

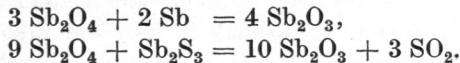
Zwischen 780 und 920° (nach anderen Angaben 850°) ist das Verhältnis Sb:O ziemlich konstant = 1:2, weshalb man auf die Existenz eines selbständigen Tetroxydes,  $Sb_2O_4$ , geschlossen hat. Da dieses aber Salze nicht zu bilden vermag, ist die ursprüngliche Annahme, daß es sich auch dabei um ein Antimonyl-Antimoniat von der Formel  $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$  handelt, sehr wahrscheinlich. Bei niedrigerer Temperatur hätte man es dann mit einem Gemisch dieser Verbindung mit  $Sb_2O_5$ , bei höherer mit einem solchen mit  $Sb_2O_3$  zu tun. Wenn trotzdem im folgenden von  $Sb_2O_4$  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  $Sb_2O_3$  und  $Sb_2O_4$  bzw. deren Gemischen zu tun haben, so interessiert es uns hier weiter nicht.

Da  $Sb_2O_5$  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).

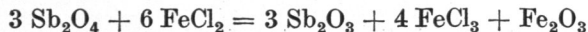
### 3. Antimontetroxyd, $Sb_2O_4$ (oder $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ , s. oben).

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

Durch die gewöhnlichen Reduktionsmittel erfolgt Reduktion zu Metall, wahrscheinlich auf dem Umwege über das Trioxyd. Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Sb und mit  $Sb_2S_3$ :



HCl (verdünnt und konzentriert) greift, selbst beim Kochen, nur in geringem Grade an; durch Zusatz eines Reduktionsmittels (z. B.  $FeCl_2$ ,  $FeSO_4$ ) erfolgt Reduktion zu  $Sb_2O_3$ , das in konz. HCl löslich ist:



(s. auch S. 187). Auch in  $H_2SO_4$  kaum löslich. In Weinsteinsäure im Gegensatz zu  $Sb_2O_3$  unlöslich.

## c) Verbindungen mit Schwefel.

### 1. Antimontrisulfid, $Sb_2S_3$ .

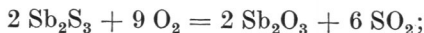
In der Natur als Antimonit (Antimonglanz) vorkommend. Für die Gewinnung des Antimons weitaus wichtigste Verbindung! Als „Antimonium crudum“ oder kurzweg „Crudum“ Handelsprodukt, ebenso wie die rote, als „Kermes“ in der Malerei verwendete, amorphe Modifikation.

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-

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.

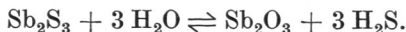
$\text{Sb}_2\text{S}_3$  besitzt großes Lösungsvermögen für andere Sulfide (z. B.  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ) unter Herabsetzung des Schmelzpunktes; zum Teil bilden sich auch Verbindungen (sog. Sulfantimonite) mit solchen, z. B. das bei seinem Schmelzp. (569 bis 570°) sich bereits zersetzende  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Cu}_2\text{S}$ , ferner  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Ag}_2\text{S}$ . Auch met. Sb wird weitgehend von geschmolzenem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  gelöst.

Beim Erhitzen an der Luft entsteht von 336° ab  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (das bei genügendem Luftzutritt bereits bei 370° beginnt, in  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  überzugehen):



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

Über das Verhalten gegenüber  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  s. oben (S. 231). Oxydation erfolgt auch durch Wasserdampf in der Hitze:



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  $\text{H}_2$  und Kohlenwasserstoffe durchführen:

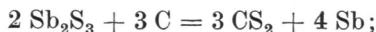


und

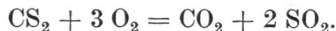


das Verhältnis  $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2$  verschiebt sich mit steigender Temperatur zugunsten des  $\text{H}_2\text{S}$ .

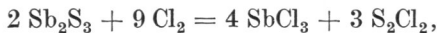
Auch durch C erfolgt Zerlegung, jedoch erst oberhalb des Siedepunktes des Sb (die Zerlegung durch CO ist dagegen nur unvollkommen). Die in Betracht kommende Reaktion erfolgt wohl nach der Gleichung:



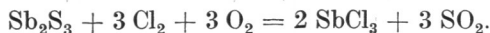
in Anwesenheit von Luft verbrennt anschließend  $\text{CS}_2$  nach:



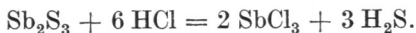
Durch gasförmiges Chlor werden  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und dessen Verbindungen mit Schwermetallsulfiden bereits in der Kälte und unter starker Wärmeentwicklung zerlegt, z. B.:



bzw. in der Hitze und an der Luft:

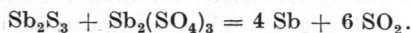


Löslichkeit: In verdünnten Säuren nicht löslich, wohl aber in konz. HCl in der Wärme:



Gute Lösungsmittel sind:  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ -, Alkali- (ausgenommen Ammoniak-) und Schwefelalkalilösungen; Sb wird dabei als Thioantimonit, z. B.  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$  (und Antimonit) gelöst, aus welchem Säuren wieder  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ausfällen.

Beim Behandeln von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  mit gasförmigem  $\text{SO}_2$  entsteht bei 400 bis 500°  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  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:

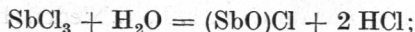


## 2. Antimonpentasulfid, $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , und 3. Antimontetrasulfid, $\text{Sb}_2\text{S}_4$ .

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  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  oder einem solchen mit  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  (dessen Existenz von mancher Seite überhaupt in Zweifel gezogen wird) besteht, ist noch nicht aufgeklärt.

### d) Antimonosalze.

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.:



der dabei stets auftretende einwertige basische Rest ( $\text{SbO}$ ) wird als „Antimonyl“ bezeichnet. Ein Antimonsulfat,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ , ist zwar bekannt, entsteht jedoch nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße bei der Röstung von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; über sein Auftreten bei Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  s. oben. Antimontrichlorid,  $\text{SbCl}_3$  (Schmelzp. 73°, Siedep. 223°), bildet mit Alkalichloridlösungen komplexe, wasserlösliche Verbindungen; mit  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen je nach der zugesetzten Menge verschiedene Oxychloride („Algarotpulver“) der Formel  $\text{SbOCl}$  und  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ , vielleicht auch  $\text{Sb}_3\text{O}_4\text{Cl}_5$ .

Die Salze des  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  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.