

gelöst bleibt, auf Zusatz eines Elektrolyten, wie Salzsäure, fällt es aus. Da die kolloid gelösten Substanzen das Bestreben besitzen, sich zusammenzuballen, so flockt nach einiger Zeit das Kolloid von selbst aus, durch Kochen wird die Ausfällung sehr beschleunigt. Die aus ihren Lösungen ausgefällten Kolloide besitzen keine Kristallgestalt, sie sind amorph, sie haben zum Teil die Fähigkeit, sich in reinem Wasser zu lösen, verloren, manche aber behalten sie bei, namentlich in frisch gefälltem Zustande sind die meisten mehr oder weniger löslich, und es ergibt sich daraus die für die Analyse wichtige Regel, zum Auswaschen solcher Niederschläge nicht reines Wasser zu verwenden, sondern solches, das einen Elektrolyten gelöst enthält.

### Antimon, Sb.

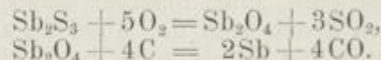
Atomgewicht 120,2.

Das vierte Element der Stickstoffgruppe, das Antimon, nähert sich in seinen Eigenschaften noch mehr den Metallen als das Arsen, dem es in der Zusammensetzung und den Eigenschaften seiner Verbindungen sehr nahe steht. Es findet sich, allerdings selten, gediegen, hingegen sind seine Verbindungen ziemlich verbreitet. Das wichtigste und technisch allein in Betracht kommende Antimonerz ist der Grauspießglanz, der aus kristallisiertem Antimontrisulfid,  $Sb_2S_3$ , besteht. In Verbindung mit den Sulfiden anderer Metalle, wie Blei, Kupfer, Silber, kommt es in den Fahlerzen vor. Der Grauspießglanz war schon im Altertume bekannt und wurde von den Frauen zum Dunkel färben der Augenbrauen benutzt. Daher rührt der lateinische Name des Elements Stibium (von stibo, ich stoße, weil das Erz erst gepulvert werden mußte, ehe es zur Spießglanzsalbe Verwendung finden konnte).

Um aus dem Spießglanz elementares Antimon zu gewinnen, trennt man ihn durch einen Schmelzprozeß, Aussaigern, von der beigemengten Gangart. Das abfließende Antimonsulfid, „Antimonium crudum“, wird mit Eisen zusammengeschmolzen, das ihm den Schwefel entzieht:



oder es wird durch Rösten in Oxyde übergeführt, die durch Kohle reduziert werden. Es bildet sich bei dem Röstprozeß im wesentlichen Antimontetroxyd:



Um das zu medizinischen Präparaten verwandte Antimon völlig von Arsen zu befreien, schmilzt man es mit dem anderthalbfachen seines Gewichts Natronsalpeter und dem halben Gewicht Soda, dabei geht das Arsen in das leicht lösliche Natriumarseniat,  $Na_3AsO_4$ , das Antimon in schwer lösliches Natriumpyroantimoniat über, die durch heißes Wasser leicht getrennt werden können. Das Antimoniat wird durch Glühen mit arsenfreier (durch Verkohlen von Weinstein erhaltener) Kohle wieder zu elementarem Antimon reduziert.

Das reine Antimon ist silberweiß, glänzend, hart und sehr spröde. Es leitet Wärme und Elektrizität, besitzt also die Eigenschaften eines Metalls. Sein spezifisches Gewicht beträgt 6,5, es schmilzt bei 630°



und erstarrt beim Abkühlen in großen Kristallen, sein Siedepunkt liegt bei  $1300^{\circ}$ . Das Atomgewicht des Antimons ergibt sich aus seinen Verbindungen zu 120,2, die Dichte seines Dampfs scheint unmittelbar oberhalb der Verdampfungstemperatur der Formel  $Sb_4$  zu entsprechen, nimmt aber mit zunehmender Temperatur schnell ab. In reinem Zustande bewahrt das Antimon an der Luft seine blanke Oberfläche, erhitzt verbrennt es zu Antimontrioxyd,  $Sb_2O_3$ , das einen dicken, weißen Rauch bildet. In konzentrierter Salpetersäure geht es unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffoxyden in Antimontrioxyd oder -pentoxyd über. Sehr heftig reagiert es in fein gepulvertem Zustande mit Chlor und Brom, mit denen es sich unter starker Lichtentwicklung zu Antimonpentachlorid bzw. -bromid,  $SbCl_5$  und  $SbBr_5$ , verbindet. Auch mit Schwefel verbindet es sich direkt. In Salzsäure löst es sich schwer, in Königswasser leicht. Das elementare Antimon findet vielfache Verwendung, es bildet einen Bestandteil vieler Legierungen, namentlich solcher mit Blei, da es die Härte des Bleis beträchtlich erhöht. Eine solche Antimonbleilegierung ist das Letternmetall, aus dem die Buchdruckerlettern gegossen werden. Eine Zinnantimonlegierung ist das Britanniametall.

Wie Phosphor und Arsen tritt auch das Antimon in mehreren allotropen Modifikationen auf. Außer der beständigen grauen Modifikation kennt man noch mehrere, in denen es sich in metastabilem Zustande befindet, und die alle mehr oder weniger leicht in die graue übergehen. Eine davon ist so unbeständig, daß sie explosiv ist. Dieses explosive Antimon scheidet sich beim Hindurchleiten eines elektrischen Stromes durch eine Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure auf der aus Platin bestehenden Kathode ab. Beim Ritzen mit einem spitzen Gegenstand explodiert es unter Wärmeentwicklung und Umwandlung in das beständige graue Antimon. Eine amorphe schwarze Modifikation entsteht bei sehr schneller Abkühlung des Antimondampfs. Die labilste Form des Antimons ist die gelbe, die beim Einleiten von Sauerstoff in flüssigen Antimonwasserstoff bei  $-90^{\circ}$  entsteht. Sie ist nur bei sehr tiefer Temperatur beständig und wird durch Licht sofort in die stabile Modifikation übergeführt. Sie ist in Schwefelkohlenstoff löslich und entspricht dem weißen Phosphor und dem gelben Arsen.

In seinen Verbindungen tritt das Antimon drei- und fünfwertig auf. Der gegenüber dem Arsen stärker ausgeprägte metallische Charakter des Antimons zeigt sich darin, daß es auch in sauerstoffhaltigen Säuren den Wasserstoff zu ersetzen vermag, so bildet es das Sulfat  $Sb_2(SO_4)_3$ . Diese Verbindungen unterliegen aber als Salze einer sehr schwachen Base in wässriger Lösung sehr stark der hydrolytischen Spaltung, sie liefern mit Wasser basische Salze, die für das Antimon charakteristisch sind. Durch Zink, Zinn oder Eisen wird das Antimon aus der sauren Lösung als schwarzer Metallschwamm ausgefällt. Nimmt man diese Ausfällung auf einem Platinblech vor, so bildet das Antimon einen auf dem Platin fest haftenden schwarzen Fleck, der sich durch Salzsäure nicht entfernen läßt (Erkennungsreaktion). Die löslichen Antimonverbindungen sind giftig und wirken brechenenerregend.

**Antimonwasserstoff,  $SbH_3$ , Stibin,** zeigt sehr große Übereinstimmung mit dem Arsenwasserstoff und wird auch in ganz ähnlicher Weise, durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf eine Antimonverbindung, dargestellt. Hierbei erhält man ihn sehr stark mit Wasserstoff verdünnt. In reinem Zustande kann er durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Antimonlegierung, am besten Magnesiumantimonid, und Hindurchleiten des Gases durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Rohr, wobei er zu einer festen Masse erstarrt, gewonnen



werden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er ein farbloses Gas von charakteristischem Geruch, das sich bei  $-18^{\circ}$  verflüssigt und bei  $-91^{\circ}$  erstarrt. An Giftigkeit steht er dem Arsenwasserstoff nicht nach. Er ist, wie Arsenwasserstoff, eine endotherme Verbindung, der Zerfall in Antimon und Wasserstoff kann daher bei dem unverdünnten Gase explosionsartig verlaufen. Angezündet verbrennt der Antimonwasserstoff mit grünlich-weißer Flamme. Eine kalte Porzellanschale bedeckt sich in der Flamme mit schwarzen Flecken von Antimon, die sich zum Unterschiede von den Arsenflecken in Natriumhypochlorit nicht auflösen. Bei der Prüfung im MARSH'schen Apparat (S. 204) wird auch der Antimonwasserstoff zerlegt, wobei sich das Antimon als ein dem Arsenspiegel ganz ähnlicher Spiegel abscheidet, doch erfolgt die Abscheidung infolge der leichteren Zersetzung des Antimonwasserstoffs schon zum Teil vor der Flamme, während der Arsenspiegel nur hinter der erhitzten Stelle liegt. Der Antimonspiegel ist samtartig schwarz, viel schwerer flüchtig als der Arsenspiegel und zeigt beim Erhitzen keinen Knoblauchgeruch. Leitet man das Gas durch eine Lösung von Silbernitrat, so fällt ebenso, wie bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff, metallisches Silber aus, aber gleichzeitig enthält der Niederschlag die fast unlösliche antimonige Säure  $\text{H}_3\text{SbO}_3$ :



Die vom Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit ist daher frei von Antimon, während sich in dem Filtrat des durch Arsenwasserstoff hervorgerufenen Niederschlags:



arsenige Säure nachweisen läßt. In starker Salpetersäure lösen sich sowohl die Arsen- wie die Antimonflecke auf. Läßt man die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade verdunsten und gibt zu dem Abdampfückstände einige Tropfen Silbernitratlösung und eine Spur Ammoniak, so bildet sich in der arsenhaltigen Lösung ein rotbrauner Niederschlag von Silberarseniat (S. 210), die antimonhaltige Lösung zeigt in der Kälte keine Veränderung, beim Erwärmen findet Reduktion des Silbernitrats und Schwärzung infolge Ausscheidung von Silber statt.

Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff vereinigen sich nicht, wie das Ammoniak, mit Säuren zu Salzen, die basische Natur, die beim Ammoniak stark und beim Phosphorwasserstoff noch schwach ausgeprägt ist, fehlt also diesen beiden Verbindungen.

#### Halogenverbindungen des Antimons.

Es sind zwei Verbindungen des Antimons mit Chlor bekannt, das Antimontrichlorid,  $\text{SbCl}_3$ , und das Antimonpentachlorid,  $\text{SbCl}_5$ . Beide entstehen durch direkte Vereinigung der beiden Elemente.

Das **Antimontrichlorid** oder Antimonchlorür kann man durch Auflösen von Grauspießglanz in konzentrierter Salzsäure gewinnen:



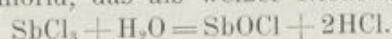
Nach erfolgter Lösung destilliert man die überschüssige Salzsäure ab, worauf oberhalb  $215^{\circ}$  das reine Antimontrichlorid überdestilliert. Die Verbindung ist schon sehr lange bekannt, sie wurde früher durch Destillation aus Grauspießglanz und Quecksilberchlorid gewonnen und führte den Namen Antimonbutter, Butyrum Antimonii. Sie stellt eine durchscheinende, kristallinische, weiche Masse dar, die bei  $73^{\circ}$



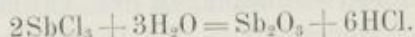
schmilzt und bei 223° siedet. In Schwefelkohlenstoff und Äther ist sie löslich und besitzt selbst für viele Stoffe ein großes Lösungsvermögen.

Das Antimontrichlorid vereinigt sich mit den Chloriden des Kaliums, Natriums und Ammoniums zu beständigen Salzen, sogenannten komplexen Verbindungen (s. dort), z. B.  $\text{Na}_3\text{SbCl}_6$  und  $(\text{NH}_4)_3\text{SbCl}_6$ . Sowohl das Trichlorid selbst, als diese Salze finden in der Baumwollfärberei als Beizen Verwendung. Die Stoffe werden erst in eine Lösung des Antimonsalzes und dann in eine Gerbsäurelösung getaucht. Es bildet sich durch Umsetzung der Antimonverbindung mit der Gerbsäure ein auf der Faser fest haftender, unlöslicher Niederschlag, der die Fähigkeit besitzt, gewisse Farbstoffe, die für sich auf der Faser nicht haften, zu fixieren. Diese Fixierung von Farbstoffen ist die Bedeutung aller in der Färberei angewandter Beizen. Enthalten Kleidungsstücke, die aus mit Antimonbeizen behandelten Geweben gefertigt sind, noch Antimonverbindungen in löslicher Form, so können sie bei direkter Berührung mit der Körperhaut Entzündungen hervorrufen. In der Waffentechnik findet das Antimontrichlorid zum Bronzieren von Gewehrläufen Verwendung.

Antimonoxychlorid, Algarotpulver. Charakteristisch ist das Verhalten des Antimontrichlorids gegen Wasser. In sehr wenig Wasser löst es sich klar auf, ein Überschuß von Wasser aber bewirkt starke hydrolytische Spaltung, wobei aber nicht, wie beim Arsen, die drei Chloratome gegen Hydroxyle vertauscht werden, sondern es entsteht zunächst ein Oxychlorid, das als weißer Niederschlag ausfällt:



Durch sehr viel Wasser kann eine völlige Entfernung des Chlors erreicht werden:



Andererseits löst sich sowohl das Antimonoxychlorid, als das Antimonoxyd in konzentrierter Salzsäure auf, beide Reaktionen sind also umkehrbar und das Reaktionsprodukt hängt von den Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe ab. Der durch Wasser gefällte Niederschlag ist das Algarotpulver (nach dem Arzte ALGAROTUS genannt), das früher als Heilmittel Verwendung fand. Seine Zusammensetzung ist keine konstante, sondern von der zum Füllen und Auswaschen verwendeten Wassermenge abhängig. Den Hauptbestandteil des Algarotpulvers bildet die Verbindung  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  (oder  $2\text{SbOCl} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ ).

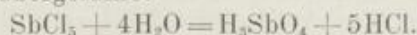
Die Lösung des Antimontrichlorids in Salzsäure enthält  $\text{Sb}^{+++}$ -Ionen, die aber nur bei einem großen Überschuß von Salzsäure beständig sind. Weinsäure verhindert die hydrolytische Spaltung der Antimonverbindungen und die durch Wasser verursachte Fällung löst sich in Weinsäure, die mit der einwertigen Atomgruppe  $-\text{SbO}$  zu einer wasserlöslichen, beständigen Verbindung zusammentritt.

**Liquor Stibii chlorati**, Spießglanzbutter, ist eine als energisches Ätzmittel zur äußeren Anwendung gelangende Lösung von Antimontrichlorid in Salzsäure. Zu ihrer Darstellung löst man unter Erwärmen 1 T. Grauspießglanz in 5 T. roher Salzsäure, filtriert durch Asbest und destilliert aus einer Retorte die überschüssige Salzsäure ab, bis die übergelassenen Tropfen sich mit Wasser milchig trüben. Hierdurch wird gleichzeitig das Arsen entfernt (S. 206). Der Rückstand in der Retorte wird mit verdünnter Salzsäure bis zum spezifischen Gewicht 1,34–1,36 verdünnt, was einem Gehalt von  $33\frac{1}{3}\%$   $\text{SbCl}_3$  entspricht. Die Lösung ist meistens durch einen geringen Eisengehalt schwach gelblich gefärbt. In mäßiger Hitze ist sie vollständig



flüchtig, mit 4–5 Teilen Wasser verwandelt sie sich durch ausfallendes Oxychlorid in einen Brei. Der Liquor ist auf Blei, Kupfer und Arsen zu prüfen. Die von dem durch Wasser gefällten Brei abfiltrierte Flüssigkeit darf nach Zusatz von Weinsäure (um das noch darin enthaltene Antimon in Lösung zu halten) weder durch Natriumsulfat getrübt (Blei), noch durch Ammoniak blau gefärbt werden (Kupfer). Auf Arsen prüft man mit BETTENDORFF'schem Reagens. Das Präparat dient zum Beizen von Wunden mit wildem Fleisch, krebsigen und syphilitischen Geschwüren usw.

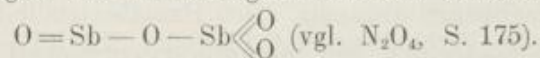
**Antimonpentachlorid**,  $\text{SbCl}_5$ , erhält man durch Überleiten von Chlor über metallisches Antimon. Es bildet sich unter Feuererscheinung, wenn man Antimonpulver in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäß schüttet. Es ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2,34, die bei  $140^\circ$  siedet, wobei eine mit zunehmender Temperatur wachsende Dissoziation in Antimontrichlorid und Chlor eintritt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $-6^\circ$ . Das Antimonpentachlorid gibt leicht Chlor an andere Stoffe ab, indem es in Trichlorid übergeht, es findet daher zuweilen als Chlorüberträger Verwendung. Durch Wasser wird es in Antimonsäure übergeführt:



Den Chloriden ähnliche Verbindungen bildet das Antimon auch mit den andern Halogenen. Das Antimontrifluorid,  $\text{SbF}_3$ , das beim Auflösen von Antimontrioxyd in Flußsäure entsteht und zerfließliche Kristalle bildet, löst sich ohne Zersetzung in Wasser. Es besitzt, entsprechend dem Trichlorid, die Neigung, mit Fluorkalium und Fluorammonium zu Doppelverbindungen, wie  $\text{KSbF}_4$ , Kaliumantimonfluorid, zusammenzutreten, die technische Wichtigkeit als Beize in der Färberei besitzen.

#### Sauerstoffverbindungen des Antimons.

Das Antimon verbindet sich in drei Verhältnissen mit Sauerstoff, entsprechend den Formeln  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Von diesen Verbindungen kommt der ersten im Dampfzustande die doppelte Formel,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ , zu, man hat aber den der einfachen Zusammensetzung entsprechenden Namen Antimontrioxyd dafür beibehalten. Die Molekülgröße der Verbindung  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  kennt man nicht, dennoch schreibt man ihre Formel nicht  $\text{SbO}_2$ , da man sie als eine Verbindung der Oxyde des dreiwertigen und fünfwertigen Antimons auffaßt:

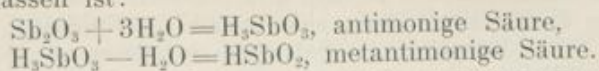


Das Antimontrioxyd und -pentoxyd sind als Säureanhydride aufzufassen.

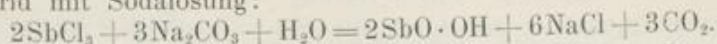
**Antimontrioxyd**,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , Stibium oxydatum album, Flores Antimonii, kommt in der Natur als Weißspießglanzerz vor. Es tritt in zwei verschiedenen Formen, in regulären und rhombischen Kristallen auf, die den beiden Formen des kristallisierten Arsenioxyds isomorph sind. Künstlich erhält man es durch Verbrennen des Antimons oder aus Antimontrichlorid durch Fällen mit Wasser und andauerndes Auswaschen des gefällten Oxychlorids. Es ist ein weißes Pulver, das beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiß wird und bei höherer Temperatur sublimiert. In Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure ist das Antimontrioxyd unlöslich, in konzentrierter Salzsäure löst es sich zu Trichlorid. Leicht löslich ist es in Alkalien, mit Natronlauge



bildet es das Salz  $\text{NaSbO}_2$ , das als Natriumsalz der metantimonigen Säure aufzufassen ist:



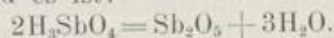
Die metantimonige Säure erhält man auch durch Fällung von Antimontrichlorid mit Sodalösung:



Das Antimontrioxyd ist also ein Säureanhydrid, gleichzeitig verhält es sich aber starken Säuren gegenüber wie eine Base, es vermag also sowohl mit Säuren, wie mit Basen Salze zu bilden. Das beruht darauf, daß das Antimonhydroxyd (die antimonige Säure) sowohl nach der Gleichung  $\text{Sb}(\text{OH})_3 = \text{Sb}^{\dots} + 3\text{OH}'$  dissoziieren kann, als nach der Gleichung  $\text{Sb}(\text{OH})_3 = \text{SbO}_3^{\dots} + 3\text{H}'$ . Die erste Dissoziation findet statt, wenn überschüssige Wasserstoffionen vorhanden sind, die die Hydroxylionen durch Wasserbildung zum Verschwinden bringen, also in saurer Lösung, die zweite in alkalischer Lösung, wenn die bei der Dissoziation entstehenden Wasserstoffionen durch Hydroxylionen gebunden werden können. Es zeigt sich in dieser Fähigkeit des Hydroxyds, als Säure und als Base aufzutreten, die Stellung des Antimons zwischen den Metallen und Nichtmetallen. Die Salze, in denen das Antimon als Kation auftritt, wie Antimonsulfat,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ , das beim Behandeln von Antimon mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure entsteht, werden äußerst leicht hydrolytisch gespalten. Hierbei entstehen zuerst in Wasser unlösliche basische Salze, und erst bei andauernder Einwirkung von Wasser findet völlige Spaltung in Säure und Antimonoxyd statt. Die basischen Salze enthalten sämtlich das Antimonyl genannte einwertige Radikal  $-\text{SbO}$ , z. B.  $\text{SbOCl}$ , Antimonylchlorid,  $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$ , Antimonylsulfat. Eine Ausnahme bildet das Verhalten des Antimonoxys gegen Weinsäure, in der es sich leicht zu einer Verbindung löst, die durch Wasser nicht zersetzt wird. Es entsteht hierbei Antimonylweinsäure,  $\text{SbO} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$ , deren Kaliumsalz den Brechweinstein darstellt. Will man demnach die Ausfällung eines Antimonosalzes durch Wasser verhindern, so fügt man der Lösung Weinsäure hinzu.

Beim Erhitzen an der Luft geht das Trioxyd in das **Antimontetroxyd**,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , über, das auch durch Glühen des Pentoxys entsteht. Es ist ein weißes, nicht flüchtiges und nicht schmelzbares Pulver, das wegen seiner Unveränderlichkeit beim Glühen zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Antimons dient. Man kann es als Antimonylmetantimoniat,  $\text{SbO} \cdot \text{SbO}_3$ , auffassen.

**Antimonpentoxyd**,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , entsteht durch Oxydation des elementaren Antimons durch Salpetersäure oder beim Erhitzen von Antimonensäure, deren Anhydrid es ist:

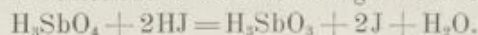


Es ist ein gelbliches, in Wasser unlösliches, in Salzsäure lösliches Pulver, das bei höherer Temperatur in Sauerstoff und Tetroxyd zerfällt.

Die Antimonensäure,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ , die bei der Oxydation des Antimons durch Königswasser oder bei der Einwirkung von Wasser auf Antimonpentachlorid entsteht (S. 218), stellt ein weißes Pulver dar, das in Wasser kaum löslich ist. Sie ist eine viel schwächere Säure als Phosphor- und Arsensäure, ihre Salze werden Antimoniate genannt.



Bei 200° verliert sie Wasser und geht in Pyroantimonsäure,  $H_4Sb_2O_7$ , dann in Metantimonsäure,  $HSbO_3$ , und schließlich in Antimonpentoxyd über. Alle drei Säuren lösen sich sowohl in Kalilauge, als in Salzsäure auf. Die Lösungen in Salzsäure scheiden aus Jodsäuren Jod aus, indem die Antimonsäure zu antimoniger Säure reduziert wird:



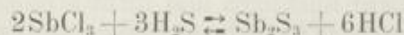
Die Pyroantimonsäure ist durch die Schwerlöslichkeit ihres sauren Natriumsalzes,  $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ , ausgezeichnet, eine Lösung des leicht löslichen Kaliumsalzes,  $K_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ , dient daher als Reagens auf Natriumjonen.

#### Schwefelverbindungen des Antimons.

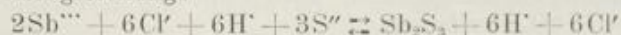
Antimon und Schwefel bilden die beiden Verbindungen  $Sb_2S_3$  und  $Sb_2S_5$ .

**Antimontrisulfid**,  $Sb_2S_3$ , Antimonsulfür, kennt man in einer kristallisierten, schwarzgrauen, und einer amorphen, je nach der Darstellungsweise orangefarbenen bis braunen Modifikation. Die kristallisierte Form stellt das wichtigste Antimonerz, den Grauspießglanz, dar, der aus rhombischen Prismen besteht. Er kommt in großen Stücken in den Handel, die außen schwarz sind, aber einen grauen, metallglänzenden, strahlig-kristallinen Bruch besitzen und sich leicht pulvern lassen. Man kann das schwarze Antimontrisulfid auch durch Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel unter einer Kochsalzdecke gewinnen. Es schmilzt bei 555° und hat das spezifische Gewicht 4,6—4,7. Der Grauspießglanz dient zur Darstellung aller andern Antimonverbindungen, ferner findet er in der Feuerwerkerei und in der Zündholzindustrie Verwendung.

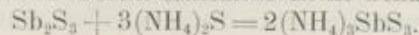
In amorphem, orangefarbenem Zustande erhält man das Antimontrisulfid durch Fällung einer Antimonchlorürlösung durch Schwefelwasserstoff. Ebenso entsteht die amorphe Modifikation beim schnellen Abkühlen des geschmolzenen Grauspießglanzes, z. B. beim Eingießen in kaltes Wasser, dann besitzt sie dunkelrote Farbe. Die schwarze, kristallinische Form ist die beständigste, das amorphe Sulfid geht beim Erhitzen in das kristallinische über. Während das Antimonsulfür aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, ist es in konzentrierter Salzsäure löslich, die Reaktion ist also umkehrbar:



oder als Ionengleichung:

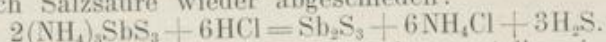


und in welcher Richtung sie verläuft, hängt davon ab, ob die Schwefelionen oder die Wasserstoffionen in größerer Konzentration vorhanden sind. Da Arsentrisulfid von konzentrierter Salzsäure nicht gelöst wird, so gründet sich hierauf eine für die Analyse wichtige Trennung des Antimons vom Arsen. Auch die Unlöslichkeit des Antimonsulfürs in Ammoniumkarbonatlösung, worin das Arsensulfür löslich ist, kann zur Trennung dienen. Hingegen verhält sich das Schwefelantimon gegen Schwefelammonium und Schwefelalkalien ganz analog der Arsenverbindung, es löst sich also darin zu Salzen der sulfantimonigen Säure,  $H_3SbS_3$ , die in freiem Zustande nicht bekannt ist:





Aus dieser Lösung von Ammoniumsulfantimonit wird das Antimon-sulfür durch Salzsäure wieder abgeschieden:



Die Salze der sulfantimonigen Säure mit Schwermetallen sind in Wasser unlöslich, einige kommen als Mineralien vor, die meistens den entsprechenden Sulfarseniten isomorph sind, z. B. das Silbersalz,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , dunkles Rotgültigerz.

Wie das Schwefelarsen, vermag auch das Schwefelantimon in kolloidem Zustande zu existieren. Man erhält das kolloide Antimon-sulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine sehr verdünnte Lösung von Brechweinstein. Die Lösung färbt sich rot, aber erst auf Zusatz von Salzsäure findet die Ausfällung des orangefarbenen Antimontrisulfids statt.

Das als Arzneimittel bei Hautleiden, Skrofulose usw., namentlich aber in der Veterinärpraxis benutzte Stibium sulfuratum nigrum ist der durch einfaches Aussaigern gewonnene und fein gepulverte Grauspießglanz. Er ist keineswegs rein, sondern enthält stets Schwefelarsen, auf das zum Teil seine Wirkung zurückgeführt wird, ferner die Sulfide von Blei, Kupfer und Eisen.

Ein arsenfreies Präparat ist der geschlämte Grauspießglanz, Stibium sulfuratum nigrum laevigatum, den man erhält, indem man den käuflichen fein gepulverten Grauspießglanz in einer Schale wiederholt mit Wasser aufschlämmt, um ihn von den gröbereren Teilen zu sondern und dann zur Befreiung von Arsensulfür mit verdünnter Ammoniaklösung digeriert. Er stellt ein glänzendes, zwischen den Fingern un-dünnter Ammoniaklösung digeriert. Er stellt ein glänzendes, zwischen den Fingern un-fühbares Pulver dar, das beim Lösen in 25prozentiger Salzsäure höchstens  $\frac{1}{2}$  % Rück-stand hinterläßt. Um ihn auf Arsen zu prüfen, digeriert man ihn einige Minuten bei 50–60° mit Ammoniumkarbonatlösung, die nach dem Filtrieren mit Salzsäure über-sättigt wird, wobei sich selbst nach mehreren Stunden kein gelbes Schwefelarsen ausscheiden darf.

Rotes, amorphes Antimontrisulfid, das gleichzeitig Antimontrioxyd enthält, stellt der Mineralkermes, Stibium sulfuratum rubeum, dar, der durch Kochen von geschlämtem Spießglanz mit Natriumkarbonatlösung gewonnen wird. Er stellt ein rotbraunes Pulver dar, das hauptsächlich aus amorphem Schwefelantimon besteht, durch Umsetzung zwischen Schwefelantimon und Natriumkarbonat entsteht aber auch antimonige Säure, so daß der Kermes je nach der Darstellung wechselnde Mengen, bis zu 30 %, an  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{NaSbO}_2$  enthält, das schon bei mäßiger Vergrößerung in sechseckigen Kriställchen erscheint.

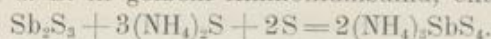
Darstellung und Prüfung. 24 T. kristallisiertes Natriumkarbonat werden in 240 T. siedendem Wasser gelöst, hierauf wird unter Umrühren 1 T. geschlämter Spießglanz zugegeben und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wird heiß in ein Gefäß filtriert, das 50 T. heißes Wasser enthält, der entstandene Niederschlag nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr alkalisch reagiert. Der Inhalt des Filters wird durch Pressen zwischen Fließpapier möglichst von Wasser befreit, vor Licht bei höchstens 30° getrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben. Das Antimonsulfür scheidet sich beim Erkalten der Lösung schneller aus als das Oxyd, die erste Ausscheidung ist also ärmer an Oxyd.

Der Kermes soll völlig arsenfrei sein, was ebenso festgestellt wird, wie beim geschlämten Spießglanz. Daß das Präparat wirklich Trioxyd enthält, wird an dem Verhalten gegen Weinsäure erkannt. Diese löst das Sulfid nicht, sondern nur das Oxyd, beim Digerieren des Kermes mit Weinsäurelösung hinterbleibt daher ein rot-brauner Rückstand. Wird von diesem abfiltriert, so muß das Filtrat mit Schwefel-wasserstoff eine orangefarbene Fällung geben. Wasser darf beim Schütteln mit Kermes keine alkalische Reaktion annehmen (Soda). An feuchter Luft wandelt er sich all-mählich in ein Gemisch von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und S um und unter dem Einfluß des Lichts färbt er sich dunkel, er ist daher vor Feuchtigkeit und Licht geschützt aufzubewahren.

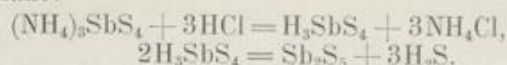
**Antimonpentasulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,** fällt aus den sauren Lösungen der Verbindungen des fünfwertigen Antimons durch Schwefelwasserstoff. Der Antimonsäure,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ , entspricht eine Sulfantimonsäure,  $\text{H}_3\text{SbS}_4$ ,



die, wie die sulfantimonige Säure, in freiem Zustande nicht bekannt ist, deren Salze aber beim Auflösen von Antimontrisulfid in Lösungen der Polysulfide, z. B. in gelbem Ammoniumsulfid, entstehen (S. 212):

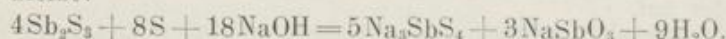


Aus diesem Sulfantimoniat wird durch Säuren die freie Sulfantimon-säure abgeschieden, die aber sofort in Antimonpentasulfid und Schwefelwasserstoff zerfällt:

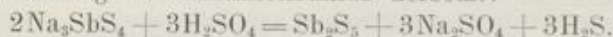


Auf dieser Reaktion beruht die übliche Darstellung des Antimonpentasulfids, das sich hierbei als amorpher, orangefarbener Niederschlag ausscheidet. Beim Erhitzen auf 220°, beim Kochen mit Wasser und unter dem Einfluß des Sonnenlichts spaltet es sich in Antimontrisulfid und Schwefel. Es löst sich, wie das Trisulfid, in konzentrierter Salzsäure, in Alkalien und Alkalisulfiden, aber nicht in Ammoniumkarbonatlösung. Eine ausgedehnte Verwendung findet es zum Vulkanisieren des Kautschuks, dem es die bekannte rote Farbe verleiht.

In der Medizin kommt das Antimonpentasulfid unter dem Namen **Stibium sulfuratum aurantiacum** oder Goldschwefel zur Anwendung. Seine Darstellung beruht auf der Zersetzung des Natriumsulfantimoniats oder SCHLIPPE'schen Salzes. Dieses Salz, das 9 Mol. Kristallwasser enthält,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , besitzt ein großes Kristallisationsvermögen und ist daher leicht rein zu erhalten. Man gewinnt es durch Kochen von Grauspießglanz mit Schwefel und Natronlauge, wobei ein Teil des Antimons in Metantimoniat übergeht, das ungelöst bleibt:



Das SCHLIPPE'sche Salz wird sodann durch verdünnte Schwefelsäure unter Abscheidung des Antimonsulfids zersetzt:



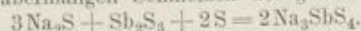
Der Goldschwefel ist ein feines orangerotes Pulver, das beim Erhitzen im Reagenrohr in sublimierendem Schwefel und schwarzes Antimontrisulfid zerfällt. Am Licht erleidet er Veränderungen, er wird heller und nimmt saure Reaktion an, während eine teilweise Reduktion zu Antimontrioxyd unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel stattfindet. Er dient als auswurfbeförderndes Mittel bei Bronchialkatarrhen (Expektorans).

**Darstellung.** Bei der üblichen Darstellung des SCHLIPPE'schen Salzes wendet man nicht Natronlauge an, sondern ein Gemisch von Natriumkarbonat mit gelöschem Kalk, die sich zu Calciumkarbonat und Natriumhydroxyd umsetzen:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ . 104 T. gebrannter Kalk werden mit 320 T. Wasser gelöscht und dieser Brei wird in die in einem eisernen Kessel befindliche Lösung von 280 T. Soda in 1000 T. Wasser eingetragen. Gleichzeitig verreibt man in einem Mörser ein inniges Gemisch von 144 T. Spießglanz und 28 T. Schwefel mit 50 T. Wasser und trägt diese Aufschlammung teelöffelweise in die kochende Flüssigkeit. In längstens  $\frac{1}{4}$  Stunde ist die Reaktion beendet, die filtrierte Lösung wird zur Kristallisation eingedampft und die Kristalle mit stark verdünnter Natronlauge gewaschen.

Von dem so gewonnenen SCHLIPPE'schen Salz löst man 24 T. in 700 T. destilliertem Wasser und gießt die klare Lösung in ein erkaltetes Gemisch aus 9 T. konzentrierter Schwefelsäure und 200 T. destilliertem Wasser. Den Niederschlag von Antimonpentasulfid bringt man auf ein Filter oder leinenes Tuch, wäscht ihn mit destilliertem Wasser aus, preßt ihn ab und trocknet ihn an einem dunklen, nur mäßig warmen Orte.



Das SCHLIPPE'sche Salz kann auch auf trockenem Wege dargestellt werden, indem man in einem hessischen Tiegel 8 T. entwässertes Natriumsulfat mit 3 T. Kohle bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, wobei Reduktion zu Natriumsulfid stattfindet:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$ , und in die Schmelze ein Gemisch aus 6 T. Stibium sulfuratum laevigatum und 1,2 Schwefel einträgt. Das Erhitzen wird im bedeckten Tiegel bis zum abermaligen Schmelzen der ganzen Masse fortgesetzt:



Nach dem Erkalten wird das Salz durch Umkristallisieren gereinigt.

Die Isolierung des SCHLIPPE'schen Salzes in reinem Zustande dient zur Befreiung des Präparats von Arsen, das hierbei als leicht lösliches Natriumsulfarseniat in Lösung bleibt. Das SCHLIPPE'sche Salz ist gegen Säuren außerordentlich empfindlich, schon durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft bedeckt es sich mit einer rothbraunen Schicht von Antimonpentasulfid, ältere Präparate sind daher selten farblos.

Die wichtigste Prüfung des Goldschwefels ist die auf Arsen, die auf der Löslichkeit des Arsensulfids in Ammoniumcarbonat beruht (s. Stibium sulfuratum nigrum laevigatum). Bei mangelhaftem Auswaschen könnte der Goldschwefel lösliche Sulfide oder Sulfate enthalten. Beides würde sich in dem Filtrat des mit Goldschwefel geschüttelten Wassers erkennen lassen, Sulfide durch eine durch Silbernitrat hervorgerufene Bräunung (Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), Sulfate durch Bariumnitrat.

## Wismut, Bi.

Atomgewicht 208.

Das Wismut gehört zu den selteneren Elementen und kommt meistens gediegen vor, besonders im Gneis und als Begleiter von Kobalt- und Silbererzen. In Deutschland findet es sich namentlich im sächsischen Erzgebirge. Von seinen Verbindungen finden sich am häufigsten Wismutocker,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , und Wismutglanz,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Die Gewinnung des Metalls aus den Erzen gestaltet sich sehr einfach. Früher gewann man es durch einfaches Ausschmelzen, Aussaigern, bei niedrigerer Temperatur, heute werden die Erze geröstet, um Schwefel und einen Teil des Arsens zu entfernen, und nach Zusatz von Kohle, Eisen und Schlacke geschmolzen, wobei sich das Wismut unter einer, Kobaltspeise genannten Schicht ansammelt. Es ist leichter schmelzbar und bleibt beim Erkalten länger flüssig als die Kobaltspeise und wird, nachdem diese erstarrt ist, abgestochen. Um ganz reines, namentlich arsenfreies Wismut zu erhalten, wird es mit dem 20. Teile seines Gewichts an Kalialpeter geschmolzen, wodurch Arsen, Schwefel, Selen und Tellur zu löslichen Verbindungen oxydiert werden, die durch Auswaschen entfernt werden.

Sowohl in der Gruppe der Halogene, als auch in der Schwefelgruppe nähern sich die Eigenschaften der Elemente mit zunehmendem Atomgewicht denen der Metalle. In noch höherem Maße ist das in der Stickstoffgruppe der Fall. Schon beim Antimon sind die metallischen Eigenschaften in vieler Hinsicht ausgeprägt, wengleich auch die nicht-metallischen, säurebildenden Eigenschaften noch deutlich hervortreten. Diese treten beim Wismut ganz zurück, vielmehr schließt es sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz den Metallen an. Durch die Zusammensetzung seiner Verbindungen und die Übereinstimmung, die sie häufig in der Kristallform mit denen des Arsens und Antimons zeigen (Isomorphie, S. 149), steht es aber in sehr naher Beziehung zu diesen, so daß es der Stickstoffgruppe zuzurechnen ist.

Das Wismut ist ein rötlich-weißes, stark glänzendes Metall. Es ist sehr spröde und läßt sich leicht pulvern, sein spezifisches Gewicht