spieß- und nadelförmigen Kristallen. Farbe schwarz, metallglänzend. Dichte 4,5 bis 4,6; Härte 2 der Mohsschen Skala.

Daneben kommen noch einige Verwitterungsprodukte vor, so der

Weißspießglanz (Antimonblüte), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mit theoretisch 83,4% Sb. Meist rhombisch kristallisierend (Valentinit), daneben auch eine tesserale Modifikation (Senarmontit). Farbe (Valentinit) gelblichweiß bis grau. Dichte 5,6 bis 5,8. Härte 2 bis 3.

Antimonocker,  $xSb_2O_3 \cdot ySb_2(CO_3)_3$ , und gediegen Antimon; selten und nur als Begleiter anderer Mineralien vorkommend.

Antimon ist ferner ein häufiger und meist nicht gerne gesehener Begleiter anderer Erze, in denen es teils als Antimonid direkt mit dem betreffenden Schwermetall verbunden, teils als Sulfid für sich oder in isomorpher Mischung oder chemischer Bindung mit anderen Sulfiden vorkommt (Fahlerze, Sulfosalze). Bei deren Verhüttung sammelt es sich in gewissen Zwischenprodukten (Speisen, Flugstäube, Abstriche, Elektrolysenschlämme usw.) an, welche dann selber als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Metalles oder seiner Legierungen dienen können, soweit die Kosten den Wert des Endproduktes nicht überschreiten. Antimonglanz kommt ferner häufig in Begleitung von Gold vor, und umgekehrt; man spricht dann von einer "antimonigen Goldquarzformation", wenn der Wert des Goldes überwiegt, und von einer "quarzigen Antimonerzformation", wenn er zurücktritt. Außer Quarz tritt auch, wenn auch seltener, Kalkstein als Gangart auf.

Begleitmineralien sind Pyrit, Arsenkies, seltener Kupferkies, Bour-

nonit, Bleiglanz, Zinkblende, Zinnober und andere.

Die zur Verhüttung kommenden Erze sind meist verhältnismäßig reich; solche mit über 50% Sb im Haufwerk sind keine Seltenheit. Einer Aufbereitung bieten sie im allgemeinen keine besonderen Schwierigkeiten, wohl aber kann die Verarbeitung der feinkörnigen Aufbereitungsprodukte Kopfzerbrechen verursachen.

# 4. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Antimons und seiner Verbindungen.

# a) Metallisches Antimon.

Von den verschiedenen Modifikationen (graues, explosives und gelbes Antimon) interessiert uns hier nur die graue metallische Form, da sie allein Gegenstand der Gewinnung ist.

Farbe silberweiß, schwach bläulich, und zwar um so stärker, je unreiner. Sehr sprödes Metall, das sich pulverisieren läßt. Kristallisiert hexagonal. Bruch grob kristallin.

Schmelzp. 630°. Siedep. (Ruff und Bergdahl) 1330°. Härte 3,3 (nach Mohs). Spez. Gewicht 6,67. Leitfähigkeit für elektrischen Strom bei 0° 3,8% von der des Ag; für Wärme  $\lambda = \text{ca. } 0,042 \text{ (}15^{\circ}\text{)}.$  Spez. Wärme (20 bis 100°) 0,0504. Schmelzwärme (630°) zu 38,9 und 24,3 cal/g bestimmt.

Beim langsamen erschütterungsfreien Erstarren des geschmolzenen reinen Metalls unter einer dichten Schlackendecke bilden sich an der Oberfläche farnkrautartige Kristallgebilde, der sog. Stern (Regulus antimonii stellatus), der im Handel als Zeichen von Reinheit gilt; beim Gießen des Regulus muß daher auf dessen Entstehung besonders geachtet werden.

Legierungen. Antimon legiert sich sehr leicht mit den meisten Metallen, fast stets unter starker Erniedrigung des Schmelzpunktes und Erhöhung der Härte des Zusatzmetalles bis zur Bildung sehr spröder Verbindungen. Bekannt sind solche mit fast allen Metallen mit Ausnahme von Blei, Wismut, Zinn (und Arsen). Die Löslichkeit im flüssigen Zustande ist stets vollkommen, die im festen meist gering. Näheres über die Legierungen mit Silber s. Bd. I. S. 67, mit Kupfer Bd. I, S. 299, mit Wismut s. S. 5, mit Nickel s. S. 515, mit Blei s. S. 35, mit Zinn s. S. 177, mit Zink s. S. 272.

Eisen s. Fig. 78: Eine primäre Verbindung, Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, die bei 1014° schmilzt und mit Fe-Sb-Mischkristallen mit ca. 5% Sb ein Eutektikum mit 50,5% Sb

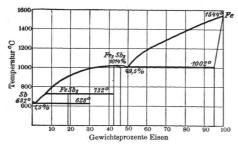


Fig. 78. Erstarrungsschaubild des Systems Antimon-Eisen. — Nach Kurnakow & Konstantinow.

(Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

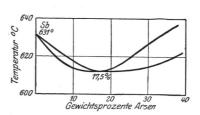


Fig. 79. Erstarrungsschaubild des Systems Antimon-Arsen. — Nach Parrayano & de Cesaris.
(Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

(Schmelzp.  $1002^{\circ}$ ) bildet. Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> zerfällt bei  $732^{\circ}$  in FeSb<sub>2</sub> und eine Fereichere Legierung; mit reinem Sb bildet es ein Eutektikum mit 98,5% Sb (Schmelzp.  $628^{\circ}$ ). Im festen Zustande keine Löslichkeit von Fe in Sb.

Arsen (s. Fig. 79): Soweit das System untersucht ist, lückenlose Reihe von Mischkristallen mit einem Minimum des Schmelzpunktes bei ca. 612° und 17,5 (nach neueren Feststellungen 13) % As. (Diese Mischkristalle sind in festem Blei vollkommen unlöslich.)

In seinem chemischen Verhalten besitzt das Antimon große Ähnlichkeit mit dem Nichtmetall Arsen und steht daher an der Grenze der Metalle zu den Nichtmetallen. Es bildet drei- und fünfwertige Verbindungen, daneben kommen möglicherweise auch vierwertige vor.

An der Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur lange blank und überzieht sich schließlich mit einer dünnen dichten Oxydhaut, die weitere Oxydation verhindert. Erhitzt findet bei Rotglut rasche Oxydation zu flüchtigem Trioxyd statt, das als dicker Rauch sublimiert und so ständig neue Oberfläche frei gibt. Das Verbrennen fein verteilten Antimons erfolgt spontan

unter Feuererscheinung. Die Verwandtschaft zu O<sub>2</sub> ist größer als die von Pb, dessen Oxyd daher bei Rotglut oxydierend auf Sb wirkt.

Gießt man hoch erhitztes flüssiges Sb auf einen schlechten Wärmeleiter (Papier) aus, so daß es verspritzt, so zeigen die Kügelchen deutlich das Leydenfrost sche Phänomen und bewegen sich lebhaft hin und her.

Mit Wasserdampf erfolgt in der Hitze ebenfalls Oxydation, doch ist die Reaktion

$$2 \text{ Sb} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2$$

umkehrbar und verläuft daher unvollständig.

Mit Chlorgas findet schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Vereinigung des Pulvers unter Feuererscheinung zu SbCl<sub>5</sub> (bei Sb-Überschuß daneben SbCl<sub>3</sub>) statt.

Im  $SO_2$ -Strom entsteht schon bei mäßigem Erhitzen neben  $Sb_2O_3$  in der Hauptsache rotes  $Sb_2S_3$ ; dieses bildet sich auch im  $H_2S$ -Strom über 360°.

Mit Schwefel zusammengeschmolzen bildet sich nur Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, eine höhere Schwefelungsstufe auch nicht mit S-Überschuß. Die Verwandtschaft zu S ist geringer als die von Cu, Ni, Fe, Zn, Sn und H<sub>2</sub>; es besteht daher z. B. die Möglichkeit der Trennung von Cu und Sb durch S bzw. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:

$$Cu_2Sb + S \rightleftharpoons Cu_2S + Sb$$

und

$$3 \text{ Cu}_2\text{Sb} + \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 3 \text{ Cu}_2\text{S} + 5 \text{ Sb}.$$

Löslichkeit: Mit  $\mathrm{HNO_3}$  reagiert Sb sehr stark unter Bildung von unlöslichem basischem und löslichem neutralem Antimonnitrat sowie verschiedenen Oxydationsstufen des Sb je nach Temperatur und Konzentration der Säure. Mit konz.  $\mathrm{H_2SO_4}$  entsteht beim Erhitzen Antimonsulfat:

$$2 \text{ Sb} + 6 \text{ H}_2 \text{SO}_4 = \text{Sb}_2 (\text{SO}_4)_3 + 3 \text{ SO}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{O}.$$

Eine Zerlegung verdünnter Säuren unter  $H_2$ -Entwicklung findet infolge des edleren Charakters des Sb gegenüber  $H_2$  nicht statt. Aus angesäuerten Lösungen, die Sb-Ionen enthalten, läßt sich das Metall durch Zn, Fe und Sn als solches ausfällen.

## b) Verbindungen mit Sauerstoff.

#### 1. Antimontrioxyd, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Wichtiges Oxydationsprodukt des Sb und Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bei niedriger Temperatur und beschränktem Luftzutritt. In der Natur als Weißspießglanz (Valentinit und Senarmontit) vorkommend. Als "Antimonweiß" oder "Antimonoxyd" wichtiges Handelsprodukt (ungiftiger Ersatz für Bleiweiß, Ausgangsprodukt für Antimonpräparate, für Emaille usw.).

Auch das künstlich erzeugte Oxyd ist dimorph; beim raschen Erhitzen geht

die reguläre Modifikation in die rhombische über.

Far be weiß, wird beim Erhitzen auf 215° schwach citronengelb, mit steigender Temperatur dunkler, bei 360 bis 380° tief braungelb, von da ab wieder heller; beim Abkühlen Farbe wieder weiß.

Dichte: 5,6 (rh.) und 5,2 bis 5,3 (reg.). Spez. Wärme (18 bis 100°): 0,0927.

Von großer Wichtigkeit ist die Flüchtigkeit des  $\mathrm{Sb_2O_3}$  beim Erhitzen, wodurch es sich von den nichtflüchtigen höheren Oxydationsstufen unterscheidet. Im Vakuum beginnt Sublimation bei 400°. Schmelzp.: 656° (in Abwesenheit von Luft). Beim Erhitzen an der Luft ist es bis ca. 370° beständig, geht dann mit steigernder Temperatur in zunehmendem Maße in  $\mathrm{Sb_2O_5}$  bzw.  $\mathrm{Sb_2O_4}$  über, das oberhalb 850° (nach anderen Angaben 920°) wieder in  $\mathrm{Sb_2O_3}$  und  $\mathrm{O_2}$  zerfällt.

Durch Reduktionsmittel, wie H<sub>2</sub>, CO, C und KCN, ist es leicht zu Metall zu reduzieren, desgleichen durch As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Gegenwart von NaOH:

$$2 \text{ Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{ As}_2\text{O}_3 + 18 \text{ NaOH} = 4 \text{ Sb} + 6 \text{ Na}_3\text{AsO}_4 + 9 \text{ H}_2\text{O}.$$

Mit Schwefel reagiert es nach

$$2 \; \mathrm{Sb_2O_3} + 9 \; \mathrm{S} = 2 \; \mathrm{Sb_2S_3} + 3 \; \mathrm{SO_2}.$$

Löslichkeit: Chemisch verhält sich  $\operatorname{Sb_2O_3}$  wie eine schwache Base, starken Basen gegenüber jedoch als schwache Säure, vermag also mit Alkalihydroxyd Salze ("Antimonite") zu bilden. Alle Lösungen seiner Salze werden beim Verdünnen mit Wasser stark hydrolysiert. In verdünnten Mineralsäuren ist  $\operatorname{Sb_2O_3}$ , wohl infolge sofort einsetzender Hydrolyse der entstehenden Salze, unlöslich, in konz. HCl löslich (als  $\operatorname{SbCl_3}$ ). Von Wichtigkeit für die Prüfung auf  $\operatorname{Sb_2O_3}$  ist dessen leichte Löslichkeit in Weinsteinsäure zu einem komplexen Antimonyltartrat<sup>1</sup>) (im Gegensatz zu den höheren Oxydationsstufen).

Mit  $\mathrm{Sb_2S_3}$  entsteht ein amorphes Glas, ein sog. Oxysulfid oder Oxysulfuret von wechselnder Zusammensetzung, welches die Verbindung 5  $\mathrm{Sb_2S_3} \cdot \mathrm{Sb_2O_3}$  (Schmelzp. 522°) und ein bei 489° schmelzendes Eutektikum mit 31%  $\mathrm{Sb_2O_3}$  enthält; ob nicht daneben, wenn auch in sehr untergeordnetem Maße, eine zu met. Sb und  $\mathrm{SO_2}$  führende Reaktion stattfindet, erscheint nach Beobachtungen beim Seigern von Antimonglanz und beim Verschmelzen von Schwefelerzen im Schachtofen nicht ausgeschlossen.

Silikate des Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind nicht bekannt.

# 2. Antimonpentoxyd, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Farbe des Pulvers gelblich, wird beim Erhitzen vorübergehend dunkler. Spez. Gew. 5.6; schmilzt nicht, nicht flüchtig. Dissoziation s. oben.

Trotz eingehender Untersuchungen über das Verhalten beim Erhitzen können die sich dabei ergebenden Verhältnisse durchaus noch nicht als geklärt bezeichnet werden. So ist noch nicht einmal sicher, ob es außer dem Tri- und Pentoxyd noch andere Oxydationsstufen (z. B. das Tetroxyd,  $\mathrm{Sb_2O_4}$ ) gibt. Sieher ist jedenfalls, daß  $\mathrm{Sb_2O_4}$  bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (320°, nach anderen Beobachtungen 380°) beginnt, unter  $\mathrm{O_2}$ -Abspaltung zu dissoziieren; es bildet sich zunächst ein bis 740° beständiges Oxyd von der Zusammensetzung  $\mathrm{Sb_6O_{13}}$ , das wohl als ein Antimonyl-Antimoniat,  $\mathrm{Sb_2O_3} \cdot 2 \; \mathrm{Sb_2O_5}$ , aufzufassen ist.

¹) Das neutrale Antimonyl<br/>tartrat hat die Formel  $(SbO)_2H_4C_4O_6\cdot H_2O\,;$ sein Kalisalz, <br/>  $K(SbO)H_4C_4O_6\cdot {}^1/_2$   $H_2O,$ ist der bekannte Brechweinstein.

Zwischen 780 und 920° (nach anderen Angaben 850°) ist das Verhältnis Sb:O ziemlich konstant = 1:2, weshalb man auf die Existenz eines selbständigen Tetroxydes,  $\mathrm{Sb_2O_4}$ , geschlossen hat. Da dieses aber Salze nicht zu bilden vermag, ist die ursprüngliche Annahme, daß es sich auch dabei um ein Antimonyl-Antimoniat von der Formel  $\mathrm{Sb_2O_3} \cdot \mathrm{Sb_2O_5}$  handelt, sehr wahrscheinlich. Bei niedrigerer Temperatur hätte man es dann mit einem Gemisch dieser Verbindung mit  $\mathrm{Sb_2O_5}$ , bei höherer mit einem solchen mit  $\mathrm{Sb_2O_3}$  zu tun. Wenn trotzdem im folgenden von  $\mathrm{Sb_2O_4}$  die Rede ist, so geschieht dies stets unter dem Vorbehalt, daß es sich dabei wahrscheinlich um das obenerwähnte Salz handelt. — Da das Pentoxyd bei der Oxydation des Sb oder seiner Verbindungen, d. h. bei den Gewinnungsmethoden des Antimons, offenbar als solches nicht in Erscheinung tritt, wir es also stets nur mit  $\mathrm{Sb_2O_3}$  und  $\mathrm{Sb_2O_4}$  bzw. deren Gemischen zu tun haben, so interessiert es uns hier weiter nicht.

Da  $\mathrm{Sb_2O_5}$  Basen gegenüber als Säure auftritt, so spielen die in Berührung mit solchen in der Hitze entstehenden Salze, die "Antimoniate". eine ziemlich wichtige Rolle (s. weiter unten).

#### 3. Antimontetroxyd, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (oder Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, s. oben).

Farbe des Pulvers weiß, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdend. Neben  $\mathrm{Sb_2O_3}$  das wichtigste Oxydationsprodukt des Sb und seiner Verbindungen, entsteht aus diesen nur bei genügendem Sauerstoffgehalt der Gase. Reduktions- und Dissoziationsprodukt des  $\mathrm{Sb_2O_5}$ . Zerfällt oberhalb 850° (bzw. 920°) in  $\mathrm{Sb_2O_3}$  und  $\mathrm{O_2}$ . Nicht schmelzbar, nicht flüchtig (Unterschied von  $\mathrm{Sb_2O_3}$ !).

Durch die gewöhnlichen Reduktionsmittel erfolgt Reduktion zu Metall, wahrscheinlich auf dem Umwege über das Trioxyd. Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Sb und mit Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:

$$\begin{array}{l} 3 \; \mathrm{Sb_2O_4} + 2 \; \mathrm{Sb} &= 4 \; \mathrm{Sb_2O_3}, \\ 9 \; \mathrm{Sb_2O_4} + \mathrm{Sb_2S_3} &= 10 \; \mathrm{Sb_2O_3} + 3 \; \mathrm{SO_2}. \end{array}$$

HCl (verdünnt und konzentriert) greift, selbst beim Kochen, nur in geringem Grade an; durch Zusatz eines Reduktionsmittels (z. B. FeCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>) erfolgt Reduktion zu Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das in konz. HCl löslich ist:

$$3~\mathrm{Sb_2O_4} + 6~\mathrm{FeCl_2} = 3~\mathrm{Sb_2O_3} + 4~\mathrm{FeCl_3} + \mathrm{Fe_2O_3}$$

(s. auch S. 187). Auch in  $H_2$  S  $O_4$  kaum löslich. In Weinsteinsäure im Gegensatz zu Sb $_2$ O $_3$  unlöslich.

# c) Verbindungen mit Schwefel.

# 1. Antimontrisulfid, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

In der Natur als Antimonit (Antimonglanz) vorkommend. Für die Gewinnung des Antimons weitaus wichtigste Verbindung! Als "Antimonium crudum" oder kurzweg "Crudum" Handelsprodukt, ebenso wie die rote, als "Kermes" in der Malerei verwendete, amorphe Modifikation.

Farbe des kristallisierten Produktes schwarz, metallglänzend, des amorphen je nach den Darstellungsbedingungen violett, rot oder braun; geht beim Erhitzen auf 200° in die schwarze Modifikation über. Kristallisiert in rhom-

bischen Prismen. Spez. Gewicht (krist.): 4,65. Schmelzp.: 548°. Siedep. ca. 990°. Spez. Wärme (20 bis 500°): 0,0816, oberhalb des Schmelzp.: 0,263. Schmelzwärme: 17,5 cal/g.

 $\mathrm{Sb_2S_3}$  besitzt großes Lösungsvermögen für andere Sulfide (z. B. Cu<sub>2</sub>S, HgS, Ag<sub>2</sub>S, PbS) unter Herabsetzung des Schmelzpunktes; zum Teil bilden sich auch Verbindungen (sog. Sulfantimonite) mit solchen, z. B. das bei seinem Schmelzp. (569 bis 570°) sich bereits zersetzende  $\mathrm{Sb_2S_3} \cdot 3$  Cu<sub>2</sub>S, ferner  $\mathrm{Sb_2S_3} \cdot 3$  und  $\mathrm{Sb_2S_3} \cdot 3$  Ag<sub>2</sub>S. Auch met. Sb wird weitgehend von geschmolzenem  $\mathrm{Sb_2S_3}$  gelöst.

Beim Erhitzen an der Luft entsteht von  $336^{\circ}$  ab  $\mathrm{Sb_2O_3}$  (das bei genügendem Luftzutritt bereits bei  $370^{\circ}$  beginnt, in  $\mathrm{Sb_2O_4}$  überzugehen):

$$2 \text{ Sb}_2\text{S}_3 + 9 \text{ O}_2 = 2 \text{ Sb}_2\text{O}_3 + 6 \text{ SO}_2;$$

vollständige Entfernung des Schwefels ist so schon bei 400° möglich.

Über das Verhalten gegenüber Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s. oben (S. 231). Oxydation erfolgt auch durch Wasserdampf in der Hitze:

$$Sb_2S_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 3H_2S$$
.

Infolge der lockeren Bindung des S läßt sich dessen Trennung vom Sb in der Hitze (Rotglut) nicht nur durch met. Fe ("Niederschlagsarbeit"), sondern auch durch  $H_2$  und Kohlenwasserstoffe durchführen:

$$Sb_2S_3 + 3 \text{ Fe } \rightleftharpoons 3 \text{ FeS} + 2 \text{ Sb}$$

und

$$\mathrm{Sb_2S_3} + 3\,\mathrm{H_2} \rightleftharpoons 3\,\mathrm{H_2S} + 2\,\mathrm{Sb}$$
 (über 360°);

das Verhältnis  $H_2S:H_2$  verschiebt sich mit steigender Temperatur zugunsten des  $H_2S$ .

Auch durch C erfolgt Zerlegung, jedoch erst oberhalb des Siedepunktes des Sb (die Zerlegung durch CO ist dagegen nur unvollkommen). Die in Betracht kommende Reaktion erfolgt wohl nach der Gleichung:

$$2 \text{ Sb}_2 \text{S}_3 + 3 \text{ C} = 3 \text{ CS}_2 + 4 \text{ Sb};$$

in Anwesenheit von Luft verbrennt anschließend CS2 nach:

$$\mathrm{CS_2} + 3~\mathrm{O_2} = \mathrm{CO_2} + 2~\mathrm{SO_2}.$$

Durch gasförmiges Chlor werden  $\mathrm{Sb_2S_3}$  und dessen Verbindungen mit Schwermetallsulfiden bereits in der Kälte und unter starker Wärmeentwicklung zerlegt, z. B.:

$$2~\mathrm{Sb_2S_3} + 9~\mathrm{Cl_2} = 4~\mathrm{SbCl_3} + 3~\mathrm{S_2Cl_2},$$

bzw. in der Hitze und an der Luft:

$$\mathrm{Sb_2S_3} + 3~\mathrm{Cl_2} + 3~\mathrm{O_2} = 2~\mathrm{SbCl_3} + 3~\mathrm{SO_2}.$$

Löslichkeit: In verdünnten Säuren nicht löslich, wohl aber in konz. HCl in der Wärme:

$$Sb_2S_3 + 6 HCl = 2 SbCl_3 + 3 H_2S.$$

Gute Lösungsmittel sind:  $(NH_4)$ Cl-, Alkali- (ausgenommen Ammoniak-) und Schwefelalkalilösungen; Sb wird dabei als Thioantimonit, z. B.  $Na_3SbS_3$  (und Antimonit) gelöst, aus welchem Säuren wieder  $Sb_2S_3$  ausfällen.

Beim Behandeln von  $\mathrm{Sb_2S_3}$  mit gasförmigem  $\mathrm{SO_2}$  entsteht bei 400 bis 500°  $\mathrm{Sb_2(SO_4)_3}$  in sehr untergeordneter Menge, das bei 500° wieder verschwindet; dagegen erhält man von dieser Temperatur an in stark zunehmendem Maße met. Sb (bei 700° bereits 80%), vielleicht nach der Reaktion:

$$Sb_2S_3 + Sb_2(SO_4)_3 = 4 Sb + 6 SO_2.$$

# 2. Antimonpentasulfid, $Sb_2S_5$ , und 3. Antimontetrasulfid, $Sb_2S_4$ .

Sie spielen beide bei der hüttenmännischen Gewinnung des Antimons keine Rolle. Ob der sog. Goldschwefel, ein dunkel- bis orangerotes Pulver von wechselnder Zusammensetzung, aus einem Gemisch von Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oder einem solchen mit Sb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (dessen Existenz von mancher Seite überhaupt in Zweifel gezogen wird) besteht, ist noch nicht aufgeklärt.

#### d) Antimonsalze.

Eine Überführung des Sb in lösliche Salze spielt hüttenmännisch bis jetzt kaum eine Rolle. Die normalen Salze des dreiwertigen Sb werden in Berührung mit Wasser unter Bildung basischer Salze stark hydrolysiert, z. B.:

$$SbCl_3 + H_2O = (SbO)Cl + 2 HCl;$$

der dabei stets auftretende einwertige basische Rest (SbO) wird als "Antimonyl" bezeichnet. Ein Antimonsulfat,  $\mathrm{Sb_2(SO_4)_3}$ , ist zwar bekannt, entsteht jedoch nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße bei der Röstung von  $\mathrm{Sb_2S_3}$ ; über sein Auftreten bei Einwirkung von  $\mathrm{SO_2}$  auf  $\mathrm{Sb_2S_3}$  s. oben. Antimontrichlorid,  $\mathrm{SbCl_3}$  (Schmelzp. 73°, Siedep. 223°), bildet mit Alkalichloridlösungen komplexe, wasserlösliche Verbindungen; mit  $\mathrm{H_2O}$  entstehen je nach der zugesetzten Menge verschiedene Oxychloride ("Algarotpulver") der Formel SbOCl und  $\mathrm{Sb_4O_5Cl_2}$ , vielleicht auch  $\mathrm{Sb_3O_2Cl_5}$ .

Die Salze des  $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_5$  mit Metallbasen sind auch bei den höchsten Temperaturen nicht flüchtig; sie verhindern daher, ebenso wie die höheren Oxydationsstufen des Sb selbst, die Verflüchtigung dieses Metalles bei der Röstung. In Gegenwart von Ni, Co oder Fe führen sie beim reduzierenden Verschmelzen, z. B. von Sb-haltigen Blei- oder Kupfererzen, zur Bildung von Speisen (s. Bd. I, S. 223). Bei der Raffination von Werkblei spielt das entstehende Bleiantimoniat eine wichtige Rolle; es ist gegenüber met. Pb und Sb ein kräftiges Oxydationsmittel (s. S. 118). Auch das Natriumantimoniat ist ein wichtiges Nebenprodukt moderner Bleiraffination.

#### 5. Die Gewinnungsmethoden.

Infolge des meist hohen Metallgehaltes der Antimonerze und des unedlen Charakters des Antimons, der eine Ausfällung aus Lösungen als Metall höchstens durch den elektrischen Strom gestattet, ist dessen Gewinnung auf trockenem Wege allein von praktischer Bedeutung; wenigstens ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ein brauchbares, wirtschaftlich arbeitendes nasses Verfahren auszuarbeiten.