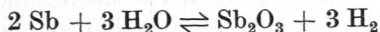


unter Feuererscheinung. Die Verwandtschaft zu  $O_2$  ist größer als die von Pb, dessen Oxyd daher bei Rotglut oxydierend auf Sb wirkt.

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

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

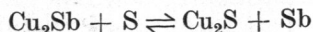


umkehrbar und verläuft daher unvollständig.

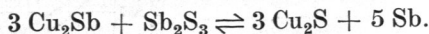
Mit Chlorgas findet schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaftere Vereinigung des Pulvers unter Feuererscheinung zu  $\text{SbCl}_5$  (bei Sb-Überschuß daneben  $\text{SbCl}_3$ ) statt.

Im  $\text{SO}_2$ -Strom entsteht schon bei mäßigem Erhitzen neben  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in der Hauptsache rotes  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; dieses bildet sich auch im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom über  $360^\circ$ .

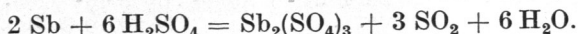
Mit Schwefel zusammengeschmolzen bildet sich nur  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , eine höhere Schwefelungsstufe auch nicht mit S-Überschuß. Die Verwandtschaft zu S ist geringer als die von Cu, Ni, Fe, Zn, Sn und  $\text{H}_2$ ; es besteht daher z. B. die Möglichkeit der Trennung von Cu und Sb durch S bzw.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ :



und



Löslichkeit: Mit  $\text{HNO}_3$  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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht beim Erhitzen Antimonsulfat:



Eine Zerlegung verdünnter Säuren unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung findet infolge des edleren Charakters des Sb gegenüber  $\text{H}_2$  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, $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Wichtiges Oxydationsprodukt des Sb und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  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.).

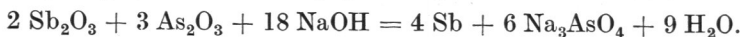
Auch das künstlich erzeugte Oxyd ist dimorph; beim raschen Erhitzen geht die reguläre Modifikation in die rhombische über.

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

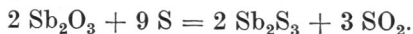
Dichte: 5,6 (rh.) und 5,2 bis 5,3 (reg.). Spez. Wärme (18 bis 100°): 0,0927.

Von großer Wichtigkeit ist die Flüchtigkeit des  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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 steigender Temperatur in zunehmendem Maße in  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  über, das oberhalb 850° (nach anderen Angaben 920°) wieder in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{O}_2$  zerfällt.

Durch Reduktionsmittel, wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$  und  $\text{KCN}$ , ist es leicht zu Metall zu reduzieren, desgleichen durch  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Gegenwart von  $\text{NaOH}$ :



Mit Schwefel reagiert es nach



Löslichkeit: Chemisch verhält sich  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , wohl infolge sofort einsetzender Hydrolyse der entstehenden Salze, unlöslich, in konz.  $\text{HCl}$  löslich (als  $\text{SbCl}_3$ ). Von Wichtigkeit für die Prüfung auf  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ist dessen leichte Löslichkeit in Weinstensäure zu einem komplexen Antimonyltartrat<sup>1)</sup> (im Gegensatz zu den höheren Oxydationsstufen).

Mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  entsteht ein amorphes Glas, ein sog. Oxysulfid oder Oxysulfuret von wechselnder Zusammensetzung, welches die Verbindung  $5 \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$  (Schmelzp. 522°) und ein bei 489° schmelzendes Eutektikum mit 31%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthält; ob nicht daneben, wenn auch in sehr untergeordnetem Maße, eine zu met.  $\text{Sb}$  und  $\text{SO}_2$  führende Reaktion stattfindet, erscheint nach Beobachtungen beim Seigern von Antimonglanz und beim Verschmelzen von Schwefelerzen im Schachtofen nicht ausgeschlossen.

Silikate des  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sind nicht bekannt.

## 2. Antimonpentoxyd, $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

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,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) gibt. Sicher ist jedenfalls, daß  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (320°, nach anderen Beobachtungen 380°) beginnt, unter  $\text{O}_2$ -Abspaltung zu dissoziieren; es bildet sich zunächst ein bis 740° beständiges Oxyd von der Zusammensetzung  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ , das wohl als ein Antimonyl-Antimoniat,  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Sb}_2\text{O}_5$ , aufzufassen ist.

<sup>1)</sup> Das neutrale Antimonyltartrat hat die Formel  $(\text{SbO})_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; sein Kalisalz,  $\text{K}(\text{SbO})\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , ist der bekannte Brechweinstein.

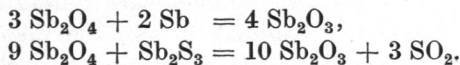
Zwischen 780 und 920° (nach anderen Angaben 850°) ist das Verhältnis Sb:O ziemlich konstant = 1:2, weshalb man auf die Existenz eines selbständigen Tetroxydes,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , geschlossen hat. Da dieses aber Salze nicht zu bilden vermag, ist die ursprüngliche Annahme, daß es sich auch dabei um ein Antimonyl-Antimoniat von der Formel  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$  handelt, sehr wahrscheinlich. Bei niedrigerer Temperatur hätte man es dann mit einem Gemisch dieser Verbindung mit  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , bei höherer mit einem solchen mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zu tun. Wenn trotzdem im folgenden von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  bzw. deren Gemischen zu tun haben, so interessiert es uns hier weiter nicht.

Da  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  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, $\text{Sb}_2\text{O}_4$ (oder $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ , s. oben).

Farbe des Pulvers weiß, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdend. Neben  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  das wichtigste Oxydationsprodukt des Sb und seiner Verbindungen, entsteht aus diesen nur bei genügendem Sauerstoffgehalt der Gase. Reduktions- und Dissoziationsprodukt des  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Zerfällt oberhalb 850° (bzw. 920°) in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{O}_2$ . Nicht schmelzbar, nicht flüchtig (Unterschied von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ !).

Durch die gewöhnlichen Reduktionsmittel erfolgt Reduktion zu Metall, wahrscheinlich auf dem Umwege über das Trioxyd. Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Sb und mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ :



HCl (verdünnt und konzentriert) greift, selbst beim Kochen, nur in geringem Grade an; durch Zusatz eines Reduktionsmittels (z. B.  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ) erfolgt Reduktion zu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , das in konz. HCl löslich ist:



(s. auch S. 187). Auch in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kaum löslich. In Weinsteinsäure im Gegensatz zu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  unlöslich.

## c) Verbindungen mit Schwefel.

### 1. Antimontrisulfid, $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

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-