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, $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_4$, 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 $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_3 \cdot \mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_5$ handelt, sehr wahrscheinlich. Bei niedrigerer Temperatur hätte man es dann mit einem Gemisch dieser Verbindung mit $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_5$, bei höherer mit einem solchen mit $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_3$ zu tun. Wenn trotzdem im folgenden von $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_4$ 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 $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_3$ und $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_4$ bzw. deren Gemischen zu tun haben, so interessiert es uns hier weiter nicht.

Da Sb₂O₅ 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, Sb₂O₄ (oder Sb₂O₃ · Sb₂O₅, 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 Sb₂S₃:

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

HCl (verdünnt und konzentriert) greift, selbst beim Kochen, nur in geringem Grade an; durch Zusatz eines Reduktionsmittels (z. B. FeCl₂, FeSO₄) erfolgt Reduktion zu Sb₂O₃, 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, Sb₂S₃.

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-