

III. Ueber einige Antimon-Verbindungen; von R. Schneider.

Im Folgenden theile ich die Resultate einiger Versuche mit, die schon vor längerer Zeit von Hrn. Kayser in meinem Laboratorium aufgenommen wurden, die aber erst jetzt von mir zum Abschlufs geführt worden sind. Dieselben beziehen sich hauptsächlich auf das Verhalten des Schwefelantimons und des Antimonoxydes gegen Chlorantimon.

Wird in siedendes Chlorantimon fein pulverisirtes Schwefelantimon eingetragen, so erfolgt Lösung; diese ist, wenn das Chlorantimon ganz frei von Salzsäure war, nicht von Schwefelwasserstoff-Entwicklung begleitet. Zur Lösung von 1 Theil Schwefelantimon sind etwa 14 bis 15 Theile reines Chlorantimon erforderlich. Die Lösung ist lichtbraun gefärbt und erstarrt beim Erkalten unter Knistern und schwacher Temperaturerhöhung zu einer gelben, durch und durch krystallinischen Masse. Gießt man vor dem völligen Erstarren den noch flüssigen Theil ab, so gelingt es bisweilen, vollständig ausgebildete Krystalle blofszulegen. Dieselben gehören dem 2 u. 2 gliedrigen Systeme an: sie sind rhombische Prismen, deren Endflächen durch ein makrodiagonales Doma zugeschärft sind.

Diese Substanz zieht, gleich dem reinen Chlorantimon, mit großer Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt darin anfangs zu einer klaren, später zu einer trüben Flüssigkeit. Durch Zusatz von viel Wasser wird sie unter Abscheidung eines hellgelben Pulvers zersetzt. Bei anhaltendem Erhitzen wird sie zerlegt in sich verflüchtigendes Chlorantimon und zurückbleibendes schwarzes Schwefelantimon.

Behufs der Analyse wurde die Substanz mit mäfsig concentrirter Sodalösung digerirt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten (während dessen sich etwas Kermes abschied) mit Essigsäure schwach angesäuert, zur Entfernung kleiner Men-

gen aufgelösten Antimons mit wenig Schwefelwasserstoff-Wasser versetzt und filtrirt. Aus dem Filtrat wurde, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaures Eisenoxyd, das Chlor auf gewöhnliche Weise gefällt. Der Rückstand auf dem Filtrum, der sämtliches Antimon enthielt, wurde durch Salzsäure zersetzt und die mit Weinsäure versetzte, verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. In dem erhaltenen Schwefelantimon wurde der Gehalt an Antimon durch Reduction im Wasserstoffstrome bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt und aus der mit Weinsäure versetzten verdünnten Lösung die Schwefelsäure durch Barytlösung gefällt.

In einigen Analysen wurde der Chlorgehalt durch titrirte Silberlösung und chromsaures Kali bestimmt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1. Hr. Kayser fand 54,20 Proc. Antimon, 43,88 Proc. Chlor (Mittel aus 3 Bestimmungen) und 1,92 Proc. Schwefel (Mittel aus 4 Bestimmungen).

2. 0,893 Grm. einer anderen Darstellung gaben 1,597 Grm. Chlorsilber = 0,395 Grm. = 44,23 Proc. Chlor.

3. 1,517 Grm. gaben 0,818 Grm. = 53,92 Proc. Antimon.

4. 2,289 Grm. (einer besonderen Darstellung) gaben 0,291 Grm. BaO, SO_3 = 0,0399 Grm. = 1,74 Proc. Schwefel.

Mittel aus den Analys.

von Kayser.

	I.	II.	III.	IV.	Gesammt. Mittel.
Sb	54,20		53,92		54,06
Cl	43,88	44,23			44,06
S	1,92			1,74	1,83
					<hr/> 99,95

Das relative Verhältniß der Aequivalente ist hiernach fast genau = 1 (S) : 4 (Sb) : 11 (Cl).

Es ließe sich demnach die Zusammensetzung der fraglichen Substanz ausdrücken durch die Formel: $11 \text{ Sb Cl}_3 \cdot \text{Sb S}_3$. Diese ist indess wenig wahrscheinlich. Ich gebe

der folgenden den Vorzug, weil sie einfacher ist und weil sie in zahlreichen Analogien Stützpunkte findet. Diese ist: Sb S Cl_2 , 3 Sb Cl_3 . Ihr entsprechen folgende Zahlen:

		gefunden.
4 Sb = 481,2	54,1 Proc. Antimon	54,06 Proc.
11 Cl = 390,5	44,1 " Chlor	44,06 "
1 S = 16	1,8 " Schwefel	1,83 "
887,7	100	99,95

Die fragliche Substanz könnte bezeichnet werden als:

Antimonsulfochlorid - Antimonchlorid.

Da reines, wasserfreies Antimonchlorid sich in absolutem Alkohol ohne Trübung auflöst, so lag die Vermuthung nahe, daß der vorigen Verbindung durch Behandeln mit absolutem Alkohol das Chlorantimon entzogen und ein Körper von der Zusammensetzung Sb S Cl_2 isolirt werden könne. Diese Vermuthung hat sich nun zwar nicht bestätigt gefunden, es hat sich aber doch gezeigt, daß bei der Behandlung des obigen Präparates mit einem Ueberschuß von absolutem Alkohol eine andere Verbindung von Antimon, Chlor und Schwefel in einfachen Verhältnissen erhalten wird, die zu jener in einer bemerkenswerthen Beziehung steht.

Trägt man Antimonsulfochlorid - Antimonchlorid in einen Ueberschuß von absolutem Alkohol ein, so entsteht ein röthlich gelber amorpher Niederschlag, der nach dem vollständigen Auswaschen mit absolutem Alkohol (bei Luftabschluß) nach der Formel Sb Cl S_2 , 3 Sb S_3 zusammengesetzt ist. Der Alkohol nimmt dabei eine große Menge von Chlorantimon auf, außerdem aber auch etwas Schwefelantimon (vielleicht eine Verbindung von diesem mit jenem in bestimmten Verhältnissen), denn Zusatz von viel Wasser scheidet daraus einen *lichtgelben* Niederschlag ab, in dem nachweislich Schwefel enthalten ist.

Es ist durchaus nothwendig, sich bei der Darstellung dieses Präparats des *absoluten* Alkohols zu bedienen und das Auswaschen damit in verschlossenen Gefäßen durch Decantiren auszuführen. Enthält der Alkohol Wasser oder

hat er Gelegenheit, solches aus der Luft anzuziehen, so geht basisches Chlorantimon mit in den Niederschlag ein und die Zusammensetzung desselben ist großen Schwankungen unterworfen.

Die nach diesem Verfahren erhaltene Substanz stellt nach dem Trocknen ein stark abfärbendes, röthlich gelbes Pulver dar, etwa von der Farbe des Quecksilberoxydes. Es ist durchaus amorph und erscheint unter dem Mikroskop vollkommen homogen. In Berührung mit verdünnter Salzsäure wird es in einigen Tagen so zersetzt, daß schwarzes krystallinisches Schwefelantimon sich ausscheidet, während Chlorantimon in Lösung tritt. Weit schneller erfolgt diese Veränderung beim Erwärmen. Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt und löst die Substanz vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen unter Luftabschluß zersetzt sie sich in sich verflüchtiges Chlorantimon und zurückbleibendes schwarzes Schwefelantimon.

Die Analyse dieser Substanz ist ebenso ausgeführt worden wie die der vorigen Verbindung. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende:

1. 1,0015 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,208 Grm Chlorsilber = 0,0515 Grm. = 5,14 Proc. Cl und 0,694 Grm. = 69,29 Proc. Antimon

2. 0,421 Grm. gaben 0,0255 Grm. Schwefel und 0,586 Grm. BaO, SO₃ = 0,0805 Grm. Schwefel; also zusammen 0,106 Grm. = 25,18 Proc. Schwefel.

3. 0,2705 Grm. gaben 0,060 Grm. Ag Cl = 0,01484 Grm. = 5,49 Proc. Chlor.

4. 1,052 Grm. (einer anderen Darstellung, gleichfalls bei 100° getrocknet) gaben 0,231 Grm. Ag Cl = 0,057 Grm. = 5,41 Proc. Chlor.

In übersichtlicher Zusammenstellung also:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Sb	69,29				69,29 Proc.
S		25,18			25,18 "
Cl	5,14		5,49	5,41	5,34 "

Diese Zahlenverhältnisse finden ihren einfachsten Aus-

druck in der Formel: Sb Cl S_2 , 3Sb S_3 . Dieser entsprechen folgende Werthe:

			Gefunden.
4 Sb = 481,2	69,41 Proc. Antimon		69,29
11 S = 176	25,53 " Schwefel		25,18
1 Cl = 35,5	5,16 " Chlor		5,34
692,7	100,00		99,81

Die Constitution dieser Verbindung ist also der der vorigen analog, nur dafs der Schwefel durch Chlor und das Chlor durch Schwefel vertreten ist. Sie kann bezeichnet werden als

Antimonchlorosulfuret - Antimonsulfuret.

Körper von ähnlicher Zusammensetzung scheinen vorübergehend gebildet zu werden bei der partiellen Fällung saurer Auflösungen von Antimonchlorid durch Schwefelwasserstoff. Duflös ¹⁾ erhielt auf diese Weise einen solchen mit 5,212 Proc. Chlor und gab ihm die Formel Sb Cl_3 , 10Sb S_3 . Es möchte indess sehr schwierig seyn, auf diesem Wege Verbindungen von constanter Zusammensetzung darzustellen.

Gleich dem Schwefelantimon löst sich Antimonoxyd in siedendem Chlorantimon auf, etwa 1 Theil von jenem in 15 Theilen von diesem. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer perlgrauen, vollkommen krystallinischen Masse. Diese scheint nach der Formel Sb O Cl_2 , 3Sb Cl_3 zusammengesetzt zu seyn. Es gaben nämlich bei der Analyse 1,706 Grm. derselben 3,032 Grm. Chlorsilber = 0,750 Grm. = 43,96 Proc. Chlor und 0,934 Grm. = 54,75 Proc. Antimon.

Der Formel Sb O Cl_2 , 3Sb Cl_3 entsprechen folgende Zahlen:

			Gefunden.
4 Sb = 481,2	54,71 Proc. Antimon		54,75 Proc.
11 Cl = 390,5	44,41 " Chlor		43,96 "
1 O = 8	0,88 " Sauerstoff		
878,7	100,00.		

1) Schweigg. Journ. Bd. 67, S. 269.

Die Verbindung ist also der Eingangs beschriebenen schwefelhaltigen analog zusammengesetzt und könnte bezeichnet werden als:

Antimonoxychlorid-Antimonchlorid.

Gegen absoluten Alkohol verhält sie sich indess jener nicht entsprechend: sie wird dadurch zersetzt unter Abscheidung eines weissen gelatinösen Niederschlages, der nach dem vollständigen Auswaschen (mit Alkohol) und Trocknen ein grauweisses amorphes Pulver darstellt, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $\text{Sb Cl}_2 \text{ O}, 3 \text{ Sb O}_3$ ausdrücken läßt. Diese Substanz ist also identisch mit dem sogenannten Algarothpulver, dem man gewöhnlich die Formel $\text{Sb Cl}_3, 5 \text{ Sb O}_3$ giebt.

1,207 Grm. derselben gaben bei der Analyse:

0,568 Grm. Chlorsilber = 0,140 Grm. = 11,59 Proc. Chlor und 0,919 Grm. = 76,14 Proc. Antimon.

Der Formel $\text{Sb Cl}_2 \text{ O}, 3 \text{ Sb O}_3$ entsprechen folgende Zahlen:

		Gefunden.
4Sb = 481,2	76,11 Proc. Antimon	76,14 Proc.
10O = 80	12,65 " Sauerstoff	
2Cl = 71	11,24 " Chlor	11,59 "
<u>632,2.</u>	<u>100.</u>	

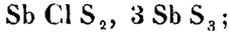
Man könnte demnach diese Substanz *Antimonoxychlorid-Antimonoxyd* nennen.

Die Zusammensetzung der hier beschriebenen Verbindungen hat auf den ersten Blick etwas Ungewöhnliches; indess fehlt es nicht an Analogien für dieselben.

Kürzlich hat William Wallace ¹⁾ Substanzen dargestellt, die von ihm als chlorarsenige, jodarsenige und bromarsenige Säure bezeichnet worden sind. Die jodarsenige Säure konnte im isolirten Zustande nicht dargestellt werden; dagegen wurde beim langsamen Erkalten einer wässerigen

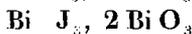
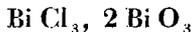
1) *Phil. Mag. T. 16, p. 358 u. T. 17, p. 122.*

Lösung von Jodarsen eine Verbindung erhalten, die nach der Formel As J O_3 , 3AsO_3 zusammengesetzt war. Läßt man in dieser Formel As, J und O durch entsprechende Mengen von Sb, Cl und S vertreten, so erhält man die Formel:



Dies ist die Formel der oben als Antimouchlorosulfuret - Antimonsulfuret bezeichneten Verbindung. Das erste Glied dieser Verbindung (Sb Cl S_2) ist bis jetzt nicht für sich erhalten worden; an der Existenz desselben kann indefs um so weniger gezweifelt werden, als die Zusammensetzung zahlreicher bekannter Verbindungen in einer ähnlichen Formel ihren einfachsten Ausdruck findet. Ich rechne dazu, aufser der chlor- und bromarsenigen Säure (As Cl O_2 und As Br O_2) von Wallace, eine große Zahl jener Substanzen, die Berzelius als basische oder schwefelbasische Chloride (res. Jodide) bezeichnet hat.

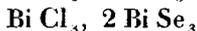
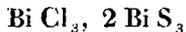
Die bisher gebräuchlichen Formeln für das basische Chlor- und Jod-Wismuth:



lassen sich vereinfacht auch so schreiben:



Die vor einigen Jahren von mir ¹⁾ als schwefel- und selenbasisches Chlorwismuth beschriebenen Verbindungen:



können in entsprechender Weise vereinfacht werden:



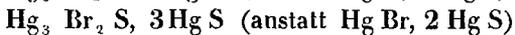
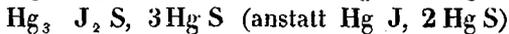
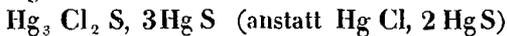
Diese vereinfachten Formeln geben über das chemische Verhalten der betreffenden Substanzen weit bessere Auskunft als die älteren. Sie lassen es z. B. nicht unerklärt, weshalb jene Körper durch kaltes Wasser gar nicht verändert werden, was doch, wenn Bi Cl_3 als solches darin enthalten wäre, wahrscheinlich der Fall seyn würde; sie

1) Pogg. Ann. Bd. 93, S. 464 u. Bd. 94, S. 628,

lassen die einen als Wismuthoxyd, die anderen als Schwefelwismuth erscheinen, in dem ein Theil des Sauerstoffs resp. Schwefels durch Chlor oder Jod vertreten ist, ohne dafs dadurch im allgemeinen Character etwas geändert worden wäre. In der That ist das sogenannte schwefelbaisische Chlorwismuth (nicht minder die entsprechende Selen-Verbindung) in seinen äufseren Eigenschaften und seinem ganzen Verhalten dem Schwefelwismuth sehr ähnlich, während es mit dem Chlorwismuth auch nicht entfernt verglichen werden kann. Die Formeln Bi Cl S_2 und Bi Cl Se_2 werden hiernach gerechtfertigt erscheinen.

Schreibt man die Formel des sogenannten Algotrophpulvers $\text{Sb Cl}_2 \text{ O}$, 3 Sb O_3 , wie es oben geschehen ist, so trägt man damit, meiner Ansicht nach, dem Character dieser Substanz weit mehr Rechnung als durch die bisherige Formel: Sb Cl_3 , 5 Sb O_3 , die sich mit dem Verhalten der Substanz, durch kaltes Wasser nicht verändert zu werden, wenig in Einklang befindet.

Ich bin aus ähnlichen Gründen geneigt, den Verbindungen, die, wie H. Rose¹⁾ gezeigt hat, bei der partiellen Fällung von Quecksilberchlorid (Jodid-Bromid) durch Schwefelwasserstoff, oder wie ich²⁾ später beobachtet habe, auch beim Auflösen von Schwefelquecksilber in schmelzendem Quecksilberchlorid (Jodid-Bromid) erhalten werden, anstatt des bisher bräuchlichen den folgenden formularischen Ausdruck zu geben:



Bekanntlich wird der ersten dieser Verbindungen durch kochendes Wasser, ja selbst durch kochende Salz- und Salpetersäure kein Quecksilberchlorid entzogen; diefs möchte demnach schwerlich als solches darin enthalten seyn. Durch Königswasser dagegen wird die Verbindung zersetzt und sie schließt sich in diesem Verhalten dem Schwefelqueck-

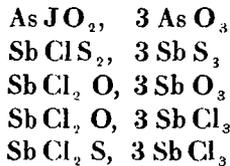
1) Pogg. Ann. Bd. 13, S. 59.

2) Pogg. Ann. 1855 Maiheft.

silber eng an. Als solches, in dem ein Theil des Schwefels durch Chlor vertreten ist, erscheint die Verbindung in der von mir vorgeschlagenen Formel. Es ist beachtenswerth, das das erste Glied dieser Formel ($\text{Hg}_3 \text{Cl}_2 \text{S}$) dem ersten Gliede der Formel des Algarothpulvers ($\text{Sb Cl}_2 \text{O}$) analog ist. Der O dieser letzteren ist durch die aequivalente Menge S und das dreiatomige Radical Sb durch 3 Aequivalente des einatomigen Radicals Hg vertreten.

Der Formel des Algarothpulvers ($\text{Sb Cl}_2 \text{O}$, 3Sb O_3) schließen sich als analoge Verbindungen an das Antimonsulfchlorid-Antimonchlorid ($\text{Sb Cl}_2 \text{S}$, 3Sb Cl_3) und das Antimonoxychlorid-Antimonchlorid ($\text{Sb Cl}_2 \text{O}$, 3Sb Cl_3).

Wollte man sich der Anschauungsform eines mechanischen Typus (im älteren Sinne des Worts) bedienen, so könnte man von bekannten Verbindungen folgende auf einen solchen beziehen:



Ich zweifle nicht, das zahlreiche Substanzen erhalten werden können, die sich dieser Reihe anschließen.

Berlin, im Juli 1859.