt. Es bildet sich Schwefelnatrium und Antimonoxyd. Je nachdem aber die Menge des angewandten Alkalis größer oder geringer war, ist das Antimonoxyd entweder mit dem Natron oder mit Schwefelantimon verbunden. Bei geringer Menge von Alkali ist die Schmelze in Wasser unlöslich, da unlösliches Antimonoxyd-Schwefelantimon vorwiegt, bei größerer Menge löst siedendes Wasser aus der gepulverten Masse Natriumsulfantimonit mit überschüssigem Schwefelantimon und Antimonoxyd-Natrium auf, welches beim Erkalten Kermes absetzt, während Safran (S. 1116) zurückbleibt. Beim

¹⁾ Ver. d. deutsch. chem. Ges. 7, 119; 9, 352.

²⁾ Ver. d. deutsch. chem. Ges. 7, 526.

Schmelzen mit überschüssigem Alkali tritt jedoch noch eine zweite secundäre Zersetzung ein. Veranlaßt durch die große Affinität des Fünffach-Schwefelantimons zum Schwefelnatrium, giebt ein Theil des Dreifach-Schwefelantimons seinen Schwefel ab und es wird unter Bildung von Fünffach-Schwefelantimon-Natrium oder Natriumsulfantimoniat metallisches Antimon ausgeschieden.

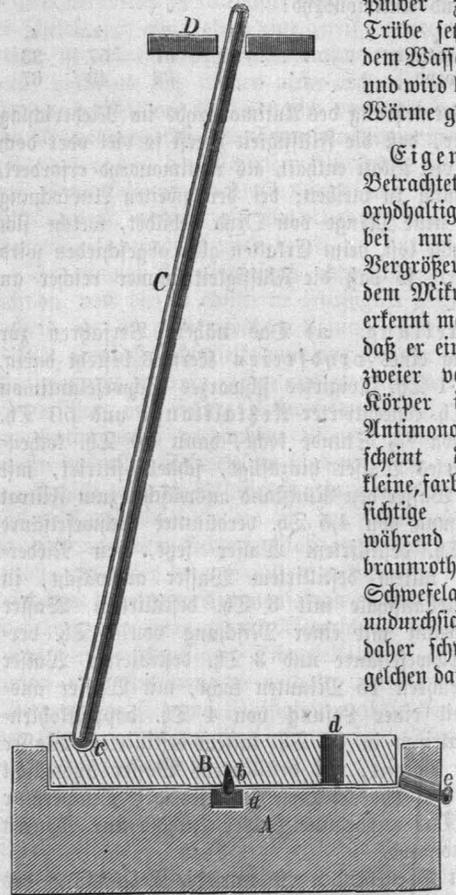
Hat man die Materialien geschmolzen, so thut man am Besten, in einen Gießpfeifel auszugießen und nach dem Erkalten das am Boden abgesetzene Metall durch Hammerschläge von der darüber befindlichen Masse zu trennen. Diese wird gepulvert und mit Wasser ausgekocht; nach dem Erkalten scheidet sie den Kermes ab und es bleibt in der Flüssigkeit außer dem unzersetzten Sulfantimonit eine dem ausgeschiedenen Metall entsprechende Menge Sulfantimoniat in Lösung. Letzteres kann nach wiederholten Auskochungen, wenn die Lösung keinen Kermes mehr giebt, durch Verdampfung und Krystallisation gewonnen werden. Terreil zieht das kohlen-saure Natrium dem kohlen-sauren Natrium auf trockenem Wege vor, indem bei letzterem viel Antimon in Lösung bleiben und nur eine geringe Ausbeute an Kermes erfolgen soll.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß der Kermes keine bestimmte Verbindung ist, sondern je nach seiner Darstellungsweise mehrere verschiedene Verbindungen und diese in wechselnden Verhältnissen enthalten kann, welche als Heilmittel mehr oder weniger wirksam sind. So lange derselbe noch officinell ist, hat man sich daher genau nach den Angaben seiner betreffenden Pharmatopöe zu richten. Es ist jedoch zu bemerken, daß das Schwefelantimon bei der Behandlung auf nassem Wege um so schwieriger vom kohlen-sauren Natrium angegriffen wird, je weniger fein es zertheilt ist. Es ist daher auf das Pulvern die größte Sorgfalt zu verwenden, und sehr zweckmäßig ist es, wenn man kleinere Mengen zu verarbeiten hat, dieselben auf einem Steine mit dem Küsser, unter Anfeuchtung mit Wasser, vorher zum feinsten Schlamm zu präpariren. Für die Darstellung in größerem Maßstabe eignet sich dazu der in Fig. 201 dargestellte Apparat sehr gut.

A ist ein fester Sandstein von etwa 80 cm im Durchmesser, in dem eine kreisförmige Vertiefung von 8 cm so eingearbeitet worden, daß der Boden vollkommen eben und glatt ist. In diese Vertiefung paßt genau ein zweiter Stein B, der um einen Zapfen b in der Pfanne a drehbar ist. Nahe an der Peripherie von B ist eine Vertiefung e und in diese ein langer Stab C gestellt, der sich an seinem anderen Ende frei in einem an der Decke des Arbeitsraumes befestigten, von einem Loche durchbohrten Brette D dreht. Das rohe Schwefelantimon wird zunächst im eisernen Mörser fein zerstoßen und gestiebt, das Pulver mit Wasser zu Brei angerührt und in kleinen Quantitäten durch die Oeffnung d mittelst eines Trichters eingefüllt. Ein Arbeiter faßt nun die Stange C und verzet sie unter ganz gelindem Druck auf den Stein in Umdrehung, wodurch das Schwefelantimon zwischen den Steinen zertheilt und bei fortdauernder Umdrehung des oberen zu feinstem

Schlamm gerieben wird. Sobald es genügende Feinheit angenommen hat, läßt man durch die Oeffnung d mehr Wasser zufließen, führt den Stein noch einige Male im Kreise herum, um das Feinste vollständig im Wasser zu vertheilen, und läßt dann die Trübe durch die bis dahin mit einem langen Pflock verschlossene gewesene Oeffnung e in ein darunter gestelltes Gefäß abfließen. Den Zusatz von Wasser wiederholt man so lange, bis bei fortgesetzter Drehung des Steines nicht mehr Trübe abfließt. Alsdann verschließt man e wieder und giebt

Fig. 201.



eine neue Menge Pulver zu. Die Trübe setzt sich aus dem Wasser leicht ab und wird bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften. Betrachtet man den oxydhaltigen Kermes bei nur geringer Vergrößerung unter dem Mikroskope, so erkennt man sogleich, daß er ein Gemenge zweier verschiedener Körper ist. Das Antimonoxyd erscheint dabei als kleine, farblose, durchsichtige Krystalle, während sich das braunrothe amorphe Schwefelantimon als undurchsichtige und daher schwarze Kügelchen darstellt. Be-

handelt man den Kermes mit einer wässerigen Lösung von Weinsäure oder kocht man ihn mit Weinstein, so geht alles Antimonoxyd in Lösung und ist durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen, und es verbleibt im Rückstande reines Schwefelantimon. Durch Ausziehen mit Weinsäure — wobei vorhandenes Antimonoxyd-Alkali mit in Lösung geht — und nachheriges Trocknen bei 100° kann man den Gehalt an Schwefelantimon im Kermes bestimmen. Frisch gefällt und erwärmt, oder beim Kochen mit Wasser bei Luftabschluß, zersetzt sich der Kermes unter fortwährender Entwicklung von Schwefelwasserstoff, bis zuletzt reines Antimonoxyd zurückbleibt. An der Luft erhitzt, verbrennt er wie Schwefelantimon zu antimon-saurem Antimon; durch Schmelzung wird er zu schwarzem Schwefelantimon. Im Uebrigen verhält er sich gegen Reagentien wie das krystallinische Schwefelantimon.

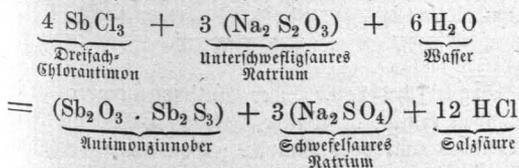
Das Präparat muß sich in concentrirter Salzfäure in der Wärme vollständig lösen und die Lösung sich wie reine Antimonchloridlösung verhalten. Die ägenden Laugen von Kali und Natron, sowie Schwefelammonium lösen den Kermes beim Erwärmen auf, Ammoniak nur wenig. Goldschwefel wird durch Ammoniak extrahirt, Verfälschungen mit Bolus, Ocher, Eisenoxyd u. bleiben in Säure und Schwefelammonium ungelöst.

Antimonzinnober. Mit diesem Namen ist eine Schwefelantimonverbindung bezeichnet worden, die nicht mit dem früher officinellen Cinnabaris Antimonii (durch Erhitzen von Schwefelantimon und Quecksilberchlorid erhaltenes Schwefelquecksilber) zu verwechseln ist.

Bodo Unger entdeckte zuerst, daß durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf Chlorantimon ein rother Niederschlag entsteht, welcher nach Pettenkofer's Untersuchungen im Jahre 1846 beim Erhitzen unter Zurücklassung von Antimonoxyd und Schwefelantimon Chlorantimon abgiebt. Strohl nannte zuerst den Körper Antimonzinnober und schrieb ihm die Formel $Sb_2S_3 + Sb_2O_3$ zu. Mathieu Plessy, Kiecher und Ackermann sehen das Präparat als Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , an, Wagner als $2Sb_2S_3 + Sb_2O_3$. Neuerdings hat Teclu¹⁾ die Zusammensetzung als Trisulfid bestätigt.

Darstellung. Nach Böttger stellt man den Antimonzinnober auf folgende Weise dar, wobei man ihn von prachtvoll carmoisirther Farbe erhält. In einer Porzellanschale vermischt man 1 Th. einer Lösung von Dreifach-Chlorantimon von 1,35 spec. Gew. mit $1\frac{1}{2}$ Th. unterschwefligsaurem Natrium, gelöst in 3 Th. Wasser, und erhitzt unter fortwährendem Umrühren so lange, bis sich kein Niederschlag mehr abscheidet. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, und nachdem alle Flüssigkeit so weit wie möglich abgetropft ist mit Wasser, dem etwas Essigsäure oder Weinsäure zugesetzt worden, übergossen und erst später mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen. Der Zusatz von Essigsäure oder Weinsäure ist erforderlich, weil in der Flüssigkeit noch unzersetztes Dreifach-Chlorantimon vorhanden ist welches durch reines Wasser in Algarothpulver verwandelt werden und dann die Schönheit der Farbe beeinträchtigen würde.

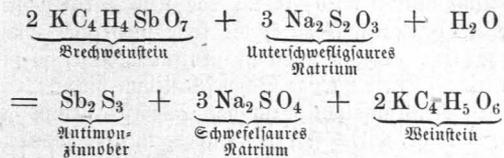
Die chemischen Vorgänge bei Bildung des Antimonzinnobers nach dieser Methode sind folgende:



Nach Wagner erhält man Antimonzinnober, indem man zu einer Lösung von 4 Th. Brechweinstein und 3 Th. krystallisirter Weinsäure in 18 bis 20 Th. Wasser von 60 bis 70° eine kalt gesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium fügt und bis auf 80 bis 90° erhitzt. Der getrocknete Niederschlag soll kein fremdes beigemengtes Dryd enthalten, aber die oben

angeführte Zusammenfügung haben, welche der des Rothspießglanzerzes entspricht.

Plessy wäscht den bei Einwirkung von Chlorantimon auf unterschwefligsaures Natrium entstehenden Niederschlag mit verdünnter Salzfäure aus, wobei derselbe, so wie beim Trocknen leicht sauerstoffhaltig wird. Kiecher zieht aus dem Niederschlage mittelst verdünnter Salzfäure beigemengtes Drychlorid aus, sowie durch Waschen des getrockneten Pulvers mit Terpentinöl und Aether den freien Schwefel. Teclu hat nach dem obigen Wagner'schen Verfahren gearbeitet und gefunden, daß dabei folgende Reactionen stattfinden:



Bei dem Arbeiten nach Plessy's Methode — Mischen einer Lösung von 4 Vol. Chlorantimon von 1,19 spec. Gew. mit 10 Vol. Wasser und 10 Vol. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium von 1,19 spec. Gew. und allmähliges Erhitzen auf etwa 55° C. — ergeben sich folgende Reactionen:



Nach Kopp zerlegt man zur Darstellung des Antimonzinnobers im Großen das Dreifach-Chlorantimon durch unterschwefligsaures Calcium. Es zerfällt dann die Bereitung in folgende drei Abschnitte:

1) Darstellung des Dreifach-Chlorantimons. Die Lösung des Dreifach-Schwefelantimons macht beim Arbeiten im Großen manche Schwierigkeit, deshalb wird vorgezogen, zunächst Antimonasche (S. 1090) darzustellen, indem Schwefelantimon unter Zutritt von Luft und Wasserdampf bei gelinder Temperatur geröstet wird. Das Röstgut wird mit Salzfäure behandelt, welche Antimonoxyd löst und antimonsaures Antimon zurückläßt. Letzteres wird dadurch zu Gute gemacht, daß man es zunächst mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Calcium wäscht, welche das Dreifach-Chlorantimon aufnimmt, und dann unter Zusatz von einer geringen Menge Kalk — um noch anhängendes Chlorantimon zu zerlegen — und Schwefelantimon auf Spießglanzglas (S. 1097) verarbeitet, welches dann für sich in Salzfäure gelöst wird.

2) Darstellung des unterschwefligsauren Calciums. Dazu dient Schwefelcalcium, welches man durch Kochen von Kalkmilch und Schwefel erhält oder Calciumsulfuret, der unlösliche Rückstand der Sodafabriken. Das Calciumsulfuret wird in Wasser vertheilt, oder man fügt es zu einer Lösung von Mehrfach-Schwefelcalcium, oder endlich wendet man eine mit Kalkmilch versetzte Lösung von Mehrfach-Schwefelcalcium an und leitet schweflige Säure hinein. Letztere erhält man als Nebenproduct beim Rösten des Schwefelantimons.

¹⁾ Polyt. Journ. 236, 336.

Der Röstofen steht zu dem Zwecke mit einer oder mehreren flachen Rufen in Verbindung, in welchen das in Wasser vertheilte Sulfid durch Schaumkräder fortwährend in Bewegung erhalten und in dünnen Schichten den schwefligsauren Dämpfen ausgesetzt wird. Es wird dabei zunächst unter Abscheidung von Schwefel schwefligsaures Calcium gebildet, welches aber sofort wieder Schwefel aufnimmt und sich in das unterschwefligsaure Salz verwandelt. Man unterbricht die Zuleitung der schwefligen Säure sofort, wenn die Flüssigkeit schwach sauer geworden ist, und läßt sie dann in einen großen Behälter fließen, worin sie gewöhnlich nach kurzer Zeit von selbst neutral wird, indem das nach darin suspendirte Schwefelcalcium durch die freie schweflige Säure zerlegt wird. Sollte sie nicht neutral werden, so fügt man eine geringe Menge Schwefelcalcium hinzu. Sobald die Neutralisation durch das Schwefelcalcium herbeigeführt ist, bildet sich ein fein vertheilter schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen, dessen Eisen eine Verunreinigung der angewandten Materialien ist. Nach freiwillig erfolgter Klärung ist die Lösung zum Gebrauche fertig.

3) Darstellung des Antimonzinnober. Der zur Zerlegung anzuwendende Apparat besteht aus mehreren Rufen von 2000 bis 3000 l Inhalt, die etwa 1 m hoch vom Boden aufgestellt sind und deren Inhalt entweder durch frei einströmenden oder besser durch in Schlangentröhen circulirenden Dampf erwärmt werden kann. Die Rufen werden bis zu $\frac{7}{8}$ ihres Inhaltes mit der Lösung von unterschwefligsaurem Calcium gefüllt und dann die Lösung des Dreifach-Chlorantimons in kleinen Quantitäten unter fortwährendem Umrühren zugesetzt. Bei jedesmaligem Zusätze entsteht ein weißer Niederschlag, der sich aber sofort wieder löst. Man unterbricht den Zusatz des Chlorantimons, sobald der Niederschlag sich nicht gleich wieder auflöst; sollte eine geringe weißliche Trübung bleiben, so stellt man durch etwas unterschwefligsauren Kalk eine vollkommen klare Lösung her. Alsdann erwärmt man durch den Dampf die Flüssigkeit unter stetem Umrühren bis auf 50 bis 60° und kann die Wärme selbst bis zu 70° steigern. Bei zunehmender Temperatur färbt sich die Flüssigkeit zunächst schwach gelb, darauf citronengelb, orange, röthlich orange und endlich sehr lebhaft orangeroth. Wenn dies der Fall ist, unterbricht man die Zuleitung des Dampfes; die Temperatur ist ausreichend, um bei fortwährendem Umrühren die Zerlegung zu Ende zu führen, die Farbe nimmt dann von selbst nach und nach den höchsten Grad der Intensität an. Würde man noch länger erhitzen, so würde die Färbung zu rasch fortschreiten und nicht beim Carmoisinroth stehen bleiben, sondern braunroth und selbst schwarz werden.

Der entstandene Niederschlag setzt sich sehr rasch ab, worauf man die darüber stehende, stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit durch einen Hahn in einen größeren Behälter fließen läßt. In diesen Behälter ist schon vorher Calciumsulfuret gebracht, welches sofort durch die mit schwefliger Säure beladene Flüssigkeit in unterschwefligsaures Calcium übergeführt wird.

In der Flüssigkeit, welche vom Antimonzinnober abgezapft ist, ist der ganze Eisengehalt des rohen Anti-

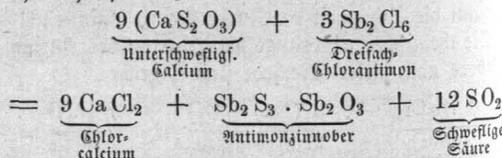
mons vorhanden und dieser giebt bei der Behandlung mit dem Schwefelcalcium einen guten Indicator, nach welchem man die Zerlegung regulirt.

Sobald die eisenhaltige Flüssigkeit mit dem Ueberschuß an Schwefelcalcium zusammenkommt, entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen. Es wird alles Eisen ausgefällt. Fügt man mehr von der mit schwefliger Säure gesättigten Flüssigkeit hinzu, so wird das Schwefeleisen zu unterschwefligsaurem Eisenoxydul gelöst. Sobald dieses eingetreten ist, unterbricht man die Zuleitung der schwefligen Säure und fügt dann mit großer Vorsicht Schwefelcalcium hinzu, bis der größte Theil des Eisens ausgefällt, in der Flüssigkeit aber immer noch eine geringe Menge von unterschwefligsaurem Eisenoxydul enthalten ist. Würde man so viel Schwefelcalcium zugegeben haben, daß alles Eisen ausgefällt wird, so würde man eine alkalische Flüssigkeit und in dieser Ueberschuß von Schwefelcalcium haben und dieses würde sich nachher mit dem Dreifach-Chlorantimon zu orangegebem, amorphem Schwefelantimon umsetzen, welches die Farbe des Zinnober beinträchtigt.

Die regenerirte Lösung von unterschwefligsaurem Calcium dient wieder zur Zerlegung neuer Quantitäten von Dreifach-Chlorantimon und kann dazu immer von Neuem benutzt werden, bis sie zu reich an Chlorcalcium wird; es pflegt dies aber erst nach 25 bis 30 Operationen der Fall zu sein.

Der gefällte Antimonzinnober wird auf ein großes Filter gebracht und zunächst von der anhängenden Flüssigkeit so weit wie möglich befreit; diese wird mit der bei der Decantation erhaltenen vereint. Nach dem Abtropfen bringt man den Niederschlag in den Zerlegungsbottich zurück, rührt ihn mit viel Wasser an, läßt absetzen und wiederholt das Auswaschen durch Decantiren der Flüssigkeit so lange, bis nichts mehr aufgenommen wird. Alsdann bringt man den Zinnober auf das Filter, läßt das Wasser abtropfen und trocknet entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder in einem nicht über 50 bis 60° C. erwärmten Raume.

Diese Darstellungsweise des Antimonzinnober wird durch nachstehende Formel erläutert:



Eigenschaften. Der Antimonzinnober ist ein prachtvoll rothes, in Wasser, Alkohol, Oelen und Fetten unlösliches amorphes Pulver. Von allen verdünnten Säuren, ausgenommen Salzsäure, wird er nicht zerlegt, auch von Ammoniak und kohlenfauren Alkalien in der Kälte wenig angegriffen. Regende Alkalien, Kalk, Baryt zerlegen ihn aber augenblicklich. Reibt man ihn mit Wasser oder Gummischleim an, so zeigt er, als Farbe angewandt, wenig Glanz, als Delfarbe ist er dagegen ausgezeichnet schön und übertrifft in dieser Beziehung die Mennige, das Chromroth und selbst den gewöhnlichen Zinnober. Bei guter Bereitung liefert er als Delfarbe das reinste Roth, d. h. ein Roth, welches weder in

Drange noch Rosa, noch in Carmoisin nuancirt, es hat dagegen immer einen sehr schwachen Schein ins Bläuliche. Die Farbe wird durch Luft, Feuchtigkeit und Licht nicht verändert, begünstigt nicht das Trocknen des gefochten Leinöls, aber es verzögert dasselbe auch nicht auf bedenkliche Weise. Mit Bleiweiß läßt er sich zusammen reiben, ohne daß das kohlen saure Blei durch das Schwefelantimon zersetzt wird. Wegen seiner Zersetzbarkeit durch Kalk und Alkalien kann er dagegen nicht zur Frescomalerei verwandt werden. Seine gute Deckkraft macht ihn besonders zum Lackiren und zum Anstrich geeignet.

Spießglanzleber, Hepar Antimonii. Mengt man gleiche Theile Schwefelantimon und Salpeter, beide im gepulverten Zustande, und entzündet einen kleinen Theil davon durch Berührung mit einer glühenden Kohle, so tritt eine heftige Verbrennung ein. Diese Verbrennung wird durch allmäligen Zusatz von neuen Theilen so lange unterhalten, bis die ganze Quantität des Gemenges verbrannt ist. Der Rückstand ist die Spießglanzleber. Würde man gleich eine größere Quantität des Gemenges entzünden, so würde die Zersetzung so lebhaft vor sich gehen, daß ein großer Theil unzersezt umhergeschleudert werden würde; aus diesem Grunde darf man immer nur geringe Mengen, etwa ein paar Löffel voll zur Zeit in Brand bringen.

Die Mischungsverhältnisse sind bei diesem Präparate der Art, daß keine vollständige Drydation erfolgen kann. Es ist oben angeführt, daß das Antimonium diaphoreticum, welches wesentlich aus antimon saurem Kalium besteht, ebenfalls durch Verpuffung von Schwefelantimon und Salpeter dargestellt werde; dabei wird dann aber immer wenigstens die doppelte Menge des Salpeters angewandt. Bei den oben gegebenen Verhältnissen bildet sich im Wesentlichen Schwefelantimon = Antimonoxyd, Dreifach-Schwefelantimon-Schwefelkalium oder Kalium-sulfantimoniit, Antimonoxyd = Kalium, schwefel saures Kalium und freies Kali.

Es giebt oder gab wenigstens früher in der Pharmacie eine Reihe von Präparaten, die sämmtlich als Antimonleber bezeichnet wurden. Man erhielt sie, indem man entweder metallisches Antimon mit Schwefel und kohlen saurem Kalium oder kohlen saurem Natrium, oder Schwefelantimon mit kohlen saurem Kalium, oder Schwefelantimon mit kohlen saurem Kalium und Kohle zusammenschmolz. Sie enthalten je nach den Mischungs-Verhältnissen sämmtlich als wesentliche Bestandtheile: Dreifach-Schwefelantimon-Schwefelkalium, Kalium-sulfantimoniit, oder Fünffach-Schwefelantimon-Schwefelkalium, Sulfantimoniat, neben Schwefelantimon-Antimonoxyd und Antimonoxyd-Kalium.

Metall-, Antimon- oder Spießglanzsafran, Crocus Antimonii oder metallorum; Stibium oxydatum fuscum. Dieses Präparat, von dem schon oben verschiedentlich die Rede war, ist eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd, gemengt mit mehr oder weniger Antimonoxyd und Antimonoxyd-Kalium. Man erhält es, indem man eine der verschiedenen Spießglanzlebern mit Wasser ansieht,

wobei das Sulfantimoniit mit mehr oder weniger Schwefelantimon und das schwefel saure Kalium in Lösung gehen, während der Safran als gelbbraunes Pulver zurückbleibt, unlöslich in Wasser und zu einem dunkelgelben Glase schmelzbar. Schon von Basilins Valentinus gekannt, ist das Präparat außer Gebrauch gekommen. Dasselbe diente früher als Ausgangspunkt zur Darstellung von Brechweinstein wegen seines Antimonoxydgehaltes.

Fünffach-Schwefelantimon, Antimonpentasulfid, Antimon super sulfid, Goldschwefel, Sulphur stibiatum aurantiacum, Stibium sulfuratum aurantiacum, Sb₂S₃ mit 60,4 Sb und 39,6 S.

Bildung und Darstellung. Das Fünffach-Schwefelantimon bildet sich, wenn ein lösliches antimon saures Salz oder Fünffach-Chlorantimon (unter Zusatz von Weinsäure in Wasser gelöst) durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Zur Darstellung scheidet man das Fünffach-Schwefelantimon durch Zusatz verdünnter Säuren aus den Alkali-Schwefelboppelsalzen, den Sulfantimoniaten (sulfantimon sauren Alkalien), ab. Zur Darstellung des Goldschwefels sind eine Menge verschiedener Methoden gegeben worden, die sämmtlich darauf hinausgehen, entweder auf trockenem oder nassem Wege ein lösliches Sulfantimoniat zu bilden, entweder indem man durch Schmelzen eine Antimonleber (S. 1125) bildet und, während die Bestandtheile in Fluß sind, so viel Schwefel hinzufügt, als erforderlich ist, um das Sulfantimoniit (sulfantimon saures Alkali) der Leber in Sulfantimoniat (sulfantimon saures Alkali) zu verwandeln; oder indem man die Antimonleber mit Schwefel kocht; oder endlich indem man auf ähnliche Weise wie bei der Darstellung des Kermes auf nassem Wege verfährt und dabei den Substanzen so viel Schwefel zusetzt als erforderlich ist, um alles Dreifach-Schwefelantimon in Fünffach-Schwefelantimon zu verwandeln. Die in Wasser gelöste geschmolzene Masse oder die Flüssigkeit, welche das Sulfantimoniat enthält, wird dann mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt und der niedergefallene Goldschwefel gewaschen, um ihn von den löslichen Salzen zu trennen. Bunsen löst Antimontrif sulfid in reiner Kalilauge, sättigt mit Chlorgas, dampft wiederholt mit concentrirter Salzsäure ein, fällt mit Schwefelwasserstoff, wäscht den Niederschlag der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und schließlich wieder mit Alkohol aus. Auch kann man statt mit Chlorgas mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiren.

Bei der Bereitung nach diesen Methoden können zweierlei Umstände eintreten: der Goldschwefel kann sehr leicht verunreinigt sein, und zwar entweder durch freien Schwefel oder durch Dreifach-Schwefelantimon. Freier Schwefel wird sich am häufigsten darin finden, er kommt dadurch in das Präparat, daß das Schwefelkalium oder Schwefelnatrium des Sulfantimoniats Schwefel löst, und dann, als Mehrfach-Schwefelmetall, bei der Zersetzung mit Säuren Schwefel fallen läßt; [das Einfach-Schwefelnatrium des Natriumsulfantimoniats giebt bei der Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure geradeauf Chlor-natrium und Schwefelwasserstoff; Fünffach-Schwefelnatrium z. B. läßt aber unter Entweichen von 1 Mol.

Schwefelwasserstoff 4 At. Schwefel oder Schwefelmilch fallen. Ein mit freiem Schwefel verunreinigter Goldschwefel zeigt eine weit hellere Farbe als das richtig beschaffene Präparat. Der Goldschwefel kann dagegen auch mit amorphem Dreifach-Schwefelantimon verunreinigt sein, und dieses tritt ein, wenn bei der Bereitung nicht Schwefel genug zugesetzt war; es enthält dann die Lösung Sulfantimoniit, welches bei der Zersetzung mit Säure Dreifach-Schwefelantimon fallen läßt. Die Farbe des Goldschwefels wird in letzterem Falle zu dunkel ausfallen. Einen Gehalt an Sulfantimoniit in der Lösung kann man durch Zusatz von doppeltkohlen-saurem Natrium oder kohlen-saurem Ammonium nachweisen, welche das Sulfantimoniit unter Abscheidung von Dreifach-Schwefelantimon zersetzen, während sie auf das Sulfantimoniat keine Wirkung haben. Außerdem haben diese Methoden noch den Uebelstand, daß die Gesamtmenge des im Antimon enthaltenen Arsens als Fünffach-Schwefelarsen mit in den Niederschlag übergeht. Alle diese Uebelstände werden vermieden, wenn man zur Darstellung des Goldschwefels nur das krystallisirte Natriumsulfantimoniat, das Schlippe'sche Salz verwendet, welches bei einer durchaus konstanten Zusammensetzung leicht arsenfrei erhalten werden kann.

Die verschiedenen Methoden mögen durch einige Beispiele erläutert werden:

1) Nach Berzelius werden 5 Th. Schwefelantimon und 4 Th. kohlen-saures Kalium zusammengeschmolzen und zu der flüssigen Masse 1 Th. Schwefel in kleinen Stücken unter Umrühren (mit einem Pfeifenstiel) zugesetzt ($4\text{Sb}_2\text{S}_3 + 8\text{S} + 18\text{HNaO} = 5\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 3\text{NaSbO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$). Es geht dabei derselbe Vorgang wie bei der Kermesbereitung vor sich, das Dreifach-Schwefelantimon wird aber durch den Schwefel in Fünffach-Schwefelantimon verwandelt. Die ruhig fließende Masse wird ausgegossen, nach dem Erkalten mit Wasser gekocht, filtrirt und durch Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt.

2) Nach Buchholz und Trommsdorff werden 6 Th. Schwefelantimon mit 16 Th. schwefel-saurem Kalium und 3 Th. Kohle geschmolzen und nach dem Erkalten mit 1 Th. Schwefel gekocht. Durch die Einwirkung der Kohle auf das schwefel-saure Kalium wird Einfach-Schwefelkalium gebildet, welches sich mit dem Dreifach-Schwefelantimon zu Kaliumsulfantimoniit verbindet. Durch das Kochen mit Schwefel wird das Kaliumsulfantimoniit in Kaliumsulfantimoniat verwandelt und dieses nach der Filtration durch Schwefelsäure zersetzt.

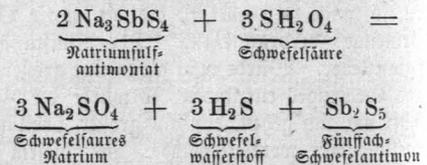
3) Nach Mitscherlich kocht man 72 Th. Schwefelantimon, welches auf dem Steine möglichst fein präparirt sein muß, 13 Th. Schwefel, 48 Th. wasser-freies kohlen-saures Natrium und 52 Th. Aetzkalk mit Wasser. Der Kalk dient dabei nur dazu, um das kohlen-saure Natrium ätzend zu machen, indem das Natronhydrat leichter als das kohlen-saure Salz auf das Schwefelantimon einwirkt. Bei den angegebenen Verhältnissen treten 4 Mol. Dreifach-Schwefelantimon, 8 At. Schwefel und 9 Mol. Natron in Wechselwirkung und bilden 5 Mol.

Natriumsulfantimoniat und 3 Mol. antimon-saures Natrium nach folgender Gleichung:



Die entstehende Lösung enthält im wesentlichen Natriumsulfantimoniat, während das antimon-saure Natrium theils unlöslich abgetrieben, theils durch den vorhandenen Kalk in unlösliches antimon-saures Calcium verwandelt wird. Sollte die Lösung Antimon-säure enthalten, so wird diese später bei der Zersetzung durch Schwefelsäure durch den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff in Fünffach-Schwefelantimon verwandelt.

Die Zersetzung des Natriumsulfantimoniats durch Schwefelsäure geschieht nach folgender Gleichung:



Nach einem ähnlichen Verfahren, wie vorstehendes, löst man zur Erzielung eines von Super-sulfuret freien Salzes 3 Th. krystallisirtes kohlen-saures Natrium in 15 Th. Wasser, fügt einen Brei aus 1 Th. Aetzkalk in 3 Th. Wasser hinzu, wobei sich durch Lösen des Kalkes eine sehr bedeutende Wärme erzeugt, giebt dann 2 Th. Dreifach-Schwefelantimon und $\frac{1}{3}$ Th. Schwefelblumen hinzu und kocht etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Umrühren, concentrirt die Flüssigkeit auf 40°B. , läßt absetzen, zieht die Lauge in Krystallirgefäße ab, kocht den Inhalt nochmals aus und befreit ihn in der Filterpresse von anhängender Lauge. Es entsteht ein nur unwesentlicher Rückstand, wenn man Aegnatron und sehr fein gepulvertes Schwefelantimon anwendet.

Aus den oben angeführten Gründen ist es am zweckmässigsten, die nach 3 dargestellte Lösung nicht unmittelbar durch Schwefelsäure zu zersetzen, sondern sie zur Krystallisation zu verdampfen. Es schießt dabei das sogenannte Schlippe'sche Salz oder Natriumsulfantimoniat, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$, in schönen farblosen oder hellgelblich gefärbten großen Tetraedern an. Im Schwefelantimon enthaltenes Dreifach-Schwefelarsen bildet dann Natriumsulfarseniat, welches aber weit löslicher ist und in der Mutterlauge bleibt. Die Krystalle des Schlippe'schen Salzes werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen, um die anhängende Mutterlauge zu entfernen. Die Krystalle schießen am besten bei einer Concentration der Lauge auf 40°B. an und färben sich an der Oberfläche, bei Gegenwart von Feuchtigkeit besonders, an der Luft leicht roth von einem kermes-artigen Ueberzuge. Ihre wässrige Lösung reagirt alkalisch und besitzt einen kühlend salzigen Geschmack nach Schwefelleber. Das Salz ist in Weingeist unlöslich.

Bei der Zersetzung des Salzes, in Wasser zu

einer Lauge von 5° B. aufgelöst, ist es erforderlich, die etwa 30° B. starke Säure rasch mit der Lösung zu vermischen, weil sonst der Goldschwefel nicht seine schöne feurigrote Farbe erhält, sondern braun und unansehnlich wird. Ebenso ist es erforderlich, daß wenigstens zuletzt ein schwacher Ueberschuß von Schwefelsäure vorhanden; ist dies nicht der Fall, so wirkt das im Ueberschuß vorhandene Sulfantimoniat auf das Fünffach-Schwefelantimon und beeinträchtigt ebenfalls seine Farbe. Mohr empfiehlt aus diesem Grunde, die Schwefelsäure nicht in die Lösung des Schlippe'schen Salzes zu gießen, sondern umgekehrt die Lösung in die verdünnte Säure. Nach Mohr verdünnt man 3 Th. concentrirte Schwefelsäure mit 100 bis 120 Th. Wasser, löst 10 Th. des Schlippe'schen Salzes in 60 Th. Wasser und gießt letztere Lösung dann in die Säure unter starkem Umrühren. Die Nuance des Goldschwefels fällt heller oder dunkler aus, je nachdem aus verdünnter oder concentrirter Lösung gefällt wird.

Beim Arbeiten im großen Maßstabe hat man sich vor dem massenhaft entweichenden Schwefelwasserstoff zu hüten, indem man die Operationen nur im Freien und wo möglich bei starkem Winde ausführt. Die Arbeiter, von denen der eine die Flüssigkeit durch Umrühren in starker Bewegung erhält, während der andere das Zugießen der Salzlösung besorgt, haben sich dann so zu stellen, daß das entweichende Schwefelwasserstoffgas vom Winde nicht ihnen zu-, sondern von ihnen hinweggeführt wird.

Zur Vermeidung dieses Uebelstandes nimmt man die Fällung zweckmäßiger in einem mit dicht schließendem Deckel und einem eisernen, bleimtleiteten Rührer versehenen Gefäße aus Buchsbaumholz vor, in welches Schwefelsäure von 8° B. gethan ist, in die aus einem höher stehenden, ebenfalls mit Deckel versehenen Behälter die Schlippe'sche Salzlauge fließt. Dieselbe wird durch Auflösen der Krystalle mittelst Dampfes in einem im Boden eingegrabenen eisernen Druckfaß hergestellt und von hier in den Behälter gedrückt. Den entwickelten Schwefelwasserstoff kann man durch ein Rohr im Deckel des Fällungsgefäßes durch ein System von mit Natronlauge gefüllten thönernen Flaschen zur Darstellung von Natriumsulfhydrat leiten, welches mit noch Natronlauge versetzt zur Herstellung von Schlippe'schem Salz gebraucht werden kann. Auch kann man das Gas verbrennen und die entstandene schweflige Säure nach K ö p f l e r 's Verfahren¹⁾ mittelst Kupfervitriols in Schwefelsäure überführen oder die schweflige Säure in mit Kalkmilch oder Natronlauge versehenen Gefäßen mit Rührer zur Darstellung von schwefligsauren Salzen verwenden.

Zur Zerlegung des Natriumsulfantimoniats kann man ohne Bedenken rohe Schwefelsäure anwenden, nur muß dieselbe frei von Blei und Arsen sein. Da beide aber gewöhnlich in der rohen Säure vorkommen, so muß man sie entfernen, indem man durch die mäßig verdünnte Säure Schwefelwasserstoffgas leitet und nach der Sättigung von dem abgeschiedenen Schwefelblei und

Schwefelarsen abgießt. Weit einfacher kann man dasselbe aber erreichen, indem man zu der für die Fällung verdünnten Säure anfangs nur eine ganz geringe Menge der Lösung vom Schlippe'schen Salz fügt. Es wird dann in der Säure selbst Schwefelwasserstoff entwickelt und es fällt neben einer geringen Menge von Fünffach-Schwefelantimon die Gesamtmenge des Arsens und Bleies nieder. Diese läßt man am Boden absetzen und zieht die klare Säure mit einem Heber in ein anderes Gefäß, worin man die Fällung vornimmt. Nachdem die ganze Menge der Lösung des Schlippe'schen Salzes zugefügt ist, muß die über dem schön rothen Niederschlage stehende Flüssigkeit deutlich sauer reagiren; sollte sie alkalisch sein, so ist durch Zusatz von Schwefelsäure die saure Reaction herzustellen.

Die Farbe des Niederschlages gewinnt bedeutend, wenn man ihn gleich nach der Fällung möglichst von der anhängenden Flüssigkeit befreit. Zu diesem Zwecke wird der Fällbottich nach stattgehabter Fällung mit Wasser unter Bewegung des Rührers gefüllt, dieser dann abgestellt, nach dem Absetzen des Goldschwefels das geklärte, noch Schwefelwasserstoff enthaltende Wasser in einen geschlossenen Canal abgelassen, dann der Niederschlag in einen in die Erde eingegrabenen eisernen bleiverkleideten Kessel, aus diesem in eine eiserne Filterpresse (bei 3 Atm. Druck) mit sehr dichten Tüchern gepumpt und hier in heißem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Chlorbarium keine stärkere Trübung giebt, als sie das angewandte Waschwasser mit dem Reagens hervorbringt. Bei geringen Productionen wird der gefällte Goldschwefel auf Spitzbeuteln oder auf in Rahmen gespannten leinenen Tüchern rasch von der beigemengten Flüssigkeit befreit, dann mit viel Wasser aufgerührt, durch Decantation ausgewaschen und zuletzt filtrirt.

Die in kleine Stücke zertheilten Preßkuchen werden auf einem Lattengerüst bei einer 70° C. nicht übersteigenden Temperatur langsam getrocknet, weil sich bei höherer Temperatur schwarzes Sulfid unter Schwefelausscheidung bildet. Die beim Trocknen sehr hart gewordenen Stücke von dunkelrothem Aussehen werden mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, dieser auf einer Mahlmühle gemahlen, die Masse auf ein Filter oder einen mit Töchern und Leinwand überzogenen Doppelboden eines Bottichs gebracht, nach dem Abtropfen zum zweiten Male getrocknet (in etwa zwei Stunden, während frisch gefällter Goldschwefel mindestens zwei Tage hierzu erfordert), und die getrocknete Masse in Kugelmühlen mit etwa 200 kleinen eisernen Kugeln von der Größe einer Flintenkugel gepulvert. Bei der ersten Trocknung sind etwa 70 Proc., bei der zweiten nur 13 Proc. Wasser zu verdampfen.

Während der Goldschwefel für medicinische Zwecke immer aus Natriumsulfantimoniat hergestellt wird, so bereitet man ihn billiger, aber unreiner für technische Zwecke, z. B. zum Vulcanisiren des Kautschuks, aus Calciumsulfhydrat, indem man Kalkmilch, Schwefelblumen und Schwefelantimon in den äquivalenten Verhältnissen kocht und die Fällung mit Salzsäure vornimmt. Die Waschwasser prüft man mit salpetersaurem Silber.

¹⁾ Polyt. Journ. 242, 278. Berg- und hüttenm. Ztg. 1881, S. 486; 1885, S. 139.

Eigenschaften. Der Goldschwefel ist ein zartes, schön dunkel orangefarbenes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver. Eine hellere Farbe deutet auf einen Schwefelgehalt oder auch auf ein aus Calciumsulfantimoniat hergestelltes Präparat. Beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohr verbrennt er mit blauer Schwefelflamme, das zurückbleibende Dreifach-Schwefelantimon zeigt dabei Antimonreaction. Im geschlossenen Rohre erhitzt, giebt er Schwefel ab und wird zu Dreifach-Schwefelantimon. In wässerigen Alkalien ist er löslich, indem sich Sulfantimoniat und antimonisches saures Salz bilden; auch löslich in den Schwefelalkalimetallen bei Luftabschluß, desgleichen in Lösungen von Kalihydrat (leichter als Sb_2S_3) und in kohlen-saurem Kalium, nicht aber kohlen-saurem Ammonium. Letzteres löst Fünffach-Schwefelarsen und kann daher zur Nachweisung von Arsen im Goldschwefel dienen. Mit einer Lösung von Natronhydrat erhitzt, scheidet sich beim Erkalten sehr schwer lösliches, weißes antimonisches Natrium ab, desgleichen beim Kochen mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium, wobei, wenn beim Erkalten der Luftzutritt abgehalten wird, sich kein Schwefelantimon ausscheidet (Unterschied von Sb_2S_3). Beim schwachen Ueberfütigen der Lösungen des Sb_2S_3 in den Hydraten oder Carbonaten der Alkalien mit Säuren, selbst Kohlen-säure, scheidet sich orangerothes Schwefelantimon aus. Mit kohlen-saurem Alkali geschmolzen, giebt Sb_2S_3 kein metallisches Antimon, aber beim Kochen der Schmelze mit Wasser scheidet sich braunrothes Schwefelantimon ab. Mit Chlorammonium für sich oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen erhitzt, verflüchtigt sich das Sb_2S_3 vollständig. Zweifach kohlen-saure Alkalien sind ohne Wirkung (Unterschied von Schwefelarsen). Beim Kochen mit salpeter-saurem Silber und schwefel-saurem Kupfer färbt er sich schwarz, indem sich Silber- oder Kupfersulfantimoniat und Antimon-säure bilden. An der Luft zersetzt er sich, namentlich im feuchten Zustande und bei Licht-einwirkung, rasch, indem sich Schwefel-säure und Antimon-oxyd bilden; letzteres kann durch Kochen mit Weinsäure ausgezogen und nachgewiesen werden. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Trichlorid, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Schwefelkohlenstoff entzieht dem Goldschwefel etwas gebundenen Schwefel. Während Wasserstoffsuper-oxyd in Antimontrisulfid den Schwefel vollständig zu Schwefel-säure oxydirt, wird derselbe im Pentasulfid nur unvollständig oxydirt. Keiner Goldschwefel ertheilt bei Orangefarbe dem Wasser beim Zusammenreiben damit keine saure Reaction oder giebt lösliche Salze nicht daran ab, löst sich in Ammoniak bei gelinder Wärme völlig auf (ein Rückstand deutet auf Kermes, Antimon-oxyd, Schwefel und als Fälschungsmittel beigemengtes Ziegelmehl) und wässrige Weinsäure entzieht demselben kein Antimon-oxyd. Wird Goldschwefel mit gleich viel doppeltkohlen-saurem Natrium und Wasser zusammengerieben und filtrirt, so darf die Flüssigkeit bei Zusatz von überschüssiger Salzsäure nicht mit gelber Farbe getrübt werden.

Zur Prüfung auf einen Arsengehalt reibt man 1 g Goldschwefel mit 1 g doppeltkohlen-saurem Natrium zusammen, schüttelt das Gemenge einige Minuten mit kaltem Wasser, filtrirt und fügt zum Filtrat Salzsäure,

wo dann ein entstehender gelber Niederschlag Schwefelarsen anzeigt. Keiner Goldschwefel löst sich vollständig in Aetzkali (Verfälschungen von Zinnober, Ziegelmehl, Bolus. zc. bleiben zurück), in 200 Th. 10 proc. Aetzammoniak beim Erwärmen und giebt, wie bemerkt, beim Zusammenreiben mit Wasser kein saures Filtrat. Entsteht dieses bei einem länger aufbewahrten Präparat, so muß dasselbe mit destillirtem Wasser ausgewaschen werden.

Anwendung. Der Goldschwefel ist ein, namentlich in der Veterinärheilkunde angewandtes Arzneimittel und muß gegen Licht und Luft geschützt aufbewahrt werden, ist aber durch Brechweinstein theilweise verdrängt. Mit sauren Pflanzensäften, Sauerhonig zc. längere Zeit in Berührung, entsteht unter Zersetzung Schwefelwasserstoff und Antimon-oxyd und das Präparat erlangt brechen-erregende Wirkung. Bei längerem Aufbewahren eines Gemisches von Goldschwefel und Calomel (Plümer'sches Pulver) entstehen ebenfalls brechen-erregende Gebilde. Durch Auflösen von 1 Th. Goldschwefel in Aetzkalilauge, Verdünnen und Filtriren der Lösung, Vermischen derselben mit 6 Th. medicinischer Seife und Verdunsten bis zur Consistenz einer Pflastermasse entsteht Spießglanzseife; nur noch selten als Arzneimittel angewandt. Der Goldschwefel dient zum Vulcanisiren des Kautschuks (Cautchouc souple) und wird in England, aus welchem das Vulcanisationsverfahren stammt, dann auch anderwärts nach englischen Recepten meist aus Calciumsulfantimoniat mittelst Schwefel-säure abgesehen; der Goldschwefel enthält dann stets Gips und freien Schwefel. An dem Vulcanisiren, d. h. an der Ueberführung in organische Substanz bei höherer Temperatur, theilnehmen sich nur der freie Schwefel und der des Antimon-sulfids und man muß also, um zu erfahren, wie viel zum Vulcanisiren geeigneten Schwefel das Muster bei seiner Darstellung enthielt, seinen Gehalt an Schwefel, Antimon und Calcium kennen. Unger¹⁾ hat ein Verfahren zur Bestimmung dieser Stoffe angegeben. Derselbe fand in englischen Goldschwefelorten 6 bis 30 Proc. freien Schwefel und 9 bis 62 Proc. Gips. Eine Probe Goldschwefel enthielt 44,83 Proc. Schwefel, 53,84 Proc. Antimon, 0,2 Proc. Calcium und 0,74 Proc. Wasser. Masset untersuchte mehrere Proben Goldschwefel und zwar drei aus dem Handel bezogene Sorten (a bis c), eine nach Vorschrift der belgischen Pharmacopöe aus unreinem Schwefelantimon (d), eine durch Zersetzung von Natriumsulfantimoniat (e) und eine mit überschüssigem Antimontrisulfid hergestellte Probe (f):

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Antimonpentasulfid . . .	48,60	18,30	37,23	25,20	63,10	37,23
Antimontrisulfid . . .	19,50	7,40	13,87	10,10	28,50	34,29
Schwefel . . .	25,50	17,10	33,60	63,00	4,30	21,30
Schwefel-saures Calcium . . .	—	55,00	8,60	—	—	—
Schwefelarsen . . .	—	—	Epr.	—	—	—
Wasser zc. . .	6,40	2,20	6,70	1,70	4,10	7,18

Auch enthalten rothe Gummiröhren²⁾ Schwefelantimon.

¹⁾ Zeitfchr. f. analyt. Chem. 24, 167.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 757.

Schwefelsalze des Antimons. Sowohl das Dreifach-Schwefelantimon wie das Fünffach-Schwefelantimon verbinden sich, wie bereits mehrfach erwähnt ist, mit anderen Schwefelmetallen. Es gehören hierher eine Reihe von Mineralien, von denen die wichtigsten oben erwähnt sind; in denselben ist meistens ein Theil des Antimons durch das isomorphe Arsen vertreten. Im reinen Zustande sind die Verbindungen mit den Schwefelmetallen der Alkali- und Erdmetalle in Wasser löslich und krystallisirbar, die der schweren Metalle in Wasser unlöslich. Man hat zwei verschiedene Classen zu unterscheiden, die Verbindungen des Dreifach-Schwefelantimons, welche man Sulfantimoniite (sulfantimonigsaure Salze) nennt, und die des Fünffach-Schwefelantimons, welche als Sulfantimoniate (sulfantimonigsaure Salze) bezeichnet werden.

Die Sulfantimoniite entsprechen im wasserfreien Zustande der allgemeinen Formel $(SbS)RS$, worin R ein einwerthiges Metall bezeichnet; die Sulfantimoniate der Formel $(SbS)(RS)_3$. Die letzteren enthalten daher auf dieselbe Menge Antimon dreimal so viel anderes Metall als die ersteren.

Von den Sulfantimoniaten hat das Natriumsalz (Schlippe'sche Salz, $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ mit 24,44 Schwefelnatrium, 41,80 Antimonulfid und 33,76 Wasser) größeres Interesse, dessen Bereitung bereits beim Goldschwefel beschrieben ist.

Die Kalkantimonleber, *Calcaria sulfurato-stibiata*, *Calx Antimonii c. sulfure Hoffmanni*, erhalten durch Glühen eines Gemenges von Kalk, Dreifach-Schwefelantimon, Schwefel und Kohle oder durch Kochen von Goldschwefel mit Kalkmilch, ist ein Calciumsulfantimoniat, gemischt mit schwefelsaurem Calcium und freiem Schwefel.

Bestimmung und Trennung des Antimons ¹⁾.

Die für technische und speciell für hüttenmännische Zwecke geeigneten Methoden zur Bestimmung des Antimons in Erzen und dergleichen sind bereits oben angegeben worden und kann daher auf S. 1050 verwiesen werden. Es bleibt nun noch übrig, die eigentlich analytischen Bestimmungsmethoden anzuführen, und dabei kommen folgende Fälle vor: Antimon ist als Oxyd oder Säure verbunden a) mit Alkalien, b) mit Erden, oder es ist mit den eigentlichen Schwermetallen zu Legirungen oder in Salzform verbunden. Das Antimon wird häufiger als Schwefelantimon, Sb_2S_3 oder Sb_2S_5 , und antimonsaures Antimon, SbO_2 , als im metallischen Zustande bestimmt.

a) Trennung des Antimons von den Alkalien. Wasserfreie antimonsaure Alkalien oder Antimonoxyd-Alkali sind leicht indirect zu analysiren. Die Verbindung wird fein gepulvert und mit ihrem mehrfachen Gewicht Salmiak im Platintiegel geglüht, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. Das Antimon wird dabei als Chlorantimon verflüchtigt und es bleiben die Alkalien als Chlorverbindungen zurück. Die Menge

der Alkalien wird bestimmt und aus der Differenz gegen die Menge der angewandten Substanz der Antimongehalt berechnet. Auch kann die Trennung des Antimons in ähnlicher Weise geschehen, wie von den Erden.

b) Trennung des Antimons von den Erden. Die oben angeführte Methode der indirecten Bestimmungen kann nur in wenigen Fällen angewandt werden, namentlich nur bei der Analyse von antimonischen Salzen oder bei Antimonoxyd-Alkali und auch nur dann, wenn man sicher ist, neben der einen Oxydationsstufe des Antimons nicht auch die andere zu haben. Ganz unverwendbar ist sie aber bei den Erden, weil diese als Chloride beim Glühen einen Theil des Chlors entweichen lassen und als Gemenge von Oxyden und Chloriden zurückbleiben. Man muß deshalb unter allen Umständen das Antimon direct bestimmen. Man löst die Substanz in Salzsäure, verdünnt mit Wasser, wodurch, wenn nicht ein sehr großer Ueberschuß von Säure vorhanden war, ein Theil des Antimons als Antimonensäure oder als Algarothpulver gefällt wird, und leitet dann anhaltend Schwefelwasserstoff ein. Die gefällte Antimonensäure und das Algarothpulver werden durch Schwefelwasserstoff in Fünffach-, resp. Dreifach-Schwefelantimon verwandelt und außerdem alles Antimon als Schwefelantimon gefällt.

Man könnte die Abscheidung von Antimonensäure und Algarothpulver vermeiden, wenn man der Flüssigkeit Weinsäure zusetzen wollte; da diese aber bei der späteren Bestimmung der Erden hinderlich sein kann, so ist es zweckmäßiger, die Anwendung der Weinsäure zu unterlassen, da der weiße Niederschlag doch vollständig in Schwefelantimon verwandelt wird.

Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit läßt man so lange an einem warmen Orte stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, oder verreibt den Schwefelwasserstoff durch einen Strom in die Flüssigkeit geleiteter Kohlensäure. Es ist erforderlich, die Beseitigung des Schwefelwasserstoffs abzuwarten, weil das Schwefelantimon in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nicht ganz unlöslich ist. Alsdann wird das Schwefelantimon auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Einen geringen Chlorgehalt, welchen das Schwefelantimon leicht zurückbehält, entfernt man durch Auswaschen desselben auf dem Filter mit Wasser, welchem Weinsäure und etwas Schwefelwasserstoff zugefetzt worden.

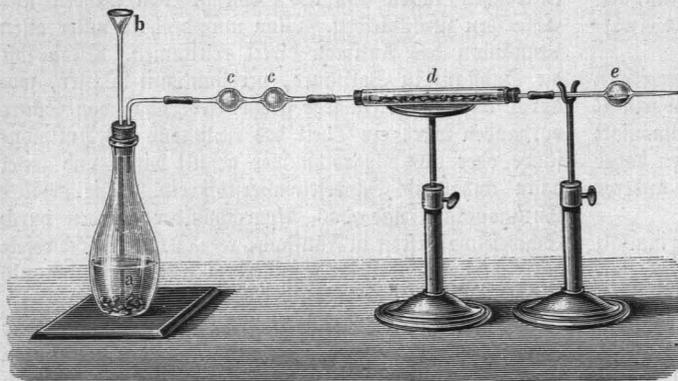
Der getrocknete Niederschlag ist nur in dem einen Falle reines Schwefelantimon, wenn die Flüssigkeit nur Antimonoxyd oder Dreifach-Chlorantimon enthält; ist darin aber Antimonensäure, oder irgend eine Substanz enthalten, welche Schwefelwasserstoff zersetzen kann, so ist dem Dreifach-Schwefelantimon immer freier Schwefel beigemischt, und dieses findet in den meisten Fällen, wo das Antimon durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, statt. Außerdem enthält das bei 100° getrocknete Schwefelantimon immer einige Procent Hydratwasser, die erst bei höherer Temperatur entweichen. Man muß daher unter allen Umständen den Niederschlag weiter untersuchen. Zu dem Zwecke wird derselbe möglichst sorgfältig vom Filter genommen,

¹⁾ Handbücher der analytischen Chemie von Rose, Rammelsberg, Fresenius, Clajfen, Mohr, Post, Miliani u. A.

jedoch so, daß ihm keine Spur organischer Substanz anhängt, in ein Porzellanschiffchen gebracht und darin gewogen. Dieses Schiffchen schiebt man in ein weiteres Glasrohr, ein böhmisches Verbrennungsrohr, welches mit einem Apparate zur Entwicklung von Kohlensäure verbunden ist. Nachdem das Rohr mit trockenem Kohlensäuregas gefüllt ist, erhitzt man es unter beständigem Zuleiten von Kohlensäure bis zum gelinden Glühen.

Der freie Schwefel und das Wasser entweichen dabei und es bleibt reines Dreifach-Schwefelantimon, Sb_2S_3 , zurück. Dieses läßt man in der Kohlensäure erkalten, wägt und berechnet nach der Gewichts-differenz vor und

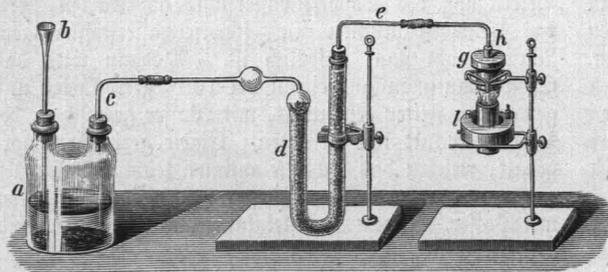
Fig. 202.



nach dem Glühen die ganze Menge des Niederschlages auf Dreifach-Schwefelantimon und danach auf Antimonmetall.

Man kann das Antimon nach Bunsen auch als Fünffach-Schwefelantimon bestimmen, indem man die salzsaure Lösung mit chlorsaurem Kalium zur Erzeugung von Antimonchlorid erhitzt, das überschüssige

Fig. 203.



Chlor durch Erwärmen vertreibt, die Lösung vorsichtig mit sehr schwacher Salzsäure verdünnt, so daß keine Trübung entsteht, und kalt mit frisch bereitetem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuß bis zur Abscheidung des Sb_2S_5 stehen läßt. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Luftstrom verjagt worden, bringt man denselben auf ein gewogenes Filter, wäscht mittelst Saugpumpe zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, hierauf mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol aus, trocknet bei 110° und wägt.

Nach Rose bringt man einen gewogenen Theil des Schwefelantimons in ein Kugelrohr oder in einen Por-

zellantiegel, durch dessen Deckel ein Porzellan- oder Platinrohr geht, und glüht den Niederschlag anfangs gelinde, später stärker im Wasserstoffstrom. Der überschüssige Schwefel verdampft dabei und das Schwefelantimon wird zersetzt, indem der Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht und metallisches Antimon zurückbleibt. Es dienen dazu die in Fig. 202 und 203 dargestellten Apparate.

In ersterer ist *a* eine Flasche, worin granulirtes Zink und Wasser enthalten; durch das Trichterrohr *b* wird Schwefelsäure in kleinen Portionen zugegeben, um eine gleichmäßige Gasentwicklung zu erzielen; in den Kugeln *cc* sammelt sich die durch den Gasstrom fortgeriffene Flüssigkeit und das mit Chlorcalcium gefüllte Rohr *d* dient zur Entwässerung des Wasserstoffgases. In die gewogene Kugelröhre *e* wird der Niederschlag gebracht, die Enden des Rohres werden mit einer Federfahne sorgfältig gereinigt und die Gesamtmenge des Niederschlages so weit als irgend thunlich ist in die Kugel geschoben; darauf wägt man das Rohr wieder, um zu bestimmen, wie viel von dem Niederschlage zur Untersuchung verwandt ist. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt worden, erhitzt man zunächst gelinde durch eine Lampe, damit das Schwefelantimon nicht zum Schmelzen komme, weil es sonst schwierig zersetzt wird; nach und nach steigert man die Hitze, zuletzt zum Rothglühen. Nachdem keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wird, läßt man im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das in der Kugel enthaltene reine Antimon. Im Anfange der Operation condensirt sich leicht eine geringe Menge von Schwefel an den kälteren Theilen des Rohres; sollte diese zuletzt nicht verflüchtigt sein, so treibt man den Schwefel im Wasserstoffstrom durch Annäherung der Lampe fort.

Der Apparat Fig. 203 unterscheidet sich im Wesentlichen vom vorigen nur dadurch, daß statt der Kugelröhre der Porzellantiegel *g* angewandt wird, durch dessen Deckel das Rohr *h* den im Apparate *abc* entwickelten und im Chlorcalciumrohr *d* getrockneten Wasserstoff zuleitet. In dem mit seinem Deckel gewogenen Tiegel wird der Niederschlag abgewogen und schließlich das metallische Antimon im Tiegel gewogen. Gewöhnlich sublimirt bei der Zersetzung etwas Antimon an dem Tiegeldeckel; aus diesem Grunde ist es erforderlich, Tiegel und Deckel zu wägen.

Absolute Genauigkeit ist mit dieser Methode nicht zu erreichen, da immer ein geringer Theil des Antimons verdampft. Bei sehr vorsichtigem Arbeiten fallen die Resultate aus diesem Grunde um $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. zu gering aus, es können jedoch Differenzen von 1 bis 2 Proc. vorkommen.

Man hat auch in dem Niederschlage das Antimon indirect bestimmt, indem man das getrocknete Schwefelantimon mit concentrirter Salpetersäure behandelt, um den Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln. Diese wird dann, nachdem genügend Weinsäure zugefetzt

ist, um alle Antimonensäure in Lösung zu erhalten, durch Chlorbaryum gefällt und das schwefelsaure Baryum gewogen. Auch kann man das Schwefelantimon mit chlorsaurem Kalium mischen, in einem Kolben mit nicht zu verdünnter Salzsäure übergießen, bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen lassen, bis der abgesetzene Schwefel gelb geworden, dann erst etwas erhitzen, Weinsäure und hierauf Wasser zusetzen. Erhitzt man zu früh, so kann eine kleine Explosion entstehen. Mit dem schwefelsauren Baryum fällt gewöhnlich etwas weinsaures Baryum nieder, das sich beim Glühen in kohlenstoffsaures Baryum verwandelt. Das Gemenge wird deshalb mit verdünnter Säure digerirt, um das kohlenstoffsaure Baryum zu lösen, das schwefelsaure Baryum von Neuem gewaschen und dann erst gewogen. Zur Drydation des Schwefelantimons darf man nur höchst concentrirte Salpetersäure anwenden, weil verdünnte eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff frei macht, so daß die Resultate zu niedrig ausfallen würden. Aber bei Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. ereignet es sich leicht, daß ein Theil des Schwefels als solcher abgetrieben wird und zu Tröpfchen zusammenschmilzt. Diese werden dann auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und ihr Gewicht dem aus dem schwefelsauren Baryum berechneten Schwefel hinzu addirt.

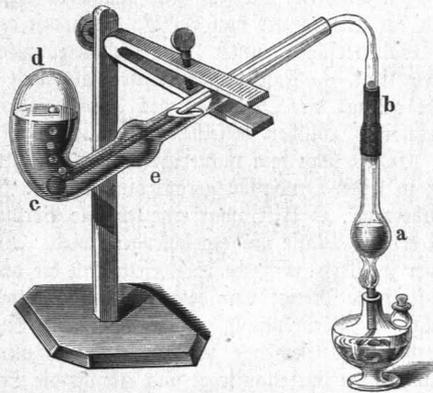
Aber auch diese Methode gewährt keine absolut exacten Resultate, da das bei 100° getrocknete Dreifach-Schwefelantimon immer noch Wasser zurückhält und also, wenn auch die Menge des Schwefels im Niederschlag bestimmt ist, doch noch nicht mit Sicherheit auf den Antimongehalt geschlossen werden kann.

Auf maßanalytischem Wege läßt sich nach Schneider das Antimon bestimmen, wenn man das auf dem Filter leicht angetrocknete Schwefelantimon (etwa 0,5 g) mit diesem in einen Kolben *a* (Fig. 204) bringt, mit einer hinreichenden Menge nur wenig verdünnter Salzsäure übergießt, allmählig bis zum Kochen erhitzt und das entwickelte Schwefelwasserstoffgas durch das Rohr *b* in eine vorgelegte Retorte *cde* mit verdünnter Ammoniaklösung treten läßt. Letztere wird bei noch alkalischer Reaction mit luftfreiem Wasser zu $\frac{1}{2}$ oder 1 Liter verdünnt, eine abgemessene Menge davon in einem Becherglase mit luftfreiem Wasser und Stärkekleister versetzt, mit Salzsäure schwach angesäuert und eine titrirte Jodlösung so lange hinzugefügt, bis eine blaue Färbung sich zeigt. Einen kleinen Ueberschuß der Jodlösung kann man mit unterschwefligsaurem Natrium zurücktitriren. Es entwickeln sich auf 1 Mol. Schwefelantimon, Sb_2S_3 , 3 Mol. Schwefelwasserstoff, dieselbe Menge auch aus 1 Mol. Sb_2S_3 unter gleichzeitiger Abscheidung von 2 At. Schwefel. Der Schwefelwasserstoff setzt sich mit Jod in Jodwasserstoff und Schwefel um ($H_2S + 2J = 2HJ + S$). Es entsprechen dann $3H_2S = 2Sb = Sb_2S_3 = Sb_2S_5$. Diese Methode giebt nur dann genaue Resultate, wenn die Ammoniaklösung sehr verdünnt und das Zusatzwasser luftfrei ist, auch die Probe rasch ausgeführt wird.

Weil¹⁾ leitet das Schwefelwasserstoffgas in eine

ammoniakalische Kupferlösung von bestimmtem Gehalte, filtrirt das Schwefelkupfer ab, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, und versetzt die gelbe Lösung mit titrirter Zinnchloridlösung bis zur Entfärbung. Weller¹⁾ bestimmt das Antimon maßanalytisch mittelst Jodkaliums aus Antimonchlorid, welches damit Antimonjodür und Jod (auf 1 At. Antimon 2 At. Jod) giebt. Letzteres wird mit unterschwefligsaurem Natrium titriert. Die verdünnte Antimonlösung wird in einem Kölbchen (Fig. 204) mit reinem Jodkalium in nicht zu großem Ueberschuß versetzt, das ausgeschiedene Jod in eine verdünnte Jodkaliumlösung überdestillirt, diese nach dem Erkalten in ein Becherglas gethan, unterschwefligsaures Natrium in geringem Ueberschuß zufließen gelassen, Stärkekleister hinzugefügt und der Ueberschuß des Natriumsalzes durch Jodlösung bis zur bleibenden Bläue zurücktitriert. Das Natrium Salz wird durch Jod in

Fig. 204.



tetrathionsaures Natrium übergeführt ($2J + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$). Man verwendet das Natrium Salz in Form einer $\frac{1}{10}$ Normallösung, indem 24,8 g reines kristallisirtes Salz in 1 l Wasser gelöst werden. Die Jodlösung erhält man durch Auflösen von 12,7 g Jod in 18 g reinem jodsäurefreiem Jodkalium in wenig Wasser und Verdünnen auf 1 l. Man versetzt eine abgemessene Menge des Natriumsalzes mit frisch bereitetem Stärkekleister und läßt von der Jodlösung so viel hinzunfließen, daß bleibende Blaufärbung eintritt. Waren die verwendeten Materialien rein, so entsprechen einander je 10 ccm beider Lösungen.

Am schärfsten bestimmt man das Antimon in den Schwefelniederschlägen, in welcher Form es fast stets in der Analyse erhalten wird, als antimonisaures Antimon, Sb_2O_3 oder $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$. Man verwandelt das Gemenge, nach Bunsen, am leichtesten in dieses, indem man es mit rauchender Salpetersäure behandelt. Wird Schwefelantimon mit der acht- bis zehnfachen Menge einer solchen Säure in einem gewogenen, mit concavem Deckel versehenen Porzellantiegel übergossen, so scheidet sich der Schwefel als ein feinzerteiltes Pulver aus, das sich leicht und vollständig

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 213, 364. Sonstige maßanalytische Bestimmungen: Pogg. Ann. 94, 499 (Streng); 110, 634 (Schneider); 95, 204 u. 118, 17 (Reßler).

¹⁾ Compt. rend. 202, 1487.

oxydirt, wenn man die Säure allmählig im Wasserbade verdunsten läßt. Die im Tiegel zurückbleibende weiße Masse, welche aus Antimonensäure und Schwefelsäure besteht, läßt sich ohne Verlust durch Glühen in reines antimonisches Antimon verwandeln. Ist dem zu oxydierenden Niederschlage ein großer Ueberschuß von freiem Schwefel beigemischt, so entfernt man denselben zuvor durch Auswaschen des getrockneten Filters mit Schwefelkohlenstoff nach dem weiter unten ausführlicher angegebenen Verfahren. Da sich Niederschläge von Schwefelantimon mit oder ohne freiem Schwefel leicht bei dem Betropfen mit rauchender Salpetersäure entzünden, so ist es rathsam, die Masse vor dem Zusatz der rauchenden Säure mit nur 4 bis 5 Tropfen Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. zu benetzen. Behandelt man das Schwefelantimon mit schwächerer Salpetersäure, deren Siedepunkt über dem Schmelzpunkte des Schwefels liegt, so schmilzt der abgeschiedene Schwefel zu größeren Tropfen, die sich sehr schwierig oxydiren, während der Siedepunkt von 86° C. der höchst concentrirten Salpetersäure unter dem Schmelzpunkte des Schwefels liegt. — Fast bequemer noch als nach dieser Methode gelingt die Oxydation des Schwefelantimons durch einfaches Glühen desselben mit Quecksilberoxyd. Erhitzt man fein pulverisirtes Schwefelantimon mit der zu seiner Oxydation gerade hinreichenden Menge Quecksilberoxyd, so tritt zwar eine lebhaftere Verpuffung ein, bei der die Masse umhergeschleudert wird. Wendet man aber im Verhältniß zum Schwefelmetall die dreißig- bis fünfzigfache Menge von dem Oxydationsmittel an, so erfolgt die Verbrennung ruhig und ohne Verlust. Man erhitzt das Gemenge zu diesem Zwecke allmählig in einem offenen Porzellantiegel und mäßigt die Temperatur, sobald die Oxydation beginnt, was man an einer plötzlich eintretenden Entwicklung grauer Quecksilberdampfwolken erkennt. Sobald diese nachlassen, kann man die Temperatur beliebig steigern und den Tiegel ohne Aufsicht sich selbst überlassen, vorausgesetzt, daß die Lampe zuvor so eingestellt ist, daß keine reducirenden Flammgase in denselben gelangen können. Um die letzten Spuren von Quecksilberoxyd zu entfernen, welche mit der Antimonensäure verbunden sind und daher hartnäckiger zurückgehalten werden, erhitzt man den Tiegel noch eine Zeit lang über der Glasbläserlampe, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt. Das antimonische Antimon bleibt dann als ein zartes, weißes, nicht im mindesten an den Tiegelwänden haftendes Pulver zurück. Dasselbe wird beim Glühen weder zerlegt noch verflüchtigt. Uebrigens hinterläßt selbst mit der größten Sorgfalt dargestelltes Quecksilberoxyd¹⁾ stets bei der Verflüchtigung einen kleinen Rückstand, den man ein für allemal bestimmen und von dem gefundenen antimonischen Antimon in Abrechnung bringen muß. Da dieser Rückstand selten mehr als einige Tausendtel beträgt, so braucht das zur Oxydation verwandte Quecksilberoxyd nur annähernd genau gewogen zu werden.

¹⁾ Man bereitet dasselbe am leichtesten durch Fällen einer erhitzten Sublimatlösung mit einem Ueberschuß von kauftischem Kali. Das so erhaltene gelbe Oxyd läßt sich mit kochendem Wasser leicht durch Decantation auswaschen.

In einem Porzellantiegel erfolgt die Verflüchtigung des Quecksilberoxyds so langsam, daß es weit zweckmäßiger ist, sich eines Platintiegels zu bedienen, den man, um ihn vor der Einwirkung des Schwefelantimons zu schützen, mit Quecksilberoxyd ausfüttert. Eine solche Ausfütterung, die es möglich macht, selbst metallisches Antimon in einem Platingsäße zu glühen, wird auf folgende Weise bewerkstelligt: Man erweicht das verschlossene Ende eines gewöhnlichen Probirrohrs vor der Glasbläserlampe, bringt dasselbe noch weich in den Mittelpunkt des zu den Oxydationen bestimmten Platintiegels und bläst es zu einem kleinen Kolben aus, der unter diesen Umständen genau die Form der inneren Höhlung des Tiegels annimmt. Indem man den Boden dieses Kolbens absprengt und den dabei entstehenden scharfen Rand vorsichtig glatt schmilzt, erhält man eine hohle, oben und unten offene Patrice, für welche der Hohlraum des Tiegels eine genau passende Matrice bildet. Um mit Hilfe dieses kleinen Instrumentes die Ausfütterung herzustellen, bohrt man dasselbe in den zuvor bis an den Rand mit trockenem Quecksilberoxyd locker angefüllten Tiegel ein, indem man das in den Hohlraum der Patrice eindringende Quecksilberoxyd von Zeit zu Zeit ausschüttet. Die innere Wand des Tiegels wird dadurch mit einer 1 bis 2 mm dicken Schicht Quecksilberoxyd angekleidet, die nach Entfernung der Patrice hinlänglich fest bleibt, um selbst beim Glühen sich längere Zeit zu erhalten. Bringt man die zu oxydierende, innig mit Quecksilberoxyd gemengte Masse in den auf diese Art vorgerichteten Tiegel, so läßt sich die Oxydation in einer drei- bis viermal kürzeren Zeit, als in einem Porzellantiegel, ausführen, ohne daß das Platin erheblich angegriffen wird.

Enthält das Schwefelantimon freies Schwefel beigemischt, so muß dieser vor der Oxydation durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil durch denselben selbst in einem großen Ueberschuße von Quecksilberoxyd eine schwache Verpuffung bewirkt wird, die einen Verlust verursachen würde. Dieses Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff geschieht am einfachsten auf folgende Weise: Man stellt den Trichter, der das Filter mit dem scharf getrockneten schwefelhaltigen Schwefelantimon enthält, auf ein gewöhnliches Probirglas und übergießt den Niederschlag mit 10 bis 12 g Schwefelkohlenstoff. Die Flüssigkeit, welche in ein paar Sekunden durchgelaufen ist, wird acht- bis zehnmal auf das Filter zurückgegossen, indem man den Trichter abwechselnd von einem auf ein anderes Probirglas setzt. Um denselben schwefelhaltigen Schwefelkohlenstoff zur vier- bis fünfmaligen Wiederholung derselben Operation benutzen zu können, destillirt man ihn durch ein auf das Probirglas gestecktes Entwicklungsrohr in ein anderes, mit kaltem Wasser umgebenes Probirglas über, indem man das den Schwefelkohlenstoff enthaltende Röhrchen in ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas taucht. Es bleibt nach beendigter Destillation ein kleiner schwefelkohlenstoffhaltiger Schwefeltropfen zurück, der bei dem Ausgießen erstarrt. Beträgt der aus diesem Tropfen erstarrende Schwefel nur noch wenig, so ist es unnöthig, das Extrahiren noch weiter fortzusetzen. Mit 10 bis 15 g Schwefelkohlenstoff läßt sich der Niederschlag auf diese Weise in wenigen Minuten

hinlänglich von Schwefel befreien, um mit Quecksilberoxyd gegläht werden zu können (Bunfen).

c) Trennung des Antimons von den Schwermetallen. Antimon wird aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag aber durch Schwefelammonium wieder gelöst. Man kann daher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung das Antimon zunächst von Eisen, Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, Uran trennen, welche gelöst bleiben.

Den Niederschlag digerirt man mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, in welchem Schwefel gelöst ist, oder erwärmt ihn mit Mehrfach-Schwefelkalium. Dabei bleiben Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Silber, Quecksilber ungelöst, während Antimon, Arsen, Zinn, Gold, Platin in Lösung gehen. Auf diese Weise kann man die Bestandtheile einer Substanz, welche alle Metalle enthält, in drei große Gruppen zerlegen und in jeder einzelnen die Bestandtheile bestimmen.

Sind die Antimonverbindungen in Säure schwer oder ganz unlöslich, somit aufzuschließen, so schmilzt man sie mit dem sechsfachen Quantum eines Gemenges aus gleichen Theilen von kohlenstoffsaurem Natrium und Schwefel in einem Porzellaniegel und laugt die Schmelze mit Wasser aus, wo dann die Schwefelungen von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Blei, Cadmium, Wismuth, Quecksilber und Silber zurückbleiben, die elektronegativen Schwefelmetalle aber in Lösung gehen. Eisen läßt sich besser durch Schwefelammonium vom Antimon trennen, weil beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Schwefel-eisen in der wässrigeren Lösung des Schwefelnatriums lange aufgelöst oder suspendirt bleibt und dieselbe grün färbt. Das Aufschließen mit kohlenstoffsaurem Natrium und Schwefel hat den Uebelstand, daß man in der Lösung hoch geschwefelte Verbindungen erhält, welche beim Zersetzen mit Säuren unbequeme Schwefelanscheidung veranlassen. Donath ¹⁾ zieht deshalb vor, das Aufschließen durch vorher geschmolzenes unterschwefligsaures Natrium vorzunehmen, wo dann demnächst nur eine geringe Schwefelanscheidung stattfindet. Sollten Verbindungen von Antimonoxyd und Antimonensäure mit Metalloxyden nicht in Säuren löslich sein, auch das Schmelzen mit kohlenstoffsaurem Natrium und Schwefel nicht vertragen können, z. B. kupferhaltige Substanzen, so erhitzt man dieselben (z. B. das Hüttenproduct Kupferglimmer, eine Verbindung von Antimonoxyd mit Nickel- und Kupferoxyd) im Wasserstoffstrom (Fig. 202) und löst dann die erfolgende Legirung mit Säuren oder behandelt sie im Chlorstrom (siehe unten e). Mittelfst Chlors läßt sich das Antimon von Nickel, Kobalt, Blei, Kupfer, Silber, Platin und Gold scheiden und dient dieses Verfahren besonders zur Trennung des Schwefelantimons von anderen Schwefelmetallen. Legirungen werden schwieriger zersetzt.

In vielen Fällen ist es am bequemsten, unmittelbar die Antimongruppe auszuziehen; man löst dann die Verbindung in Salzsäure, erforderlichen Falls unter Zusatz von Salpetersäure, versetzt mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und digerirt mit gelbem Schwefel-

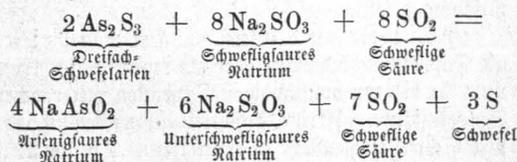
ammonium oder Schwefelkalium, um die Antimongruppe zu lösen, wobei Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt, Blei, Wismuth, Cadmium, Silber und Quecksilber geschwefelt zurückbleiben. Bei Anwesenheit von Quecksilber ist Schwefelnatrium, nicht Schwefelammonium, anzuwenden und das Ganze einige Zeit stehen zu lassen. Kupfer und Nickel sind nicht völlig unlöslich in beiden Schwefelalkalien. Schwefelthallium löst sich nur schwierig in Schwefelammonium vollständig auf. Hat man eine Verbindung, in der das Antimon bedeutend vorwiegend ist, z. B. rohes Schwefelantimon, so kann man unmittelbar die feingepulverte Substanz mit Schwefelkalium und Schwefel digeriren, wobei Lösung erfolgt und die unlöslichen Schwefelmetalle zurückbleiben.

Es soll im Nachstehenden von der Trennung der Antimongruppe ¹⁾, der in Schwefelammonium oder Schwefelnatrium löslichen Metalle (Antimon, Arsen, Zinn, Gold, Platin) weiter die Rede sein. Man verdünnt die die ungelösten Schwefelmetalle enthaltende Flüssigkeit mit Wasser, filtrirt rasch ab, wäscht den Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und versetzt das Filtrat mit Essigsäure, bis es deutlich sauer reagirt. Es werden dadurch die Schwefelverbindungen der Antimongruppe abgeschieden.

Dieser Niederschlag kann bei Anwesenheit von Antimon enthalten: α) nur Antimon, β) Antimon und Arsen, γ) Antimon und Zinn, δ) Antimon, Arsen und Zinn, ε) Antimon, Arsen, Zinn, Gold und Platin.

α) Es ist nur Antimon zugegen; man verfährt dann mit dem Schwefelniederschlag, der immer vielen freien Schwefel beigemengt hält, nach der Bunfen'schen Methode, indem man ihn nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd in antimonfaures Antimon verwandelt.

β) Antimon und Arsen. Auch für die Trennung dieser beiden Körper hat Bunfen ²⁾ eine vortreffliche Methode angegeben. Sie gründet sich auf ein eigenthümliches Verhalten, welches das Schwefelarsen gegen eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium zeigt. Digerirt man nämlich frisch gefälltes Schwefelarsen mit diesem Salz und schwefliger Säure, so wird der Niederschlag gelöst. Steigert man die Erhitzung bis zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel, der sich aber bei längerem Kochen zum Theil wieder löst. Die Flüssigkeit enthält dann, nachdem durch anhaltendes Kochen alle schweflige Säure verjagt ist, arsenigsaures und unterschwefligsaures Natrium nach folgender Gleichung:



Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen diese Reaction nicht. Beide können daher leicht vom Arsen auf diese Weise getrennt werden. Die Lösung von

¹⁾ Fresen. Ztschr. 1884, S. 537; 1885, S. 221, 255, 257, 414; 1886, S. 200.

²⁾ Fresen. Ztschr. 1879, S. 165.

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 19, 23.

Schwefelantimon und Schwefelarsen in Schwefelammonium oder in Schwefelkalium wird mit schwefliger Säure gesättigt, bis ein deutlicher Ueberschuß davon vorhanden ist. Die Schwefelmetalle werden zunächst beide ausgeschieden und einige Zeit im Wasserbade in der Flüssigkeit digerirt. Darauf kocht man so lange, bis ungefähr zwei Drittel des Wassers verdunstet ist und der entweichende Dampf durchaus nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Das zurückbleibende Schwefelantimon ist ganz arsenfrei, es wird abfiltrirt, gewaschen, bei 100° getrocknet und dann in antimonsaures Antimon verwandelt. Aus dem Filtrat wird das Arsen leicht und vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Frisch gefälltes Schwefelarsen löst sich in doppelt-kohlensaurem Ammonium, Schwefelantimon nicht. — Eine Legirung von Antimon und Arsen erhitzt man im feinertheilten Zustande mit 2 Th. Soda und 1 Th. Cyankalium in einem starken Strome von Kohlenäure so stark, bis sich alles Arsen verflüchtigt hat. Die mit Wasser und Weingeist aufgeweichte Schmelze enthält metallisches Antimon, von welchem indeß eine geringe Menge mit fortgerissen ist. — Oder man löst die beiden Metalle (auch ihre Schwefelmetalle) in Königswasser oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium, fügt Weinstein und überschüssiges Ammoniak zu, fällt aus der klaren Lösung Arsensäure durch die Magnesiainischung (s. Arsen) und aus dem Filtrat vom Niederschlage Antimon als Sb_2S_3 oder Sb_2S_5 . — Oder man verwandelt die Metalle in Schwefelarsen, löst diese noch feucht in reiner überschüssiger Kalilauge, sättigt die Lösung mit Chlorgas, fügt mit einer Pipette tropfenweise überschüssige, concentrirte Salzsäure hinzu, dampft auf die Hälfte des Volumens ein, verdampft noch weiter unter Zusatz von Salzsäure zur Entfernung des Chlors, versetzt mit verdünnter Salzsäure, fügt zur Fällung von Sb_2S_3 frisch bereitetes gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser in der Kälte hinzu, filtrirt, erhitzt das Filtrat mit wenig Tropfen Chlorwasser und bestimmt das Arsen als Schwefelarsen. — Oder man oxydirt die Metalle durch Erhitzen mit Salpetersäure, schmilzt die entstandenen getrockneten Dryde im Silbertiegel mit der achtfachen Menge Natronhydrat, behandelt die Schmelze mit Alkohol, wobei pyroantimonisches Natrium zurückbleibt, welches in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure versetzt und das Antimon als Sb_2S_3 gefällt wird. Die vom Antimon-salz abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Entfernung des Weingeistes erhitzt, das vorhandene Alkali durch Salzsäure neutralisirt und die Arsensäure mit Magnesiainischung gefällt.

γ) Antimon und Zinn¹⁾. Hat man die Metalle als Schwefelverbindungen oder als Legirung, so behandelt man sie bis zur vollständigen Drydation mit rauchender Salpetersäure. Freier Schwefel ist zweckmäßig vorher mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren. Die im Wasserbade getrocknete Masse wird in einen silbernen Tiegel gebracht, das Gefäß, worin die Drydation vorgenommen wurde, mit etwas concentrirter Natronlauge, die frei von Kali sein muß, ausgewaschen und diese Flüssigkeit mit der trockenen Masse im Silbertiegel eingetrocknet.

Man giebt dann einen größeren Ueberschuß von reinem Natronhydrat zu und erhitzt bis zum lebhaften Glühen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt, worin sich zinnsaures Natrium löst, während antimonisches Natrium zurückbleibt. Nachdem sich dieses als lockeres weißes Pulver abgeschieden hat, giebt man ein Drittel des Volums der Flüssigkeit Weingeist von 0,833 spec. Gew. hinzu, filtrirt und wäscht zuerst mit verdünntem, zuletzt mit starkem Weingeist aus. Das antimonische Natrium wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas Weinsäure gelöst, das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelantimon in antimonisches Antimon verwandelt. Die stark alkalische Lösung, welche das Zinn enthält, wird nach Verjagung des Alkohols mit Salzsäure übersättigt und Schwefelzinn durch Schwefelwasserstoff daraus gefällt. — Nach einem anderen Verfahren werden beide Metalle aus salzsaurer Lösung durch Zink ausgeschieden, auf einem gewogenen Filter erst mit heißem salzsaurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und zusammen gewogen. Eine zweite stark Säure enthaltende Lösung wird mit einem Zinnstreifen erwärmt und das davon gefällte Antimon wie das Metallgemenge behandelt, wo sich dann der Zinngehalt aus der Differenz ergibt.

Classen und Ludwig¹⁾ lösen die Schwefelmetalle in einer glatt polirten Platinschale in 60 cem einer Schwefelnatriumlösung von 1,22 bis 1,225 spec. Gew. fügen so viel concentrirte Natronhydratlösung hinzu, daß etwa 1 g Natronhydrat in der Flüssigkeit ist, erwärmen bis zum völligen Klarwerden der Lösung, spülen das Deckglas mit 10 bis 15 cem Wasser ab, leiten in die völlig erkaltete Flüssigkeit einen elektrischen Strom von 1,5 bis 2 cem Knallgas pro Minute, wo dann nach 12 Stunden das Antimon als heller, glänzender, an der Schale haftender Niederschlag abgeschieden ist (S. 1053). Zur Ausscheidung des Zinns aus der rückständigen Lösung bedarf es einer Umfetzung des Schwefelnatriums in Schwefelammonium dadurch, daß die Flüssigkeit mit etwa 25 g schwefelsaurem Ammonium bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung erwärmt, dann während 15 Minuten im Sieden erhalten, das abgeschiedene schwefelsaure Natrium nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser gelöst und sodann mit einem Strome von 9 bis 10 cem Knallgas pro Minute elektrolysirt wird, wo sich dann nach 4 bis 5 Stunden das Zinn in Form eines hellgrauen, matten, festhaftenden Ueberzuges ausgeschieden hat, worauf man dasselbe mit Wasser und absolutem Alkohol abspült, trocknet und wägt.

δ) Antimon, Zinn und Arsen. Man kann die Trennung auf verschiedene Weise bewirken: 1) indem man das Arsen zuerst durch Behandlung mit schwefliger Säure nach β) entfernt und dann Antimon und Zinn nach γ) trennt, oder 2) indem man das Antimon nach γ) als antimonisches Natrium abscheidet, und dann aus der alkalischen Lösung, welche alles arsensaure und zinn-saure Natrium enthält, zuerst durch Zusatz von Säure arsensaures Zinn fällt und dieses gleich in der Flüssig-

¹⁾ Chem. Ztg. Repert. 1887, S. 198, 251.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1104; 23, 212; Ztschr. f. analyt. Chem. 25, 102.

keit durch Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen und Schwefelzinn verwandelt. Das Schwefelarsen und Schwefelzinn werden dann in Schwefelkalium gelöst und die Flüssigkeit nach Bunsen's Methode mit schwefliger Säure behandelt, wobei sich alles Arsen löst, während Schwefelzinn ungelöst bleibt. Bei dem Auswaschen des Schwefelzinn müssen besondere Vorsichtsmaßregeln angewandt werden. Wäscht man nämlich Zweifach-Schwefelzinn mit reinem Wasser, so läuft die Flüssigkeit stets trübe durch das Filter und verstopft die Poren desselben. Man vermeidet diesen Uebelstand nach Bunsen dadurch, daß man den Niederschlag mit concentrirter Kochsalzlösung vollständig auswäscht und darauf das Kochsalz durch Auswaschen mit einer Lösung von essigsaurem Ammonium, die etwas freie Essigsäure enthält, entfernt. Man würde zwar durch die letztere Flüssigkeit allein, ohne Kochsalzlösung, denselben Zweck erreichen, allein aus einer neutralen oder selbst sauren Lösung von essigsaurem Ammonium kann das Arsen nicht mehr vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, weil das essigsaure Ammonium, selbst in saurer Lösung, durch Schwefelwasserstoff theilweise in Schwefelammonium verwandelt wird, welches einen Theil des gefällten Schwefelarsens wieder lösen würde. Man darf daher auch die beim Auswaschen der Kochsalzlösung ablaufende Flüssigkeit nie der arsenhaltigen Lösung beifügen. Das in dem Niederschlage zurückbleibende essigsaure Ammonium verdunstet beim Trocknen vollständig, so daß man auf dem Filter reines Zweifach-Schwefelzinn zurück behält, welches durch Glühen an der Luft in Zinnsäure, SnO_2 , verwandelt wird und als solche gezogen werden kann. — Oder man verwandelt die Metalle oder ihre Schwefelverbindungen mit starker Salpetersäure in Oxide, schmilzt dieselben mit Natrium im Silbertiegel, wobei antimonisches Natrium zurückbleibt, welches in obiger Weise weiter behandelt wird. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat scheiden sich Zinn- und Arsensäure aus, welche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden, welche man in einer Kugelhöhle im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, wobei Schwefelarsen mit etwas Schwefel sublimirt, das Sublimat in den abwärts gebogenen Schenkel getrieben, dieser abgeschnitten, das Sublimat in Kalilauge gelöst, die Lösung mit dem Inhalt der Vorlage unter Zusatz von rauchender Salpetersäure eingedampft und das Arsen mit Magnesiummischung gefällt wird. Das im Kugelhöhle mit Schwefel zurückgebliebene Zinnsulfid wird durch Salpetersäure zu wägbarer Zinnsäure oxydirt. — Qualitativ lassen sich Antimon, Arsen und Zinn nach Berglund¹⁾ dadurch scheiden, daß man die aus Schwefelammoniumlösung abgeschiedenen Sulfide mit Wasser übergossen zum Kochen bringt, Schwefelnatrium bis zum Entstehen einer vollständig klaren Lösung zusetzt und unter fortgesetztem Kochen Kupferoxyd zusetzt, welches Schwefelkupfer und lösliches zinn-, antimon- und arsen-saures Natrium giebt. Man filtrirt, versetzt die Lösung mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Vol. Alkohol, wobei Antimon sich als ein äußerst feiner, weißer Niederschlag absondert, filtrirt diesen ab, kocht bis zum Entweichen des Alkohols, fügt

einen Ueberschuß von Chlorammoniumlösung und einige Tropfen Ammoniak hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis ein etwa entstandener Niederschlag sich wieder gelöst hat. Zum Filtrat setzt man Magnesiummischung und erhält dann einen Niederschlag von arsen-saurem Ammonium-Magnesium. Nach einiger Zeit wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei ein gelber Niederschlag von SnS_2 entsteht. — Classen und Ludwig²⁾ haben ein Verfahren zur elektrolytischen Trennung von Antimon, Arsen und Zinn angegeben. — Classen und Ludwig²⁾ destilliren auch nach dem Verfahren von Hufschmidt und Fischer aus den zur Lösung gebrachten Schwefelmetallen Chlorarsen ab und bestimmen das Arsen aus dem Schwefelgehalt des gefällten Schwefelarsens. Die Antimon und Zinn enthaltende Flüssigkeit im Destillirkölbchen wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Schwefelmetalle werden nach dem Auswaschen mit heißem Wasser in Schwefelnatrium gelöst und, wie oben (S. 1144) angegeben, elektrolytisch getrennt.

e) Antimon, Arsen, Zinn, Gold und Platin. Das Vorkommen aller dieser Metalle neben einander dürfte wohl selten eintreten. Man analysirt einen solchen Körper, indem man die Substanz in eine Kugelhöhle bringt, deren eines Rohr mit einem Chlorentwicklungsapparate in Verbindung steht, während das andere abwärts gebogene Rohr in ein Fläschchen taucht, welches mit weinsäurehaltiger verdünnter Salzsäure gefüllt ist. Füllt man den Apparat mit Chlorgas und erhitzt die Kugel, so werden Antimon, Arsen, Zinn als Chloride versüchtigt, Gold und Platin bleiben als nicht flüchtige Chloride in der Kugel zurück. Nach vollendeter Zersetzung schneidet man das Rohr, in welchem noch eine geringe Menge Antimon-, Arsen- oder Zinnchlorid enthalten sein könnte, nahe an der Kugel ab, spült mit weinsäurehaltiger Salzsäure den Inhalt zu der übrigen Flüssigkeit, fällt darin die drei Metalle durch Schwefelwasserstoff und trennt dieselben in oben angegebener Weise. Das in der Kugel vorhandene Platin- und Goldchlorid wird in Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure, gelöst, das Platin zunächst als Kaliumplatinchlorid, das Gold dann im Filtrat durch Eisenvitriol als Metall gefällt.

d) Antimonoxyd und Antimon-säure lassen sich auf die Weise von einander trennen, daß man eine Portion in Salzsäure löst und darin den ganzen Antimon-gehalt bestimmt entweder dem Gewichte nach mittelst Schwefelwasserstoffs oder weniger gut volumetrisch durch Zinnchlorür, nachdem alles Antimonoxyd durch Behandlung der Lösung mit Chlorgas in Antimon-säure übergeführt ist ($\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{SnCl}_2 + 4\text{HCl} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Zu einer zweiten in Salzsäure gelösten Portion Substanz fügt man Goldchlorid-lösung und berechnet aus der Menge des reducirten Goldes diejenige des Antimons ($3\text{SbCl}_3 + 2\text{AuCl}_3 = 3\text{SbCl}_5 + 2\text{Au}$). — Auch läßt sich das Antimonoxyd maßanalytisch mittelst Jods bestimmen und aus der Differenz dieses letzteren Gehalts gegen den ganzen

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 18, 1104; 19, 323.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 24, 255 (Hufschmidt); 21, 266 (Fischer); 25, 105 (Classen u. Ludwig).

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1884, S. 95.

Antimongehalt ergibt sich der Gehalt an Antimon säure. Die volumetrische Probe beruht darauf, daß Antimonoxyd in alkalischer Lösung durch titrirte Jodlösung in Antimon säure übergeführt wird ($\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{J} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{HJ}$). Man löst eine etwa 0,1 g Antimonoxyd entsprechende Menge Substanz in 10 ccm Wasser unter Zusatz von Weinsäure auf, fügt 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung von doppeltkohlen saurem Natrium, dann zur klaren Flüssigkeit etwas Stärkekleister hinzu und titriert mit Jodlösung, bis die Flüssigkeit beim Umrühren eben blau erscheint. 100 Jod entsprechen 57,48 Antimonoxyd.

Analyse von Erzen und Präparaten. Das Aufschließen antimonhaltiger Substanzen geschieht durch Soda und Schwefel oder besser durch unterschwefligsaures Natrium (S. 1141). Da beim Auflösen der zu analysirenden Substanz in Salzsäure das gebildete Antimonchlorür mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, so dürfen solche Lösungen weder eingedampft, noch längere Zeit gekocht werden. Graupießglanzerz. Zersetzung durch Königswasser, bis ausgeschiedener Schwefel rein gelb erscheint, Zusatz von Weinsäure, dann Wasser, Abfiltriren des Schwefels, Ausfällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum, rasches Abfiltriren des schwefelsauren Baryums, anhaltendes Auswaschen mit kochendem Wasser, Entfernung des Baryumüberschusses durch Schwefelsäure, Füllen des Antimons durch Schwefelwasserstoff und der vom Schwefelantimon abfiltrirten, mit Ammoniak übersättigten Lösung durch Schwefelammonium (Eisen, Zink, Mangan). — Oder: Wiederholte Extraction der sehr fein gepulverten Substanz mit sehr concentrirter Lösung von Schwefelkalium in der Wärme, Abfiltriren des Rückstandes (a), Zerlegen des Antimon und Arsen enthaltenden Filtrates in einem großen Kolben mit überschüssiger concentrirter schwefliger Säure, wobei sich orangefarbenes Schwefelantimon arsenfrei ausscheidet, welches mit rauchender Salpetersäure oxydirt und als SbO_2 bestimmt wird; Füllen der in der mit Ammoniak verfestigten Flüssigkeit verbliebenen Arsen säure mit Magnesiumnitrat. Zersetzung des Rückstandes (a) durch rauchende Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure, Behandeln des abfiltrirten, gewogenen Rückstandes (schwefelsaures Blei und Kieselsäure) mit weinsaurem Ammoniak zur Ausziehung des schwefelsauren Bleies, Abdampfen der Lösung im Porzellantiegel, Zusatz von noch wenig Schwefelsäure, Wägen des schwefelsauren Bleies und Berechnung der Kieselsäure aus der Differenz; Füllen des Kupfers aus dem sauren Filtrat von schwefelsaurem Blei und Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff und Bestimmung desselben als Cu_2S ; Eindampfen des Filtrates, Zusatz von chlorsaurem Kalium oder Salpetersäure zur Drydation des Eisens, genaues Neutralisiren mit kohlen saurem Natrium, Kochen mit essigsaurem Natrium, Abfiltriren des Eisenniederschlags und Füllen des Zinks aus dem Filtrat durch Schwefelammonium oder Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Natrium zu der neutralisirten Lösung, Füllen des Zinks durch Schwefelwasserstoff und dann des Eisens nach dem Neutralisiren der vom Schwefelzink befreiten Flüssigkeit mit Schwefelammonium.

Antimonzinnober, Sb_2S_3 . Drydation des Antimons mit rother Salpetersäure und Glühen des Rückstandes bis zum constanten Gewicht; Bestimmung des Schwefels durch Auflösen des Präparates in concentrirter Kalilauge, Zusatz von Seignettesalz und dann tropfenweise von reinem Brom bis zum Ueberfluß, Erhitzen der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Broms und Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Oder Zersetzung der Substanz im Chlorstrom nach der von Sipöcz¹⁾ angegebenen Modification. — Unger²⁾ hat ein Verfahren zur Bestimmung eines Antimongehaltes, von Goldschwefel herrührend, im vulcanisirten Kautschuk angegeben.

Weißmetalle (Antimon, Zinn, Kupfer). Zerlegen von 1 g fein zerkleinerter Substanz durch 10 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., Verdünnen mit Wasser, Kochen, Filtriren, Abspritzen des Gemisches von Zinn- und Antimon säure vom Filter, Auflösen in rauchender Salzsäure, Verdünnen, Erwärmen der Lösung mit überschüssiger Eisenfeile zur Fällung von metallischem Antimon, Filtriren auf einem mit wenig Eisenfeile versehenen Filter, Auswaschen mit stark verdünnter, heißer Salzsäure, Abspritzen des leicht oxydirbaren Antimons vom Filter, Auflösen in Salzsäure und chlorsaurem Kalium, Kochen der Lösung mit schwefliger Säure und Fällen des Antimons mit Schwefelwasserstoff als Sb_2S_3 ; Bestimmung als solches oder bei wenig Schwefelung Umwandeln in antimon saures Antimon; Fällung des Zinns aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem schwefelsaures Ammonium zugefetzt ist, Ueberführung des Schwefelzinns in Zinnsäure; Bestimmung des Kupfers aus dem ersten Filtrat von Zinn- und Antimon säure in bekannter Weise.

Brechweinstein (weinsaures Antimon-Kalium). Auflösen in der 300fachen Menge wärmen Wassers, Füllen mit Schwefelwasserstoff, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure, Abfiltriren des Schwefelantimons, Verdunsten des Filtrates zur Trockne, Erhitzen der Masse bis zur Verkohlung der Weinsäure, Digestion der Kohle mit verdünnter Salzsäure, Abfiltriren, Auswaschen, Abdampfen, gelindes Glühen, dann Wägen des zurückbleibenden Chlorkaliums und Bestimmung der Weinsäure aus der Differenz oder mittelst einer organischen Analyse. — Oder behuf Erkennung einer Verfälschung nur Bestimmung des Antimonoxyds durch Auflösen von 1 g in 20 ccm Wasser, Zusatz von 1 g zweifach-kohlen saurem Kalium und einer titrirten Jodlösung, welche im Liter 10 g Jodkalium oder 9,4 g Jod enthält, wo dann jedes Cubikcentimeter derselben = 0,94 cg Jod = 1,23 cg Brechweinstein und 1 g von letzterem 81,4 ccm von der Lösung entfärbt, denn $0,94 \times 81,3 = 76,4$ und $76,4 \times 1,309 = 100$. Multiplicirt man die verbrauchte Jodmenge mit 1,309 (denn $\frac{332,5}{255} = 1,309$), so entspricht das Product dem Gehalt von 100 cg des geprißten Präparates an reinem

1) Escherma's mineralog. Mittheil. 1877, Heft 2; Jahresber. d. chem. Technol. 1880, S. 404.

2) Btjchr. f. analyt. Chem. 24, 170.