

## III.

*Ueber die Verbindungen des Antimons mit Chlor  
und Schwefel;*

von

HEINRICH ROSE.

## I. Verbindungen des Antimons mit Chlor.

Destillirt man gepulvertes Antimon mit einem Ueberschusse von Quecksilbersublimat, so erhält man bekanntlich eine feste Verbindung von Antimon und Chlor, die bei gelinder Hitze schmilzt. An der Luft zieht sie allmählig Feuchtigkeit an, und zerfließt zu einer emulsionsartigen Flüssigkeit \*). Mit Wasser übergossen verwandelt sie sich ohne Erwärmung in Salzsäure und in eine Verbindung von Antimonoxyd mit Chlorantimon. Vor dem Löthrohre in einem kleinen Kolben erhitzt, verflüchtigt sich das durch Vermischung des festen Chlorantimons mit Wasser abgetrennte weisse Pulver ganz; es enthält daher weder antimonierte Säure noch Antimonensäure. Da also dieses Chlorantimon durch Wasser in Salzsäure und Anti-

\*) Die gewöhnliche flüssige *Butyrum Antimonii* in den Apotheken, die eine klare Flüssigkeit bildet, ist daher keine Auflösung des festen Chlorantimons in etwas Wasser, sondern in Salzsäure; denn die Vorschriften in den Pharmacopoen schreiben weit mehr Salzsäure zur Bereitung derselben vor, als zur Bildung des festen Chlorantimons nothwendig ist.

monoxyd verwandelt wird, so muß es letzterem analog seyn. Das Antimonoxyd enthält 3 Atome Sauerstoff, folglich muß im festen Chlorantimon das Antimon mit 3 Atomen Chlor verbunden seyn, oder es muß bestehen aus

|        |         |
|--------|---------|
| 54,85  | Antimon |
| 45,15  | Chlor   |
| 100,00 |         |

Da indessen das Resultat der Analyse dieses festen Chlorantimons von John Davy (Gillb. Ann. Bd. 49. S. 357) \*) hiemit nicht übereinstimmt, so untersuchte ich dasselbe, und zwar auf folgende Weise: Eine Quantität davon, die ich jedoch nicht gewogen hatte, übergoss ich mit Wasser, und setzte so lange Weinsäure zu der Flüssigkeit, bis sie nicht nur vollkommen klar war, sondern auch bei sehr starker Verdünnung mit Wasser nicht im Mindesten milchig wurde. Durch diese klare Auflösung leitete ich Schwefelwasserstoffgas, bis kein Schwefelantimon mehr gefällt wurde, und die Flüssigkeit keine Spur von Antimon mehr enthielt. Das erhaltene Schwefelantimon von orangengelber Farbe wurde auf einem gewogenen Filtrum ausgefüßt und getrocknet. Es schmolz in einer an einem Ende zugeblasenen Glasröhre zu schwarzem Schwefelantimon, und setzte dabei nur Spuren von Schwefel ab; es war also Schwefelantimon mit 3 Atomen Schwefel, das auch nur hierbei entstehen

\*) Nach John Davy besteht das feste Chlorantimon aus

|        |         |
|--------|---------|
| 60,42  | Antimon |
| 39,58  | Chlor   |
| 100,00 |         |

konnte. Da es jedoch, wegen des langen Hindurchstreichens des Schwefelwasserstoffgases durch die Flüssigkeit, noch Spuren von überschüssigem Schwefel enthielt, so wurde ein gewogener Theil dieses Schwefelantimons in einer Kugel erhitzt, die in der Mitte einer Barometerröhre geblafen war, während Wasserstoffgas, getrocknet durch salzsauren Kalk, darüber geleitet wurde. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Sublimation sehr unbedeutender Spuren von Schwefel wurde das Schwefelantimon in Antimon verwandelt, das gewogen wurde.

Die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mäßig erhitzt, um das Schwefelwasserstoffgas, nicht aber die Salzsäure, zu verjagen, die bekanntlich, wenn sie mit sehr vielem Wasser verdünnt worden, durch Erhitzen nicht von diesem getrennt werden kann. Die Salzsäure wurde dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das gefällte Hornsilber hatte indessen von etwas beigemengtem Schwefelsilber eine schwärzliche Farbe. Ich erhielt durch eine solche Analyse 1,937 Grm. Antimon und 6,886 Gr. Hornsilber, die 1,699 Chlor entsprechen. Das Resultat der Analyse war also:

|        |         |
|--------|---------|
| 53,27  | Antimon |
| 46,73  | Chlor   |
| 100,00 |         |

was noch genauer mit der berechneten Angabe gestimmt haben würde, wenn das Hornsilber frei von allem Schwefelsilber erhalten worden wäre.

Leitet man einen Strom von trockenem Chlorgas über metallisches Antimon, während dies gelinde er-

hitzt wird, so erhält man ein ganz anderes Chlorantimon. Das Antimon verbrennt im Chlorgase mit sehr lebhafter Feuererscheinung und unter Funkensprühen, wenn es stark erhitzt wird und der Strom des Gases rasch hinüberstreicht, während eine sehr flüchtige Flüssigkeit abdestillirt. Diese ist farbenlos, oder nur ganz schwach gelblich; war aber Eisen im angewandten Antimon, so enthält sie zugleich auch braunes Chloreisen, das sich indessen in der Flüssigkeit nicht auflöst, sondern am Boden des Gefäßes bleibt. Die Flüssigkeit gleicht in allen äußern Eigenschaften dem Spiritus fumans Libavii vollkommen. Sie riecht sehr empfindlich unangenehm; der Luft ausgesetzt raucht sie stark, zieht Wasser an und verwandelt sich dadurch anfänglich in eine weiße Masse, in welcher Krystalle anschließen, die an der Luft zerfließen, ohne wie die des festen Chlorantimons dabei milchig zu werden. Diese Erscheinung rührt von der Eigenschaft des flüssigen Chlorantimons her, die es mit dem Spiritus fumans Libavii theilt, durch Vermischen mit wenig Wasser zu einer krySTALLINISCHEN Masse zu gehen.

Wird das flüssige Chlorantimon mit mehr Wasser gemischt, so erwärmt sich die Mischung bedeutend, wird milchig, und setzt einen Bodensatz ab, der sich ganz wie Antimon säurehydrat verhält. Denn in der Hitze ist er nicht flüchtig, beim gelinden Erhitzen giebt er Wasser und wird gelb; bei stärkerer Hitze wird er weiß. Die Flüssigkeit enthält Salzsäure. Da sich also dieses flüssige Chlorantimon durch Wasser in Salzsäure und Antimon säure verwandelt, in diesem aber 5 Atome Sauerstoff mit einem Atom

Antimon verbunden sind, so muß dieses Chlorantimon 5 Atome Chlor auf 1 Atom Antimon enthalten, oder es muß zusammengesetzt seyn aus

|        |         |
|--------|---------|
| 42,15  | Antimon |
| 57,85  | Chlor   |
|        |         |
| 100,00 |         |

Ich habe das flüßige Chlorantimon ganz auf die nämliche Weise untersucht wie das feste. Ich erhielt durch Schwefelwasserstoffgas ein Schwefelantimon, das ebenfalls eine oraniengelbe Farbe hatte, jedoch eine hellere als die, welche das aus dem festen Chlorantimon erhaltene Schwefelantimon besaß. Es enthielt, auf 1 Atom Antimon 5 Atome Schwefel, und mit trockenem Wasserstoffgas behandelt, verwandelte es sich in metallisches Antimon, während Schwefel sublimirt wurde und sich Schwefelwasserstoffgas entband. Ich bekam 1,980 Gr. metallisches Antimon, und aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, durch salpetersaures Silberoxyd, 11,764 Grm. Hornsilber, die 2,902 Chlor enthalten. Dieses Hornsilber enthielt indessen etwas mehr Schwefelsilber, als das bei der Analyse des festen Chlorantimons erhaltene. Das Resultat der Analyse war also :

|        |         |
|--------|---------|
| 40,56  | Antimon |
| 59,44  | Chlor   |
|        |         |
| 100,00 |         |

Dieses weicht zwar etwas von dem berechneten Resultate ab; allein der Unterschied rührt nur von dem dem Hornsilber beigemengten Schwefelsilber her.

Leitet man trocknes Chlorgas über erhitztes Schwefelantimon mit 3 Atomen Schwefel (gewöhnli-

ches Graupiesglanz), so erzeugt sich nicht das flüssige Chlorantimon, sondern es bildet sich das feste Chlorantimon und Chlorschwefel, welche beide abdestillirt werden. Erhitzt man das Destillat in einem Glase mit enger Mündung bei ganz gelinder Wärme, so kann man den flüchtigern Chlorschwefel vollständig verjagen\*, während festes Chlorantimon zurückbleibt, welches alle ihm zukommenden Eigenschaften besitzt. Es zerfließt an der Luft zu einer milchigen Flüssigkeit, der durch Vermischung mit Wasser entstandene Niederschlag verflüchtigt sich vollständig wie Antimonoxyd, und löst man es in Wasser auf, das Weinsäure enthält, so erhält man mittelst Hindurchströmen von Schwefelwasserstoffgas, ein Schwefelantimon mit 3 Atomen Schwefel.

Dieses Destillat erzeugt sich auch bei der Analyse der Fahlerze durch Chlor. Man erhält hier ebenfalls nur  $SbCl_3$  und  $SbCl_2$ . Sie bilden kein Doppelchloruretum, sondern der flüssige Chlorschwefel schwimmt über dem festen Chlorantimon. Erwärmt man das Ganze bei sehr gelinder Hitze, um das Chlorantimon zu schmelzen, so löst es sich zwar vollständig im Chlorschwefel auf, und bildet mit ihm eine homogene Flüssigkeit, aber beim Erkalten krystallisirt das Chlorantimon aus der Flüssigkeit, wodurch man ziemlich große Krystalle desselben erhalten kann, die man schnell durch Löschpapier trocknen muß, wenn man sie so viel wie möglich vom anhängenden Chlorschwefel befreien will. Ich habe sie auf die oben angeführte Weise analysirt, und dieselbe Zusammensetzung gefunden, nur war der Chlorgehalt noch etwas größer als in der ersten Analyse, weil es unmöglich ist, die Kry-

stalle durchs Trocknen mit Löschpapier ganz vom anhängenden Chlorschwefel zu befreien.

Es ist merkwürdig, daß das flüssige Chlorantimon durch Chlor nur aus regulinischem Antimon, nicht aus Schwefelantimon entsteht \*).

## II. Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Ich habe viele Versuche über die Schwefelungsstufen des Antimons angestellt; und 3 gefunden, die den Oxydationsgraden dieses Metalls entsprechen, nämlich mit 3, 4 und 5 Atomen Schwefel.

Das Schwefelantimon mit 3 Atomen Schwefel kennen wir von sehr verschiedenen Farben. Das Graupiesglanzerz oder das Antimonium crudum in den Apotheken ist bleigrau, obgleich schon der Strich des sehr reinen Graupiesglanzerzes röthlich ist. Seine Zusammensetzung kennen wir durch Ber-

\*) Ich habe den Versuch, Chlor über Schwefelantimon streichen zu lassen, mehrere Male angestellt, und immer dasselbe Resultat erhalten. Da ich zuerst glaubte, es müßte hiebei  $SbCl^5$  entstehen, was ich noch anderer Gründe wegen, die ich in der Folge anführen werde, vermuthen mußte, und doch nur  $SbCl^3$  erhielt, wenn ich in einem Gefäße mit enger Mündung den Chlorschwefel durch sehr gelinde Hitze davontrieb, so vermuthete ich, daß 2 Atome Chlor sich vom Chlorantimon getrennt und sich mit dem Chlorschwefel, mit ihm vielleicht  $SbCl^4$  bildend, verflüchtigt hätten. Um eine solche Chlorverbindung des Schwefels zu finden, ließ ich durch Chlorschwefel, der sorgfältig vom aufgelösten Schwefel durch Destillation gereinigt worden war, Chlorgas streichen. Der Chlorschwefel färbte sich etwas bräuner, aber es fand sonst keine Veränderung Statt, obgleich das Durchströmen des Gases lange fortgesetzt wurde.

zelius; es ist, da es sich ohne Rückstand in Salzsäure auflöst, und dabei nur Schwefelwasserstoffgas entwickelt, dem Antimonoxyde analog, das 3 Atome Sauerstoff enthält.

Der mineralische Kermes hat, wie Berzelius zuerst gezeigt hat, ganz dieselbe Zusammensetzung \*) und eine braunrothe Farbe. — Läßt man durch eine Auflösung, welche Antimonoxyd enthält, Schwefelwasserstoffgas streichen, so erhält man ein Schwefelantimon, das dem Antimonoxyd entspricht, also 3 Atome Schwefel enthält, das aber orangengelb ist, und beinahe die Farbe des Goldschwefels hat. Durchs Trocknen indessen wird es bräunlicher, und in Hinsicht der Farbe dem Kermes immer ähnlicher, je älter es wird, mit dem es auch in der Zusammensetzung völlig gleich ist. Man erhält dieses Schwefelantimon, wenn man z. B. durch die Auflösung des Brechweinsteins, oder durch eine, mit Weinsäure versetzte, Auflösung von Butyrum Antimonii, Schwefelwasserstoffgas streichen läßt.

Die nächste Schwefelungsstufe des Antimons mit 4 Atomen Schwefel bildet sich, wenn man durch eine Auflösung der antimonigen Säure Schwefelwasserstoff-

\*) Ich analysirte Kermes minerale, den ich durch Kochen von Antimonium crudum mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali bereitet, und so lange bei sehr mäßiger Hitze getrocknet hatte, bis er kein hygroskopisches Wasser mehr enthielt, durch Wasserstoffgas. 0,719 Grm. Kermes gaben 0,520 metallisches Antimon. Er bestand also aus

|   |          |
|---|----------|
| 72,32                                     | Antimon  |
| 27,68                                     | Schwefel |
| <hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/> |          |
| 100,00                                    |          |

gas streichen läßt. Sie hat eine orangengelbe Farbe, der des Goldschwefels fast gleich. Es ist jedoch hierbei durchaus nothwendig, daß zu der Flüssigkeit *keine* Weinstensäure, sondern nur Salzsäure gesetzt wird, um die Auflösung mit vielem Wasser verdünnen zu können \*). Man erhält eine Auflösung der antimongigten Säure am Besten, wenn man Antimon in Königswasser auflöst, die Auflösung zur Trockne verdunstet, die entstandene Antimonensäure stark glüht, um sie in antimongigte Säure zu verwandeln; diese schmilzt man dann mit kauftischem Kali und behandelt die geschmolzene Masse mit Salzsäure und Wasser, bis man eine klare Flüssigkeit erhalten hat. Eine solche Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, gab ein Schwefelantimon, das nach sorgfältigem Trocknen, durch Wasserstoffgas analysirt wurde und von dem ich aus 1,973 Grm. bei einem Versuche, 1,305 Grm. metallisches Antimon, aus 1,468 Grm. bei einem zweiten, 0,977 Grm. Antimon erhielt. Nach dem ersten Versuche ist also dieses Schwefelantimon zusammengesetzt aus:

|        |          |
|--------|----------|
| 66,14  | Antimon  |
| 33,86  | Schwefel |
| 100,00 |          |

und nach dem zweiten aus

|        |          |
|--------|----------|
| 66,55  | Antimon  |
| 33,45  | Schwefel |
| 100,00 |          |

\*) Man erhält ganz andere, sehr merkwürdige Resultate, wenn zu der Auflösung der antimongigten Säure Weinstensäure gemischt wird. Diese sollen der Gegenstand einer besondern Abhandlung seyn.

Die berechnete Zusammenfetzung ist:

|        |          |
|--------|----------|
| 36,72  | Antimon  |
| 33,28  | Schwefel |
| 100,00 |          |

Das Schwefelantimon mit 5 Atomen Schwefel, das der Antimonfäure entspricht, und der Rechnung nach aus 61,59 Antimon und 38,41 Schwefel besteht, ist der *Goldschwefel* der Pharmaceuten. Seine verschiedenen Bereitungen sind bekannt. Man erhält ihn auch, wenn man durch Auflösungen, die Antimonfäure enthalten, z. B. durch Auflösungen des flüßigen Chlorantimons in Wasser, das Weinsteinfäure enthält, Schwefelwasserstoffgas streichen läßt. Man erhält ein Pulver von orangengelber Farbe, das sich nur wenig durch eine etwas hellere Farbe von dem Niederschlage unterscheidet, der durch Schwefelwasserstoffgas in Auflösungen entsteht, die Antimonoxyd enthalten. Nach dem Trocknen behält er seine Farbe.

Ich habe den Goldschwefel oder dieses Schwefelantimon auf 2 verschiedene Weisen analysirt. Zuerst trocknete ich ihn auf einer Kapelle bei so mäßiger Hitze, daß er nicht zerfetzt werden konnte, so lange, bis er nach mehreren Wägungen nichts am Gewichte verlor. Dann hatte er alles hygroskopische Wasser verloren, von dem sich, so wie von einem Sauerstoffgehalt, den fast alle Chemiker in den verschiedenen Arten des Schwefelantimons, die auf nassem Wege bereitet worden sind, annehmen, bei der Analyse keine Spur zeigte. Die Analyse geschah nun gewöhnlich durch Wasserstoffgas, das über den erhitzten Goldschwefel geleitet wurde. Hiebei wurde Schwe-

felwasserstoffgas, nie Wasser gebildet, es sublimirte sich Schwefel, und metallisches Antimon blieb zurück. Dieses bildet nur dann einen zusammengefloßenen Regulus, wenn man auf diese Weise krySTALLIRTES Graupiesglanzerz oder krySTALLISCHES Antimonium crudum analysirt. Sonst erhält man es in vielen kleinen Kügelchen, die nicht zusammenfließen, oft gemengt mit schwarzen, nicht metallisch glänzenden Körnern, die indessen auch regulinisches Antimon sind; an der Luft mäÙsig erhitzt, erhalten sie augenblicklich metallischen Glanz. Immer fand ich einen Theil des Antimons sublimirt, theils an der obern Fläche der Kugel, theils auch, wenn die Hitze während der Operation sehr stark gewesen war, in der Röhre. Ein außerordentlich geringer Theil des Antimons wurde indess von dem Wasserstoffgas wirklich fortgeführt, das deswegen mit einer Flamme brannte, die einen unmerklichen Antimonrauch austiefs und an der Mündung der Röhre, wo das Gas entzündet wurde, eine höchst geringe Spur von Antimonoxyd absetzte. Ich schreibe dies weniger der Flüchtigkeit des regulinischen Antimons als der des Schwefelantimons zu. Aus diesem Grunde erhielt ich bei den meisten Analysen etwas weniger Antimon, als ich eigentlich erhalten sollte, und mehr Schwefel, da der Verlust für Schwefel genommen wurde. Einige Mal habe ich das Schwefelantimon auf die Weise analysirt, daß ich es durch Königswasser oxydirte, Weinstensäure, zu der Auflösung setzte, den ausgeschiedenen Schwefel absonderte, und die Schwefelsäure durch salzsauren Baryt fällte. Diese Methode ist indessen umständlicher, als die Analyse durch Wasserstoffgas.

Den Goldschwefel durch Schmelzen in einer kleinen Retorte in die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons zu verwandeln, und aus dem Gewichte des letztern die Zusammenfetzung des erstern zu berechnen, giebt kein genaues Resultat, theils weil das Schwefelantimon mit 3 Atomen Schwefel nicht ganz feuerbeständig ist, theils auch weil sich durch die atmosphärische Luft in der Retorte Antimonoxyd erzeugt, das mit dem sublimirten Schwefel im Halfe der Retorte einen Crocus Antimonii bildet.

Ich führe nicht die Resultate der vielen Analysen über dieses Schwefelantimon im Maximum vom Schwefel an, weil sie zu wenig von der berechneten Zusammenfetzung desselben abweichen.

### III. Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyd.

Man nennt bekanntlich diese Verbindungen in den Apotheken *Crocus Antimonii* und *Vitrum Antimonii*, in welchen das Schwefelantimon mit dem Antimonoxyd in vielen Verhältnissen verbunden seyn kann. Man hat auch *Kermes minerale* manchmal für eine solche Verbindung gehalten; Berzelius hat indessen gezeigt, daß dieses in seiner Zusammenfetzung sich nicht von dem Schwefelantimon mit 3 Atomen Schwefel unterscheidet, und die Analyse des Kermes, die ich oben angeführt habe, bestätigt dies.

Es giebt indessen eine Verbindung des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyde in einem bestimmten Verhältniß, und dies ist das *Rothspießglanzerz*. Das Resultat meiner Analyse weicht sehr von der ab,

das Klaproth gefunden hat \*), der sich die ganze Menge des Antimons zugleich oxydirt und geschwefelt dachte, indessen nur den Gehalt des Antimons bestimmte, den Gehalt des Sauerstoffs nach Thénards Analyse des kastanienbraunen Antimonoxyds (das bekanntlich kein reines Oxyd ist) berechnete, und das was nun noch am Gewichte des Ganzen fehlte für Schwefel nahm.

Ich analysirte das Rothspiesglanzerz, das ich durch die Güte des Hrn. Prof. Weiss erhielt, auf ähnliche Weise, wie die verschiedenen Arten des Schwefelantimons, durch Wasserstoffgas. Ich verband nur mit der Kugel, die das Erz enthielt, eine kleine gewogene Röhre mit salzsaurem Kalke. In einem Versuche erhielt ich aus 0,908 Gr. Rothspiesglanzerz 0,676 Gr. metallisches Antimon und 0,054 Gr. Wasser, oder 74,45 Procent Antimon und 5,29 Sauerstoff, in einem andern aus 0,978 Gr. 0,740 Gr. Antimon und nur 0,047 Gr. Wasser, oder 75,66 Antimon und 4,27 Sauerstoff. — 0,348 Gr. des Erzes wurden durch Königswasser vollständig oxydirt, die Auflösung mit Weinsteinläure versetzt und mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen. Ich erhielt 0,517 Gr. schwefelsauren Baryt, die 20,49 Procent Schwefel entsprechen.

\*) Beitr. III p. 182. Klaproth giebt hier als Bestandtheile des Rothspiesglanzerzes an :

|   |            |
|---|------------|
| 67,8                                      | Antimon    |
| 10,80                                     | Sauerstoff |
| 19,70                                     | Schwefel   |
| <hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/> |            |
| 98,3                                      |            |

Nimmt man aus den beiden ersten Analysen das Mittel des Sauerstoffs oder 4,78 Proc., und rechnet so viel Antimon hinzu, als nöthig ist um Antimonoxyd zu bilden, so reicht die übrigbleibende Menge Antimon gerade hin, wenn man kleine Fehler überfielet, um Schwefelantimon ( $SbS^3$ ) mit dem Schwefel zu bilden. Man wird ferner finden, daß sich die Menge des Antimonoxyds zur Menge des Schwefelantimons verhält, wie ein einfaches Atomengewicht des erstern zu einem doppelten des letztern, so daß das Rothspiesglanzerz zusammengesetzt ist aus 1 Atom Antimonoxyd und aus 2 Atomen Schwefelantimon, oder aus

|                       |   |                 |
|-----------------------|---|-----------------|
| 69,86 Schwefelantimon | { | 19,02 Schwefel  |
|                       | { | 50,84 Antimon   |
| 30,14 Antimonoxyd     | { | 25,41 Antimon   |
|                       | { | 4,73 Sauerstoff |

Die chemische Formel ist also  $Sb + 2SbS^3$ , welche schon früher Berzelius für das Rothspiesglanzerz vermuthet hatte.

Diese Zusammenetzung ist deshalb merkwürdig, weil sie das einzige Beispiel eines krytallifirten und eines in der Natur vorkommenden Oxyfulphureturns ist.