wasserstoffgas in einer weifsglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Sie bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, loses Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen läfst. Sie enthält 25 pC. Schwefel. Die höhere Schwefelungsstufe kann nur auf nassem Wege erhalten werden, wenn man Wolframsäure in Hydrothionkali auflöst und es dann mit einer Säure ausfällt. Diese Verbindung ist schmutzig-hellgelb und ein Wenig in Wasser auflöslich, welches davon eine gelbe Farbe erhält. Versetzt man die Flüssigkeit, woraus diese Verbindung niedergeschlagen wird, noch ehe sie völlig ausgefällt ist, mit Hydrothionammoniak, so erhält sie eine indigblaue Farbe, ohne niedergeschlagen zu werden. Nach der Abdampfung nimmt sie wieder eine gelbe Farbe an und setzt Schwefelwolfram ab. Dieses wird beim Trocknen dunkler von Farbe, giebt beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen erst ein wenig Wasser und darauf seinen Ueberschufs von Schwefel ab, und läfst Schwefelwolfram in Minimum zurück. — Das Wolfram kann auch mit dem Phosphor verbunden werden, aber die Verbindung ist noch nicht untersucht. Das Verhalten des Wolframs zum Kohlenstoff ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das vorher erwähnte Metall von Kohle so bedeutend verunreinigt, dafs ein zu einem Korn zusammengeflossenes reines Wolfram den Chemikern noch unbekannt ist. Mit anderen Metallen läfst es sich zusammenschmelzen, und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

6. Antimon. *(Stibium. Antimonium.)*

Antimon kömmt beinahe in allen Ländern vor. Man trifft es dann und wann im gediegenen Zustande, bisweilen oxydirt, und am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind sehr lange bekannt gewesen, obgleich Basilius Valentinus der erste ist, der einer Reduction zum Metall erwähnt hat. Es hat bei den Al-

chimisten so viele Aufmerksamkeit gewonnen, dafs gewifs kein Metall, nicht einmal das Quecksilber und das Eisen, nach so vielen verschiedenen Methoden behandelt worden ist. Dessen ungeachtet sind jedoch unsere Kenntnisse, die wir von diesem Metall haben, noch nicht vollständig.

Man erhält Antimon am leichtesten metallisch nach folgendem Verfahren: 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. roher Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Th. Salpeter, werden feingerieben und sehr genau gemischt; die Masse wird dann nur in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel hineingeworfen, und nach beendigter Verpuffung läfst man es noch im Feuer, bis dafs es vollständig geschmolzen ist. Je schneller dieses geschieht, je weniger Antimon geht verloren. Man kann nachher die geschmolzene Masse ausgiefsen, wobei das Salz auf einer steinernen Platte ausgeschlagen, und das geschmolzene Metall, welches am Boden des Tiegels liegt, in eine kegelförmige Form von Metall, die man Giefspuckel zu nennen pflegt, gegossen wird. Wenn man diese Operation mit kleinen Quantitäten macht, so ist es am besten, alles im Tiegel kalt werden zu lassen, wonach dieser zerschlagen und der Metallklumpen wieder herausgenommen wird. Der Kohlenstoff in der Weinsteinsäure und der Schwefel im Antimon werden bei dieser Reduction auf Kosten des Salpeters oxydirt, wobei das metallische Antimon abgeschieden wird und als schwerer in der geschmolzenen Salzmasse zu Boden sinkt. Den Weinstein setzt man zu dieser Mischung, theils um durch das zurückgelassene Alkali das Salz schmelzbar zu machen, und theils um durch seinen Kohlenstoff einen Theil des Antimons, welches auf Kosten des Salpeters oxydirt wird, zu reduciren. Die bei dieser Gelegenheit gebildete Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Portion Schwefelantimon aufgelöst ist. — Man hat noch eine andere Methode, um das Antimon aus Schwefelantimon zu erhalten. Man erhitzt einen Tiegel bis zum vollen Weifsglühen und wirft eine bestimmte Quantität kleiner Nägel hinein. Wenn

auch diese weifsglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und bringt die Masse zum Schmelzen. Der Schwefel verbindet sich dann mit dem Eisen, und das Antimon wird metallisch abgeschieden. Das erhaltene Metall ist eisenhaltig und wird in der Pharmacie *Regulus antimonii martialis* genannt. Aber auch das auf erstgenannte Art erhaltene Metall ist nicht rein; es enthält Eisen, Schwefel und zuweilen eine Spur von Arsenik. Um es völlig rein zu erhalten, wird es zum feinen Pulver gestofsen und mit der Hälfte seines Gewichts, oder, wenn es sehr unrein ist, mit gleichen Theilen Antimonoxyd gemischt und damit in einem Tiegel geschmolzen. Die fremden Einmischungen, welche zum Sauerstoff gröfsere Verwandtschaft als das Antimon haben, oxydiren sich auf Kosten des Oxyds, und der gesammelte Regulus ist dann rein.

In seinem reinen Zustande hat das Antimon eine silberweifse Farbe (die bei dem im Handel vorkommenden mehr zinnweifs ist), vielen Glanz und eine strahlige, blätterige Textur. Das auf die so eben genannte Art gereinigte Metall ist feinblätterig oder körnig im Bruch, wogegen das im Handel vorkommende, weniger reine, oft so sehr blätterig ist, dafs die Blätter beinahe Durchgänge sind. Man erhält es leicht krystallisirt, wenn man es langsam erkalten läfst, und, wenn die Oberfläche erstarrt ist, den noch in der Mitte flüssigen Theil abgiefst. Die primitive Form der Krystalle ist, nach Haüy, die octaëdrische. Hat man Antimon, um es erkalten zu lassen, in ein kegelförmiges Gefäfs gegossen, so ist es sternförmig krystallisirt, mit Strahlen, die von der Achse ausgehen. Es ist spröde und leicht zum Pulver zu reiben. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,702 bis 6,86. In der Luft wird es nicht verändert. Im Weifsglühen läfst es sich überdestilliren, und man giebt die zu seiner Schmelzung erforderliche Temperatur zu + 425 an.

Erhitzt man Antimon in der Luft, so kommt es ins Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt unter Ausstofsen eines weifsen Rauchs, der sich auf den

kälteren Körpern, wovon es umgeben ist, condensirt und öfters in weifsen glänzenden Krystallen anschiefst, die vorher *Flores antimonii argentei* oder *Nix antimonii* genannt wurden. Läfst man Wasserdämpfe über glühendes Antimon streichen, so wird es mit Explosion oxydirt und in Oxyd verwandelt. Erhitzt man ein kleines Stück Antimon auf Kohle vor dem Löthrohr, bis das Metall ins Kochen gerathen ist, und läfst es dann auf den Fufsboden niederfallen, so entsteht aus der in Strahlen zerspringenden Metallkugel ein leuchtender Stern. Diese Eigenschaft theilt übrigens das Antimon mit anderen leichtflüssigen und leichtentzündlichen Metallen, z. B. mit dem Wismuth und besonders mit dem Zinn. Läfst man die völlig weifsglühende Kugel auf der Kohle liegen, so verbrennt sie mit Lebhaftigkeit. Es setzen sich blätterige Krystalle auf die Kohle herum und bilden ein Netzwerk von Krystallen rund ums Korn, welches man durch die Zwischenräume der Krystalle noch brennen und glühen sieht.

Das Antimon hat ein Oxyd, welches eine Salzbase ist, und zwei Säuren. Wenn man bei der Entladung der elektrischen Säule durch Wasser, das Antimon als positiven Leiter anwendet, werden von der Oberfläche des Metalls graue Flocken abgeschieden, deren Menge sich langsam vermehrt. Es scheint, als wären diese ein Suboxyd. Uebergiefst man sie mit Salzsäure, so verändert sich ihre Form und ihr Volumen; sie werden zu Antimon reducirt, und die Salzsäure hält Antimonoxyd aufgelöst.

Man erhält das Oxyd, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst und das dabei erhaltene basische Oxydulsalz mehreremal nach einander mit Wasser digerirt wird, bis das Wasser nicht auf Lackmuspapier als Säure reagirt. Es bildet dann ein weifses Pulver, welches ein etwas unreines Ansehen hat. Man erhält es auch, wenn man salzsaures Antimonoxyd im Kochen mit überschüssigem kohlensauren Kali zersetzt, wobei die Kohlensäure, welche sich nicht mit dem Oxyde verbindet, als Gas entweicht. Das auf diese Art bereitete Antimonoxyd enthält

kein chemisch gebundenes Wasser, aber es ist etwas in Wasser auflöslich. Bei einer höheren Temperatur nimmt es eine gelbe Farbe an, und wenn es im lockeren Zustande in einem offenen Gefäfse an einer Kante schnell erhitzt wird, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zum weifsen Oxyd. Geglüht schmilzt es und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die veraltet ein perlgraues Anselm hat und krystallisirt ist. Es macht die Base der Antimonsalze aus. Es ist dieses Oxyd, welches die glänzenden Krystallnadeln bildet, die sich um brennendes Antimon sublimiren. Man unterscheidet es von den anderen beiden Oxyden des Antimons, sowohl durch die Leichtigkeit, womit es auf der Kohle zum Metall reducirt wird, als durch seine Leichtflüssigkeit und durch seine Flüchtigkeit; denn in verschlossenen Gefäfsen, wo es sich nicht höher oxydiren kann, kann es bei einer hinreichenden Hitze ohne Rückstand sublimirt werden. Es kommt im Mineralreich vor und zwar gewöhnlich krystallisirt.

Das Antimonoxyd verhält sich zu den Alkalien wie eine schwache Säure. Uebergiefst man so eben aus salzsaurem Antimon mit Wasser gefälltes Antimonoxyd mit kaustischem Kali, so wird ein Theil des Oxyds aufgelöst, aber der gröfsere Theil verliert in wenigen Augenblicken seine voluminöse Beschaffenheit und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, in Wasser schwerauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Kali ist. Dieselben Erscheinungen finden auch mit Natron und Ammoniak statt. — Das Antimonoxyd enthält 15,68 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität, als Säure, ist $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffgehalts, oder 5,227.

Dieses Oxyd macht ein Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate aus. Man erhält es dazu hinreichend rein, wenn Schwefelantimon geröstet wird, bis dafs aller Schwefel verbrannt ist, worauf der Rückstand mit $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Schwefelantimon genau gemischt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt wird. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen und pulverisirt. Sie mufs im Bruch krystallinisch, aber nicht

glasig sein; im letzteren Fall enthält es sonst Schwefelantimon. Die Erklärung dieser Operation ist, dafs Antimon durch die Röstung zur antimonichten Säure reducirt wird, die durch Umschmelzung mit Schwefelantimon sich zum Oxyd reducirt.

Antimonichte Säure erhält man, wenn Antimon auf Kosten von Salpetersäure oxydirt, und die Masse zur Trockne abgedampft und geglüht wird. Man erhält sie auch durch Röstung von Schwefelantimon. Sie ist schneeweifs von Farbe, aber sie nimmt erhitzt eine gelbe Farbe an. Sie ist unschmelzbar und feuerbeständig. Sie läfst sich weit langsamer, als das Antimonoxyd reduciren; und vor dem Löthrohr auf Kohle verfliegt sie in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, weil das Metall verdampft, so wie es reducirt wird. Schmilzt man sie auf Kohle mit Alkali, so kann man Metallkugeln bei der Reduction darstellen. In einem Tiegel mit kaustischem oder kohlensaurem Kali geschmolzen, verbindet sie sich damit, und wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst und eine Säure zugesetzt wird, so schlägt sie sich mit weifser Farbe nieder. Dieser Niederschlag ist wasserhaltige antimonichte Säure. Sie röthet das Lackmuspapier, giebt 5,26 pC. reines Wasser, wenn sie erhitzt wird, und verliert die Eigenschaft, als Säure zu reagiren. Die wasserhaltige antimonichte Säure wird von der Salzsäure aufgelöst, aber sie setzt sich sogleich, oder nach einer Weile wieder ab, wenn die Auflösung verdünnt wird. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in geringer Menge aufgenommen. Die antimonichte Säure enthält 19,87 pC. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{4}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. i. 4,97. Das Antimon ist darin mit $1\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff wie im Oxyd verbunden. Mischt man sie genau mit metallischem Antimon, und erhitzt die Mischung in einem verschlossenen Gefäfse, so wird sie zum Oxyd reducirt, schmilzt und nimmt noch $\frac{1}{4}$ so viel Antimon auf, als sie vorher enthielt.

Antimonichtsaure Salze werden auf folgende Art erhalten: Man schmilzt antimonichte Säure mit

überschüssigem kaustischen oder kohlensauren Kali oder Natron, übergiefst die erhaltene Masse mit Wasser, wäscht das Unaufgelöste einige Mal mit kaltem Wasser aus, und kocht sie dann mit Wasser. Beinahe alle metallische Säuren, die in Wasser schwerauflöslich sind, so wie die Antimonsäure, die Wolframsäure, die Tantalsäure, haben die Eigenschaft, dafs ihre Verbindungen mit Alkali sich in einer Flüssigkeit, die überschüssiges Alkali enthält, beinahe gar nicht auflösen lassen, und dieses kann also durch Wasser davon ausgezogen werden. Der Rückstand giebt nachher dem Wasser, worin er gekocht wird, ein neutrales Salz ab, welches, durch doppelte Zersetzung mit den Basen anderer Salze, die Verbindung der angewandten Säure mit diesen Basen darstellt. Antimonichtsaures Kali kann durch Abdampfung nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern trocknet zur gelblichen Salzmasse ein, die in Wasser wiederaufgelöst wird, und zugleich alkalisch und metallisch schmeckt. Säuren, sogar Kohlensäure, schlagen daraus saures antimonichtsaures Kali nieder, welches von der überschüssigen Säure zersetzt wird. Antimonichtsaures Natron ist in Wasser leicht auflöslich, aber man hat es nicht weiter untersucht. Antimonichtsaures Ammoniak wird durch die Einwirkung der Luft leicht zersetzt, die Base verfliegt, und man erhält ein weifses Pulver, welches saures antimonichtsaures Ammoniak ist. Antimonichtsaurer Baryt ist in Wasser schwerauflich. Man erhält ihn in Nadeln krystallisirt, wenn eine verdünnte, kochendheifse Auflösung von antimonichtsaurem Kali, in sehr geringen Mengen, z. B. so wie sie durch ein Filtrum tröpfelt, zu einer ebenfalls kochendheifsen und nicht concentrirten Auflösung von salzsaurem Baryt hinzugesetzt wird; er setzt sich dann gewöhnlich auf der Röhre des Trichters in silberglänzenden, platten Nadeln an, und wird an der Luft nicht verändert. Säuren ziehen die Base aus und lassen die antimonichte Säure unaufgelöst. Die Verbindungen dieser Säuren mit den übrigen alkalischen und eigentlichen Erden, sind bisher

nicht weiter untersucht, als dafs sie durch doppelte Zersetzung in der Form von weifsen, unauflöslichen Niederschlägen erhalten werden.

Die Antimonsäure wird erhalten, wenn Antimon in einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung zur Trockne abgedampft wird, worauf man concentrirte Salpetersäure zusetzt und die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange erhitzt, bis dafs alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blafsgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie ist in Wasser unauflöslich, hat keinen Geschmack und zersetzt die kohlensauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich mit ihrem Alkali und treibt die Kohlensäure aus, wenn sie zusammen erhitzt werden. Ueberschüssig zugesetzte Säuren schlagen aus der Verbindung ein weifses Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonsäure ist, die das Lackmuspapier röthet und auf dem nassen Wege, sowohl von der Salzsäure als von den ätzenden Alkalien, aufgelöst wird. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn eine Auflösung von Antimon in Königswasser mit Wasser niedergeschlagen wird, oder wenn man Antimon mit 4mal seines Gewichts Salpeter verpufft, und die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausgelaugt wird. Die wasserhaltige Säure giebt bei einer gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,09 pC. ihres Gewichts ausmacht; sie verändert die Farbe in ein blasses, aber reines Citronengelb, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt, giebt sie Sauerstoffgas und wird in antimonichte Säure verwandelt. Die Antimonsäure enthält 23,66 pC. Sauerstoff, und das Metall nimmt darin $1\frac{2}{3}$mal so viel Sauerstoff wie im Oxyde auf. Der Sauerstoff in ihren 3 bestimmten Oxydationsstufen verhält sich also, wie 3, 4 und 5. Die Sättigungscapacität der Antimonsäure ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 4,732.

Antimonsaures Kali wird am leichtesten erhalten, wenn ein Theil Antimon oder Schwefelantimon mit

6 Theilen seines Gewichts Salpeter gemischt und detonirt wird. Die Masse wird zuerst mit kaltem Wasser ausgelaugt und darauf mit Wasser gekocht, wobei der Rückstand unter fortgesetztem Kochen zersetzt wird. Wasser löst also ein neutrales Salz auf und ein saures Salz bleibt unaufgelöst zurück. Die Auflösung in Wasser ist farbenlos und hat einen schwachen, metallischen, aber gar nicht alkalischen Geschmack, wenn die Masse im Anfange richtig ausgelaugt war. Sie reagirt auch kaum merklich alkalisch. Zur Consistenz von Honig abgedampft, bildet sie an der Oberfläche eine dünne Haut von kleinen Krystallkörnern, und wenn man sie dann erkalten läſst, so gesteht sie zur weiſsen Salzmasse; aber wenn statt dessen die Abdampfung fortgesetzt wird, so trocknet sie zur honiggelben, durchsichtigen, hie und da geborstenen Masse ein, die, nach dem endlichen Verjagen der ganzen Quantität des darin enthaltenen Wassers, wieder weiſs wird. Sie löst sich in kaltem Wasser nur langsam, aber in kochendem bald und vollkommen auf. Von allen Säuren, auch von der Kohlensäure, wird sie niedergeschlagen, und der Niederschlag ist saures antimonsaures Kali. Man erhält dieses Salz auch bei der Bereitung des neutralen, wobei es vom kochenden Wasser nicht aufgelöst wird. Das Kali nimmt darin doppelt so viel Säure auf, als im neutralen Salze. In den Officinen hat man ein Präparat, welches vormals *Calx antimonii elota* genannt wurde, und welches man erhält, wenn 1 Theil Schwefelantimon mit 2 Theilen Salpeter geglüht und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird. Es enthält sowohl saures antimonsaures, als saures antimonichtsaures Kali. Die Pharmarcopoe schreibt vor, daſs die Masse bei der Bereitung nicht schmelzen darf. Dies darf deswegen nicht geschehen, weil sonst die noch nicht zersetzte Salpetersäure von der Antimonsäure ausgejagt wird, und ein neutrales Salz würde gebildet werden, wovon der gröſste Theil sich beim Waschen auflösen würde. Antimonsaures Natron ist noch nicht untersucht. Antimonsaures Ammoniak wird erhalten, wenn die was-

serhaltige Säure mit kaustischem Ammoniak digerirt wird. Es wird durch Abdampfung zersetzt, und setzt saures antimonsaures Ammoniak als ein weifses Pulver ab, welches das Lackmuspapier röthet, und destillirt, mit Hinterlassung der Säure, Ammoniak und Wasser giebt. Antimonsaurer Baryt ist in einem geringen Grade in Wasser auflöslich. Er wird als eine weifse nicht krystallinische Masse gefällt, die in der Luft nicht verändert und durch die Kohlensäure nicht zersetzt wird. Antimonsaure Kalkerde ist sehr wenig in Wasser auflöslich, und bildet, wenn man sie durch doppelte Zersetzung erhält, ein Krystallmehl, welches sich an den Boden und an die inwendige Seite des Glases, ganz so wie kohlensaurer Kalk, ansetzt. Die Verbindung der Antimonsäure mit den übrigen Erden ist nicht weiter untersucht, als dafs sie mit ihnen weifse Niederschläge giebt. Säuren ziehen die Base aus allen diesen Salzen und lassen wasserhaltige Antimonsäure zurück.

Sowohl die antimonsauren, als die antimonichtsauren Metallsalze, die ich weiterhin, jedes bei seiner Base, anführen werde, haben eine, mehreren darunter gemeinschaftliche Eigenschaft, welche darin besteht, dafs wenn sie, nach Verjagen des Krystallwassers, durch gelinde Hitze einer Glühung ausgesetzt werden, sie von einer lebhaften Feuererscheinung durchfahren werden, ganz als wenn sie eine wirkliche Verbrennung erleiden; aber sie verändern dabei ihr Gewicht nicht. Ihre vorher gewöhnlich dunkele Farbe wird blafs, beinahe weifs, und Säuren, wovon sie mit Leichtigkeit zersetzt werden, greifen sie jetzt nicht mehr an. Man erkennt hier ganz dasselbe Verhalten, welches wir schon beim Chromoxydul und bei der Zirkonerde bemerkt haben, und dessen Erklärung mit der bei diesen von mir angeführten übereinstimmend zu sein scheint. Der Versuch gelingt am besten mit antimonsaurem Kupferoxyd, Kobaltoxyd oder Zinkoxyd.

Schwefelantimon findet sich in der Natur fertig gebildet, und als solches kommt das Antimon am gewöhn-

lichsten vor. Man kann es aus metallischem Antimon und Schwefel, wie gewöhnlich, durch Mitwirkung der Kunst erhalten, und die Verbindung wird von einer schwachen Verbrennungs-Erscheinung begleitet. Man erhält es auch, wenn Antimonoxyd oder antimonichte Säure mit gleichen Theilen Schwefel gemischt und erhitzt werden, wobei schweflichte Säure entweicht und Schwefelmetall zurückbleibt. Das im Handel vorkommende Schwefelantimon reinigt man auf die Art von der Bergart, dafs man das Erz in steinerne Krüge gelegt hat, die über andere in der Erde niedergegrabene Krüge gestellt sind. Darauf legt man Feuer um die obersten, wodurch das Schwefelantimon geschmolzen und durch ein im Boden der Krüge befindliches Loch in die unteren fliefst; die ungeschmolzene Bergart bleibt in den oberen zurück. Das erhaltene Produkt kommt im Handel unter dem Namen von *Antimonium crudum* vor. Es ist ein unreines Schwefelantimon, welches beinahe immer Schwefelblei und Schwefeleisen, und nicht selten auch Arsenik enthält. Das Schwefelantimon hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz und strahligen, krystallinischen Bruch. Zum feinen Pulver gerieben, wird dieses rothbraun, wenn das Schwefelantimon rein ist; von dem im Handel vorkommenden ist es mehrentheils schwarz. Es ist leicht schmelzbar, geräth bei sehr hoher Temperatur ins Kochen und destillirt in verschlossenen Gefäfsen unverändert über. In concentrirter Salzsäure wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, welches ohne Rückstand von Kali aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist also der des Oxyds proportional, daher mufs es 27,23 pC. Schwefel enthalten.

Schwefelantimon kann auch auf dem nassen Wege bereitet werden, wenn man eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Hydrothionkali niederschlägt, wovon das im Salze befindliche Oxyd in Schwefelmetall umgeändert wird, und es bildet dann eine feuerrothe, flockige Masse. Schwefelantimon ist in kaustischem Alkali sowohl, als in Hydrothionalkali auflös-

lich, aber in weit gröſserer Menge, wenn das Auflösungsmittel kochendheiſs, als wenn es kalt ist; daher setzt die beim Kochpunkt gesättigte Auflösung beim Erkalten einen groſsen Theil des aufgelösten Schwefelantimons als einen dunkelbraunen Niederschlag wieder ab, welcher in der Pharmacie den Namen *Kermes mineralis* erhalten hat, und den man mit Unrecht als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Antimonoxyd angesehen hat *). Die beste Art, diese Verbindung zu erhalten, ist folgende: 1 Theil reines basisches kohlensaures Kali wird mit $2\frac{2}{3}$ Theilen feingeriebenen Schwefelantimon genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel langsam erwärmt, bis die Masse, ohne zu kochen, ruhig flieſst. Es oxydirt sich dabei auf Kosten des Kali's eine Portion Antimon; es bilden sich antimonsaures Kali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, von der ich weiterhin mehr anführen werde, wobei auch der mit dem oxydirten Antimon vorher verbundene Schwefel vom Kalium zu Schwefelkalium aufgenommen wird, und welches sich mit dem Ueberbleibsel des zugesetzten Schwefelantimons zu einem Doppelsulfuritum verbindet, worin das Antimon 3mal so viel Schwefel als das Schwefelkalium enthält. Diese Masse ist leichtflüssig und gesteht zu einem

*) Dies auf die letztgenannte Weise bereitete Schwefelantimon hat eine dunklere, ins Braune gehende Farbe, weswegen man es immer für verschieden hält von dem feuerrothen Niederschlag, den Schwefelwasserstoff in einer Auflösung des Antimonoxyds bewirkt. Buchner hat gezeigt, daſs wenigstens trockner und einige Zeit aufbewahrter *Kermes mineralis*, mit *Cremor tartari* behandelt, Brechweinstein giebt, und daher als eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd angesehen werden muſs, worin aber der Oxydgehalt geringer sein soll, wie in dem unten zu beschreibenden *Crocus antimonii*. Daſs der *Kermes mineralis* eine solche Zusammensetzung haben kann, ist gar nicht unwahrscheinlich. So viel ist doch gewiſs, daſs der ganz frisch bereitete Kermes von Hydrothionalkali in der Farbe gar nicht verändert wird, und daſs der auf nassem Wege bereitete Crocus augenblicklich dadurch in Kermes verwandelt wird, indem es das Antimonoxyd zersetzt.

leberbraunen Körper, *Hepar antimonii* genannt, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Durch zugezetztes Wasser wird dieses Doppelsulphuritum zersetzt; es löst sich Schwefelkalium entweder unverändert, oder als Hydrothionkali, in der Flüssigkeit auf, und bringt eine Portion Schwefelantimon in der Flüssigkeit mit, dessen Menge gröſser ausfällt, je nachdem die Flüssigkeit mehr concentrirt ist, und weit mehr bei der Südhitze als in der Kälte beträgt. Man kocht deswegen die Masse mit Wasser, und filtrirt sie noch kochend durch ein vorher bis + 100° erhitztes Filtrum. Das Durchgehende ist klar und nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe und setzt Schwefelantimon oder Kermes in leichten, braunen Flocken ab, die nachher auf einem eigenen Filtrum gesammelt und gewaschen werden. Wenn die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand gekocht wird, so nimmt er eine neue Portion davon auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieses kann fortgesetzt werden, bis daſs nur die Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Das auf diese Art auf dem nassen Wege bereitete Schwefelantimon, oder der *Kermes mineralis* der Pharmaceuten, wird sehr häufig als ein inneres Heilmittel benutzt. Wird die Flüssigkeit, woraus sich Kermes durch Abkühlung abgesetzt hat, mit einer in kleinen Portionen allmählig zugesetzten Säure gemischt, so erhält man im ersten Augenblick einen helleren Niederschlag, der, wenn man ihn einige Augenblicke stehen läſst, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zusammensetzung nach, identisch ist. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn dieser Niederschlag sich gerade abgesetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht so leicht zu treffen ist, und wird die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Säure gefällt, so erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederschlag, und es entwickelt sich endlich Schwefelwasserstoffgas. Dieser röthere Niederschlag ist eine höhere Schwefelungsstufe von Antimon, der antimo-

nichten Säure proportional, und die sich theils durch die Zersetzung der in der Flüssigkeit befindlichen antimonichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, und theils dadurch gebildet hat, dafs während der Zeit, dafs die Flüssigkeit der Berührung der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Theil vom Kalium oxydirt worden ist, und dessen Schwefel sich mit einem anderen Theil des Schwefelkaliums verbunden hat, welcher dadurch einen Ueberschufs von Schwefel erhält, der sich im Augenblick des Niederschlagens mit dem Schwefelantimon verbindet und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt. Diese hellere Verbindung, die auch in der Pharmacie benutzt wird, ist *Sulphur auratum antimonii* genannt, und als eine Mischung von Kermes mit Schwefel angesehen worden, weil sie bei ihrer Auflösung in concentrirter Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt und Schwefel zurückläfst *); aber sie giebt diesen Schwefel ab, weil das Antimon, bei seiner Oxydation zum Oxyd auf Kosten des Wassers, nicht die zur Aufnahme des Schwefels hinreichende Menge Wasserstoff entbindet. So wie sie gewöhnlich in der Pharmacie vorkommt, ist sie jedoch ein Gemenge von Kermes mit der hier erwähnten rötheren Verbindung. Da es bisweilen nöthig ist, *Sulphur auratum* in einer gröfseren Quantität zu bereiten, als die, worin es als Nebenprodukt bei der Bereitung von Kermes erhalten wird, so schmilzt man gewöhnlich 10 Th. basisches Kohlensaures Kali, 20 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Schwefel zusammen, löst die Masse in Wasser auf und schlägt sie mit verdünnter Schwefelsäure nieder.

Da beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit basischem kohlensauren Kali, das Schwefelkalium durch die Oxydation des Antimons auf Kosten des Kali's, und nicht durch die des Schwefels gebildet wird, so

*) Man behauptet, dafs sie auch durch Digestion mit flüchtigen Oelen, z. B. Terpenthinöl, auf eine solche Art zersetzt werden soll, dafs das Oel den Schwefel auszieht und gewöhnliches Schwefelantimon zurückläfst.

sollte man erwarten, daſs die Auflösung, mit einer Säure niedergeschlagen, kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln würde, weil dieses vom Antimonoxyd und der antimonichten Säure völlig würde zersetzt werden. Aber wir haben gesehen, daſs die Verbindung von Antimonoxyd mit Kali schwerauflöslich ist, daſs der gröſsere Theil des antimonichtsauren Kali's in einer alkalischen Flüssigkeit unauflöslich ist, und daſs eine unauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die im Wasser unauflöslich ist, zurückblieb, als der Kermes aufgelöst wurde, und die Abwesenheit dieser Stoffe aus der Auflösung macht, daſs die ganze Quantität des Schwefelwasserstoffs, die sonst zu ihrer Reduction würde nöthig gewesen sein, in Gasform entbunden wird. Die Bildung der antimonichten Säure bei dieser Operation, hängt von zwei Umständen ab: in offener Luft vom Zutritt des Sauerstoffs, und in verschlossenen Gefäſsen davon, daſs sich eine Portion metallischen Antimons abscheidet, welche in regulinischer Form am Boden der geschmolzenen Masse wiedergefunden wird; denn das Antimon kann auf Kosten des Kali's nur zum Oxyd und nicht zur antimonichten Säure oxydirt werden, weil es nicht so viel Schwefel dem Kalium abgeben kann, als dem Sauerstoff, welcher das Antimon, um antimonichte Säure zu bilden, aufnimmt, entspricht. Wenn die Operation in verschlossenen Gefäſsen mit einem Schwefelantimon, das z. B. Schwefelblei enthält, gemacht wird, so enthält das reducirte Antimon etwas Blei, weil das Blei dem Kalium seinen Schwefel abgiebt und statt dessen das abgeschiedene Antimon aufnimmt. Wird Schwefelantimon in verschlossenen Gefäſsen mit einer weit gröſseren Quantität basischen kohlensauren Kali's, als es zersetzen kann, geschmolzen, so löst sich dann das Schwefelantimon mit dem Schwefelkalium in Wasser gänzlich auf, und es bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, welches bei einem unreinen Schwefelantimon eine dunkelgelbe, rothe oder braune Farbe hat. Dieses ist die vorher erwähnte Verbindung des Oxyds mit Schwefelantimon. Die Ursache, warum bei dieser Gelegenheit die

ganze Portion des Schwefelantimons in der Auflösung mitfolgt, ist zwiefach: erstlich, weil sich dann das Schwefelkalium mit einer geringen Quantität Schwefelantimon verbindet, und zweitens, weil Schwefelantimon, wie wir es weiter unten sehen werden, an und für sich in basischem kohlensauren Kali auflöslich ist.

Basisches kohlensaures Kali schmilzt mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, und giebt, wenn letzteres in grofsem Ueberschufs vorhanden ist, eine graue, starkglänzende, im Bruch ebene Metallmasse, die von Wasser nicht aufgelöst wird und die ein rothbraunes Pulver giebt. Sie ist als eine Zusammenschmelzung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon, oder als ein in Schwefelantimon aufgelöstes Doppelsulfuretum von Kalium und Antimon anzusehen.

Legt man ein Stück Kalihydrat auf ein kleines Stück Schwefelantimon und feuchtet beide mit Wasser an, so verbinden sie sich nach einer Weile mit Entwickelung von Wärme, und das Schwefelantimon wird durch seine ganze Masse gelb, oder, wenn es Blei enthielt, gelbbraun. Wird mehr Wasser zugesetzt, so löst sich eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium oder mit Hydrothionkali auf, und 49 Theile vom Gewicht des angewandten Antimons bleiben in der Form eines hellgelben Pulvers zurück, welches von den älteren Chemikern *Crocus antimonii* genannt ward. Das sich dabei Auflösende wird beim Erkalten oder durch Verdünnung nicht niedergeschlagen, wenn es überschüssiges Alkali enthält, aber Säuren schlagen es mit der vorher erwähnten Erscheinung nieder. Das Unaufgelöste ist ein Gemenge von zwei Stoffen, nämlich von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Wird dieses Gemenge in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, so schmilzt es zum klaren gelblichen Glase. Es löst sich allmählig ganz auf, wenn man es mit verdünnter, kaustischer Lauge behandelt; aber in Digestion mit einer stärkeren Lauge wird es nicht verändert. Salzsäure,

säure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, daſs sie Schwefelantimon nicht auflöst, löst die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf, und zieht einen Theil des Oxyds aus der Verbindung mit dem Schwefelantimon, oder aus dem Crocus, dessen Farbe jedoch nicht davon verändert wird. Aber wenn man sie darauf mit Hydrothionammoniak übergieſst, so verwandelt sie sich wieder gänzlich in Schwefelantimon und nimmt dessen braunrothe Farbe an. Mit concentrirter Salzsäure behandelt, wird sie leicht und mit Entwickelung von reinem Schwefelwasserstoffgas und ohne Rückstand aufgelöst. Enthielt das angewandte Schwefelantimon Blei, so bleibt nach der Auflösung des Crocus ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches sich leicht entzündet, im Erhitzen verglimmt, und welches eine Verbindung von Antimon, Blei und Schwefel ist, die dadurch entstand, daſs das Blei dem Alkali eine Portion Schwefel abgegeben, und statt dessen metallisches Antimon aufgenommen hat; es hat sich folglich in Antimonblei verwandelt. Die Auflösung von Schwefelantimon in kaustischem Alkali ist wenig gefärbt, etwas ins Gelbe schillernd; aber wenn man eine einigermaſsen gesättigte Auflösung in concentrirter Lauge verdünnt, so färbt sie sich nach und nach, die ganze Masse nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an, und sie gesteht allmählig zur durchsichtigen Gallerte, ganz als wenn sie Kieselerde enthielte. Diese Gallerte ist Schwefelantimon, welches durch die Verdünnung ausgeschieden wurde. Digerirt man Schwefelantimon mit einer einigermaſsen concentrirten Auflösung von Hydrothionalkali, so wird es eben so, wie alle in Alkali auflöslichen Schwefelmetalle, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wobei die Menge des Alkali's, welche das Schwefelmetall aufnimmt, die Hälfte seines Schwefelwasserstoffs verliert; aber man kann auf diese Weise das Hydrothionalkali nicht völlig gesättigt erhalten. Dessen ungeachtet gelatinirt die Auflösung durch Verdünnung mit Wasser. Wird Antimonoxyd mit Hydrothionkali behandelt, so verwandelt es sich in Schwefelantimon, wovon sich jedoch ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Da-

gegen wird weder die antimonichte Säure, noch die Antimonsäure davon verändert, aber wenn sie mit der Flüssigkeit gekocht werden, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und man erhält ein Gemenge von antimonichtsaurem Alkali mit Hydrothionalkali, welches, mit einer Säure niedergeschlagen, *Sulphur auratum antimonii* giebt. Diese Eigenschaft der Säuren des Antimons macht eine leichte Art aus, sie auf dem nassen Wege vom Oxyd zu unterscheiden.

Wird Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali gekocht, so erhält man eine gelbliche Auflösung, die, in der Siedhitze filtrirt, beim Erkalten Kermes niederschlägt und einen sehr unbedeutenden Theil davon zurückhält. Das kohlensaure Salz wird während dieser Operation nicht zersetzt; es entwickelt sich kein gasförmiger Bestandtheil, und in der kalt gewordenen Flüssigkeit befindet sich weder oxydirtes Antimon, noch Schwefelalkali. Sie ist also nur als eine Auflösung anzusehen. Diese Methode, Kermes zu bereiten, war vormals in der schwedischen Pharmacopoe vorgeschrieben, aber man bedient sich ihrer nicht mehr, weil man mit derselben Quantität Materialien eine weit geringere Menge des Produkts erhält, als durch Schmelzen.

Nach einer Vorschrift von Cluzel, soll diese Operation jedoch einträglicher werden, wenn man zu 1 Theil geschlämmten Schwefelantimons $22\frac{1}{2}$ Theile krystallisirtes, basisches kohlensaures Natron und 250 Theile Wasser nimmt, und die Mischung $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{3}{4}$ Stunde kocht, wonach sie durch einen erwärmten Trichter in ein vorher erwärmtes Gefäfs filtrirt wird. Man wäscht darauf den Niederschlag mit gekochtem Wasser, und er mufs, nach seiner Vorschrift, bei einer Temperatur, die nicht + 25° übersteigt, getrocknet werden.

Die Bereitung des *Kermes mineralis*, d. i. des Schwefelantimons, auf dem nassen Wege, wurde schon von Lemery beschrieben; die französische Regierung kaufte sie nachher als ein Arcanum im Jahr 1720 von einem Wundarzte, La Ligerie.

Antimon hat eine schwächere Verwandtschaft zum Schwefel als die meisten Metalle; man hat sich daher schon lange des Schwefelantimons zur Reinigung des Goldes bedient, wobei die fremden Metalle geschwefelt werden und das Antimon mit dem Golde zusammenschmilzt. Die Alchimisten nannten das Schwefelantimon in dieser Hinsicht *Lupus metallorum.* In den Officinen wird Schwefelantimon zum feinen Pulver gerieben und als Heilmittel benutzt. Es hat den Namen *Antimonium praeparatum.*

Schwefelantimon wird beim Glühen zersetzt, der Schwefel wird oxydirt, und das Metall zum graugelben Oxyd verwandelt. Um diese Röstung zu machen, erhitzt man sehr fein gepulvertes Schwefelantimon auf einer Scherbe von unglasirtem Töpfergut, unter fortdauerndem Umrühren mit einer Tabackspfeife von Thon, bei einer so gelinden Hitze, daſs die Masse nicht schmilzt. Sollte sie schmelzen, so muſs sie abgekühlt und aufs neue pulverisirt werden. Die Temperatur kann gegen das Ende der Operation, ohne Gefahr für die Schmelzung, vermehrt werden; und wenn sich kein Geruch von schweflichter Säure mehr zeigt, ist die Röstung vollendet. Man erhält dann eine graue Masse, die aus antimonichter Säure und aus zufälligen Ueberbleibseln von noch nicht völlig oxydirtem Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelmetall besteht. Wird Schwefelantimon, noch ehe es völlig ausgeröstet ist, in einen Tiegel gelegt und bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine geschmolzene Masse von glasigem Bruch, von einer mehr oder weniger dunkelbraunen Farbe, die bisweilen völlig durchsichtig ist, welche unter dem Namen *Vitrum antimonii* in der Pharmacie bekannt ist. Sie wurde lange als eine eigene Oxydationsstufe von Antimon angesehen, bis daſs Proust zeigte, daſs sie eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelmetall sei, die sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, weil sie sich gegenseitig nicht zersetzen können. Als ein Beweis, daſs sie das Antimon als Metall und nicht als ein Salz mit schweflichter Säure oder Schwefelsäure enthält, führt

er an, dafs, wenn 24 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Schwefel geschmolzen werden, sich schweflichte Säure entwickelt, das Antimonoxyd vom Schwefel zu Schwefelantimon reducirt wird, und man ein sehr schönes, rubinrothes, klares Glas erhält. Nimmt man, statt reinen Schwefel, Schwefelantimon, so wird dieses von Oxyd aufgelöst, und man erhält dasselbe rothe Glas, ohne die geringste Gasentwickelung. Daher, wenn man in den Officinen das Antimonmetall zu stark geröstet hat, so dafs es vollkommen oxydirt worden ist, pflegt man dieses durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Schwefelantimon, welches mit dem Oxyd genau zusammengerieben und darauf geschmolzen wird, abzuhelfen. Je mehr Schwefel oder Schwefelantimon man nimmt, je dunkeler wird das geschmolzene Glas. $\frac{1}{3}$ Schwefel gegen das Oxydul giebt ein beinahe schwarzes Glas, und durch die Hälfte des Schwefels erfolgt eine völlige Reduction zu Schwefelantimon. — *Vitrum antimonii* soll, nach der Vorschrift der Pharmacopoe, durchsichtig und hell sein. Durch zu geringe Röstung enthält es öfters zu viel Schwefelantimon, ist dunkelbraun von Farbe und hat wenig Durchsichtigkeit. Man schrieb *Vitrum antimonii* zur Bereitung des Brechweinsteins vor, weil man glaubte, dafs es eine eigene Oxydationsstufe wäre; seine Anwendbarkeit hiezu hängt jedoch davon ab, dafs Säuren in Digestion einen Theil des Oxyds ausziehen und den *Crocus antimonii* unaufgelöst zurücklassen.

Diese letztere ist eine Verbindung in bestimmtem Verhältnifs, die von einer chemischen Verwandtschaft zwischen dem Oxyd und dem Schwefelmetall abhängt, da im Gegentheil *Vitrum antimonii* entweder ein Gemenge davon mit dem Oxyd in Ueberschufs ist, wenn es schön durchsichtig ausfällt, oder mit überschüssigem Schwefelmetall, wenn es schwarz und undurchsichtig ist. Man findet diese Verbindung in der Natur als nadelförmige, grofse Krystalle; sie hat den deutschen Namen Rothspiefsglanzerz erhalten. Nach den Versuchen von Heinr. Rose ist diese Verbindung so zusammengesetzt, dafs $\frac{1}{3}$ des Antimons mit Sauerstoff zu Oxyd, und $\frac{2}{3}$ desselben mit

Schwefel zu Schwefelantimon verbunden sind. Mischt man so eben niedergeschlagenes Schwefelantimon mit salzsaurem Antimonoxyd, welches man mit schwacher Salzsäure verdünnt hat, und setzt darauf Wasser zu, bis das Antimonoxyd sich niederzuschlagen anfängt, so verbindet es sich mit dem Schwefelmetall, welches, statt vorher braun zu sein, durch seine ganze Masse gelb wird. Digerirt man Schwefelantimon mit Salzsäure, bis dafs sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und versetzt das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag von gleicher Zusammensetzung. Man hat auch verschiedene Methoden, um auf trockenem Wege *Crocus antimonii* zu bereiten; z. B. wenn man gleiche Theile Salpeter und Schwefelantimon genau mischt und in kleinen Portionen in einem erhitzten eisernen Mörser verbrennt, wobei die Masse endlich so heifs gemacht wird, dafs sie schmilzt. Nach dem Erkalten findet man dann zwei Lager, von welchen das obere *Hepar antimonii* ist und weggenommen wird. Das untere ist eine schwarze, halbglasige Masse, die, mit einem Theil der Masse des vorigen Lagers, die Verbindung, welche wir Crocus nennen, enthält. Die in Wasser auflöslichen Theile werden ausgelaugt, und man erhält ein saffranbraunes Pulver, welches *Crocus antimonii elotus* genannt wird. Es besteht, nach Proust, aus ungefähr 1 Th. Oxyd und 2 Th. Schwefelmetall; aber es enthält zugleich die unauflösliche Menge der Verbindung des Antimonoxyds mit Kali, und aus diesem Grunde giebt es leichter, als *Vitrum antimonii*, an Säuren Antimonoxyd ab. Ich habe auch diese dunklere Verbindung *Hepar antimonii* genannt, und den Namen Crocus blofs den helleren Verbindungen gegeben, die noch mehr Oxyd enthalten.

Phosphorantimon ist weifs, hat metallischen Glanz und blätterigen Bruch. Es schmilzt leicht und brennt in offener Luft mit grünlicher Flamme und einem weifsen Rauch. — Antimon verbindet sich nicht, so viel man bisher weifs, mit Kohlenstoff und Wasserstoff.

Selenantimon wird erhalten, wenn Antimon mit Selenium zusammengeschmolzen wird, wobei sich die Masse gewöhnlich bis zum Glühen erhitzt und das überflüssige Selenium abdestillirt. Es ist dem Schwefelantimon ähnlich, schmilzt bei der Glühhitze, und giebt erkaltet eine bleigraue, metallische, im Bruch krystallinische Masse. Wird es in offener Luft erhitzt, so entweicht zwar ein Theil Selenium bei der Röstung, aber die Masse bedeckt sich bald mit einer glasartigen Schlacke. Auf dem nassen Wege kann diese Verbindung bereitet werden, wenn eine Auflösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoffgas gefällt wird. Selenantimon schmilzt mit Antimonoxyd zusammen, und giebt Verbindungen, die dem *Vitrum* und dem *Crocus antimonii* entsprechen, denen sie auch dem Ansehen nach ähnlich sind. Es ist sehr glaublich, dafs das Selenantimon sich zu den Alkalien ganz so wie das Schwefelantimon verhält. Arsenik und Antimon bilden eine spröde, graue Metallmasse. Weder Antimon, noch Arsenik, zerlegen die Verbindungen, die der Schwefel mit einem von ihnen bildet.

Das Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium unter Verbrennungs-Erscheinung, und bei einer Temperatur, die kaum diejenige übersteigt, wobei Antimon schmilzt. Die Verbindung ist spröde, schmilzt erst in der Glühhitze, und wird, mit Rückstand von Antimon, in der Luft und im Wasser zersetzt. Man erhält, nach Vauquelins Versuchen, diese Legirung sehr leicht, wenn z. B. gleiche Theile saures weinsteinsaures Kali und reines Schwefelantimon, oder am besten Antimonmetall, genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde, bis zur völligen Weifsglühhitze, erhitzt werden. Man erhält dann nach dem Erkalten der Masse am Boden des Tiegels einen Regulus, welcher, in Wasser gelegt, Wasserstoffgas entwickelt, Kali dem Wasser abgiebt und das Antimon zurückläfst. Man erhält es mit Natrium, wenn derselbe Versuch mit saurem weinsteinsauren Natron und Antimon gemacht wird. Nach Serullas Versuchen werden diese Verbindungen sogar

von basischem kohlensauren Kali oder Natron, Kohlenpulver und Antimon erhalten. Je weniger Antimon man nimmt, je reicher werden sie an Kalium und Natrium. Wird die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver gerieben und auf ein Papier gelegt, so erhitzt sie sich und wird bald glühend. Sie wird am besten unter Naphtha aufbewahrt, denn das Kalium wird in der Luft zerstört. Setzt man bei ihrer Bereitung einen Ueberschufs von Kohle zu, so erhält man eine pulverförmige Masse, die noch leichter sich von selbst entzündet, als die geschmolzene Legirung. Nach Serullas bekommt man einen Pyrophor, wenn man Brechweinstein mit 2 pC. Kohle genau mischt und in einem lutirten Tiegel einer zweistündigen Weifsglühhitze aussetzt. Man läfst die Masse im Tiegel erkalten, und wenn man sie nachher aus dem Tiegel herausnimmt, so zündet sie sich an und brennt sogar mit Funkensprühen. — Keine dieser Metallmischungen läfst sich bei der Weifsglühhitze verflüchtigen.

Antimonsalze. Die allgemeinen Eigenschaften der Antimonsalze sind: ein schwacher metallischer Geschmack, dafs sie bei der Verdünnung mit Wasser getrübt werden, dafs Hydrothionalkali sie mit feuerrother Farbe niederschlägt, und dafs das Antimon durch Eisen und Zinn aus ihnen metallisch niedergeschlagen wird. In concentrirtem Zustande werden sie nicht von concentrirter Blutlauge gefällt.

Schwefelsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man Antimon mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Es entwickelt sich dabei schweflichte Säure, und man erhält eine weifse Salzmasse, die neutrales schwefelsaures Antimon oxydirt. Durch Zusatz von Wasser wird es zerlegt, ein pulverförmiges, basisches Salz bleibt unaufgelöst, und das Wasser nimmt ein saures Salz auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen kleine nadelförmige Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Schweflichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure digerirt wird, oder wenn man durch salzsaures Antimonoxyd schweflichtsaures Gas lei-

tet. Es ist unauflöslich. Es giebt kein salpetersaures Antimonoxyd. Die concentrirte Säure greift das Metall in der Kälte an, aber die verdünnte erst bei der Siedhitze. Sowohl die Säure, als das Wasser, wird zersetzt, und es bildet sich salpetersaures Ammoniak. Der größere Theil des gebildeten Oxyds wird mit einer geringen Menge Säure als ein basisches Salz niedergeschlagen, und die Auflösung behält nur unbedeutend davon zurück, welches zum Theil als kleine Krystalle auf dem Gefäße anschießt. Das basische Salz wird durch wiederholte Digestion mit Wasser zersetzt, und läßt das Oxyd rein zurück. Salzsaures Antimonoxyd erhält man entweder, wenn Antimonpulver mit oxydirtsalzsaurem Gas behandelt wird, oder auch wenn man Schwefelantimon mit salzsaurem Quecksilberoxyd destillirt, wobei salzsaures Antimonoxyd bei einer gelinden Hitze überdestillirt und Schwefelquecksilber in der Retorte zurückbleibt. Da das Quecksilbersalz kein Krystallwasser enthält, so erhält man auch ein wasserfreies Antimonsalz. Es fließt in Wärme wie ein Oel, aber es gesteht krystallinisch beim Erkalten. Seiner butterähnlichen Consistenz wegen wurde es vormals *Butyrum antimonii* genannt. Die in der Retorte zurückgebliebene Quecksilber-Verbindung giebt bei der Sublimation Zinnober, welcher von älteren Chemikern *Cinabaris antimonii* genannt wurde. Zum medicinischen Gebrauch wird dieses Salz auf eine weniger kostbare Art und nicht völlig wasserfrei bereitet. Durch Reiben mischt man 2 Theile decrepitirtes Kochsalz und 1 Theil *Crocus antimonii*, und destillirt dies Gemenge darauf in einer Retorte mit 1 Theil stark concentrirter Schwefelsäure, wobei das Antimonsalz in die Vorlage übergeht; und in der Retorte bleibt schwefelsaures Natron und Schwefelantimon zurück. Die beste Art, es zum technischen Bedarf zu bereiten, ist jedoch, wenn man Antimon oder dessen Oxyd in Schwefelsäure auflöst, die Masse zur Trockne abdampft, sie mit doppelt so viel, dem Gewichte nach, oder etwas mehr, salzsaurem Natron mischt, und das Gemenge destillirt, wobei schwefelsaures

Natron in der Retorte zurückbleibt und salzsaures Antimonoxyd in die Vorlage übergeht. Das erhaltene Salz ist ein scharfes Aetzmittel, und wurde vorher in der schwedischen Pharmacopoe *Causticum antimoniale* genannt. In der Luft stöſst es Dämpfe aus, zieht Feuchtigkeit an und trübt sich. Mit Wasser gemischt, schlägt es ein basisches Salz nieder, welches vormals *Pulvis algarothi* genannt wurde. Wird dieses basische Salz getrocknet und in einer Retorte erhitzt, so giebt es ein neutrales Salz, welches überdestillirt, und Oxyd, das in der Retorte zurückbleibt. Es wird von den kohlensauren Alkalien zersetzt, welche die Säure ausziehen und das kohlensäurefreie Oxyd zurücklassen. Das basische Salz enthält, nach Bucholz, 4,7 pC. Salzsäure, und soll bisweilen in krystallinischer Form erhalten werden können. Die Flüssigkeit, woraus es sich niedergeschlagen hat, ist sauer, und man bedient sich derselben zum Reinmachen von gelbem Wachsleder, z. B. von Stiefelkragen, die ihre ursprüngliche gelbe Farbe davon wiedererhalten. Man bedient sich auch dieser Flüssigkeit, um Eisenwaaren, z. B. Flintenläufen, einen dünnen und gleichförmigen Ueberzug von Oxyd zu geben, wodurch es das Metall gegen fernere Oxydation schützt. — Man kann Antimonoxyd in flüssiger Salzsäure auflösen, aber diese Auflösung ist in demselben Zustande, wie ein mit etwas Wasser verdünntes und niedergeschlagenes salzsaures Antimonoxyd, und kann also nicht neutral werden. Jodsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn Antimon mit Jodsuperoxyd gemischt wird, mit welchem die Masse sich ohne Mitwirkung äuſserer Wärme verbindet; man erhält ein leichtflüssiges Salz von einer dunkelrothen Farbe, welches überdestillirt werden kann. Es löst sich in Wasser leicht auf und wird von kaustischem Kali nicht niedergeschlagen. Phosphorsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man das Oxyd mit Phosphorsäure digerirt. Die erhaltene Auflösung kann, nach Wenzel, nicht zum Krystallisiren gebracht werden, und giebt abgedampft eine schwärzlichgrüne, zerflieſsende Masse, die, bis zur Trockne abgedampft, zu Glas ge-

schmolzen werden kann. Man hat ein pharmaceutisches Präparat, welches *Pulvis antimonialis* oder, nach seinem Erfinder, dem englischen Arzt James, *Pulvis Jacobi* genannt wird, als ein phosphorsaures Antimonoxyd angesehen. Man erhält es nach seiner Angabe, wenn man gleiche Theile geraspeltes Hirschhorn und Schwefelantimon zusammen glüht, bis die Mischung eine weifse Farbe annimmt. Dieses Pulver ist wohl eigentlich nichts anders, als ein Gemenge von antimonichter Säure mit phosphorsaurem Kalk, worin jedoch eine kleine Portion antimonichtsaure Kalkerde sich befindet, die mit Wasser ausgezogen werden kann, und die diesem einen schwachen metallischen Geschmack mittheilt. Bei der Untersuchung eines solchen von Dr. James Erben verkauften Pulvers, fand ich, dafs es beinahe $\frac{2}{3}$ antimonichte Säure, $\frac{1}{3}$ phosphorsauren Kalk, welcher ohne Aufbrausen von Säuren aufgelöst ward, und kaum 1 pC. in Wasser auflösliche antimonichtsaure Kalkerde enthielt. Die Zusammensetzung dieses Pulvers fällt sonst in den Officinen höchst verschieden aus. Chenevix fand darin 44 pC. antimonichte Säure, und Pearson 57. Jetzt schreibt man zu seiner Bereitung gleiche Theile Knochenasche und Schwefelantimon vor, die zusammen weifs gebrannt werden. Es ist klar, dafs nur nach James Vorschrift die vorher angeführte Proportion unter den Bestandtheilen erhalten werden kann. Flufsspathsaures und boraxsaures Antimonoxyd sind unbekannt; man sieht sie als unauflöslich an. Kohlensäure hat man mit diesem Oxyd nicht verbinden können. Arseniksaures Antimonoxyd wird durch Zersetzung des salzsauren Antimonoxyds mit arseniksaurem Kali erhalten; es schlägt sich als ein weifses Pulver nieder. Arsenichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn Antimon mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Die Säure wird zur arsenichten Säure reducirt, und wenn man die Flüssigkeit verdünnt, wird das arsenichtsaure Salz niedergeschlagen. Molybdänsaures und chromsaures Antimonoxyd werden als ein gelbes Pulver niedergeschlagen. Das erstere ist in kochendem Wasser auflös-

lich. Essigsaures Antimonoxyd wird bei der Auflösung des Oxyds in Essig erhalten. Es ist leicht auflöslich und schiefst in kleinen Krystallen an. Vormals ward es als Brechmittel benutzt. Kleesaures Antimonoxyd erhält man, entweder wenn das Oxyd mit der Säure digerirt, oder wenn die letztere in eine Auflösung von essigsaurem Antimonoxyd getröpfelt wird. Es löst sich nur langsam auf und wird als ein krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Weinsteinsaures Antimonoxyd erhält man durch die Auflösung des Oxyds in Weinsteinsäure. Das Salz ist leicht auflöslich und schiefst in vierseitigen Krystallen an, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Benzoesaures Antimonoxyd giebt ein weifses, blättriges, in der Luft unveränderliches Salz, welches sowohl in Alkohol, als in Wasser auflöslich ist. Bernsteinsäure und Ameisensäure lösen beide das Antimonoxyd auf, aber die Salze, die sie bilden, sind unbekannt. Blausäure giebt mit dem Antimonoxyd eine auflösliche Verbindung. Der beim Niederschlagen von salzsaurem Antimonoxyd mit einer schwachen Blutlauge erhaltene Niederschlag, entsteht nur vom Wasser und enthält keine Blausäure.

Doppelsalze. Von diesen ist bis jetzt nur ein einziges mit einiger Sicherheit bekannt, und dieses macht das vorzüglichste Antimonial-Präparat zum medicinischen Gebrauch aus. Dieses ist die Verbindung der Weinsteinsäure mit Kali und Antimonoxyd. Sie wurde vorher in der Pharmacie *Tartarus emeticus*, Brechweinstein, genannt. Man erhält dieses Salz, wenn man saures weinsteinsaures Kali bis zur Sättigung der freien Säure mit Antimonoxyd kocht, die Auflösung darauf filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Hiezu pafst am besten das Oxyd, welches man erhält, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst, oder wenn das salzsaure oder schwefelsaure Salz mit Wasser zersetzt und das Oxyd mit kochendheifsem Wasser gut gewaschen wird; aber da das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd immer theurer ausfällt, bereitet man dieses Salz am wohlfeilsten aus dem

Oxyd, welches durch Röstung des Schwefelantimons und Schmelzung der gerösteten Masse mit Schwefelantimon erhalten wird, so wie ich es schon beim Antimonoxyd angeführt habe. Man reibt das Oxyd zum feinsten Pulver und mischt es mit $\frac{2}{3}$ oder der Hälfte seines Gewichts *Cremor tartari* und 5 bis 6 Theilen Wasser, und kocht das Gemenge, bis dafs die ganze Quantität von *Cremor tartari* aufgelöst ist. Gleiche Gewichtstheile vom Oxyd und vom *Cremor tartari* sind zwar mehr als hinreichend, um sich unter einander zu sättigen, aber man setzt einen Ueberschufs des Oxyds zu, um mit mehr Sicherheit die freie Weinsteinsäure im *Cremor tartari* zu sättigen. Das Wasser ist in der Menge enthalten, dafs der gröfsere Theil der neuen Verbindung beim Erkalten krystallisirt. Das Doppelsalz schiefst in grofsen Krystallen an, die in der Luft weifs werden und ihr Krystallwasser verlieren; sie lösen sich in 14 Th. kalten und in 1,88 Th. kochendheifsen Wassers auf. Es geschieht bisweilen, dafs, nachdem das Doppelsalz aus der Mutterlauge angeschossen ist, diese sich beinahe wie gelatinirt zeigt; aber sie giebt, wenn sie umgerührt wird, eine geringe Quantität federartiger Krystalle, während dessen sie ihre flüssige Form wiedernimmt. Diese Krystalle sind neutraler weinsteinsaurer Kalk, der durch die Sättigung der freien Säure seine Auflöslichkeit verloren hat, welcher aber später, als das Doppelsalz krystallisirt. Dampft man die Auflösung, woraus das Salz krystallisirte, ab, so erhält man eine syrupsdicke, nicht krystallisirende, aber antimonhaltige Masse, die ein Doppelsalz in einer andern Proportion unter den Bestandtheilen zu sein scheint.

Die Vorschrift in unserer älteren Pharmacopoe, *Crocus* mit *Cremor tartari* eine Stunde zu kochen, und darauf die Auflösung zu filtriren und zur Trockne abzudampfen, giebt ein Präparat von nicht immer gleicher Zusammensetzung, welches zuweilen ungesättigten *Cremor tartari* enthalten kann. Die meisten Pharmacopoeen haben in neueren Zeiten die Bereitung des Brechweinsteins durch Krystallisation vorgeschrieben, weil dieser in seiner Zusammensetzung

immer gleichförmig ist. Dabei hat man aber den nicht krystallisirbaren Rückstand unbeachtet gelassen, der mehr Antimonoxyd gegen Weinsteinsäure und Kali enthält, als der krystallisirte Theil. Ob die nicht krystallisirbare Verbindung immer in gleicher Menge gebildet wird, oder ob sie durch langes anhaltendes Digeriren des sauren weinsteinsauren Kali's mit überschüssigem Antimonoxyd in gröſserer Menge erhalten wird, ist noch gar nicht untersucht.

Die Zusammensetzung des Brechweinsteins ist lange ein Räthsel gewesen, indem die Chemiker sie sehr verschieden fanden. Die Versuche von Wallquist scheinen aber alle Zweifel weggeräumt zu haben, welche meistens davon herrührten, daſs man den Antimongehalt nicht mit völliger Sicherheit ausscheiden konnte. Er fand, daſs dieses nur durch metallisches Eisen vollständig geschieht, indem man Salzsäure zusetzt. Nach Wallquist's Versuchen sind die Verhältnisse der Weinsteinsäure und des Kali's darin, wie im sauren Salze, welches dazu noch eine solche Menge Antimonoxyd aufnimmt, daſs dieses 3mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Daher wenn der Sauerstoff im Kali 1 ist, so beträgt er im Antimonoxyd 3, und in der Weinsteinsäure 10. Zugleich enthält der Brechweinstein eine Menge Krystallwasser, dessen Sauerstoff 2 beträgt. Der Brechweinstein enthält also auf 100 Theile Weinsteinsäure 38,61, Antimonoxyd 42,99, Kali 13,26, und Wasser 5,14. Wallquist hat gefunden, daſs der gröſste Theil der anderen weinsteinsauren Salze analoge Verbindungen mit dem Antimonoxyd bildet, welche ganz nach dem oben angeführten Gesetze zusammengesetzt sind. Er hat dergleichen, meistens durch doppelte Zerlegung von Brechweinstein mit anderen Salzen, von weinsteinsaurer Baryterde, Kalkerde, Silberoxyd u. m. a. gebildet. Das Silbersalz besteht aus Weinsteinsäure 31,5, Antimonoxyd 36,94, Silberoxyd 27,31, und Wasser 4,25. Da der Sauerstoff der beiden Basen zusammengenommen zu dem der Weinsteinsäure, wie 4 : 10 oder wie 2 : 5 in diesen Salzen ist, so äuſsert Wallquist die Vermuthung,

dafs diese ganze Reihe von Salzen Doppelsalze mit zwei Säuren sein können, worin die Base zwischen der Weinsteinsäure und dem Antimonoxyd (welches darin die Rolle einer Säure spielen sollte) gleich vertheilt wäre. Er stützt diese Behauptung darauf, dafs die basischen Oxyde, welche sich mit saurem weinsteinsauren Kali verbinden, neutrale Doppelsalze mit zwei Basen darstellen. Es wäre auch allerdings möglich, dafs die Weinsteinsäure, dessen Sättigungscapacität, so wie die der Phosphorsäure und Arseniksäure, 5mal den Sauerstoff der Base beträgt, in ihren basischen Verbindungen den nämlichen Multipeln, wie die Phosphorsäure, folgt, wodurch in einem solchen basischen Salze der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie 2 : 5 verhalten mufs, wie es auch hier der Fall ist. Die Pharmacopoeen nehmen noch ein Präparat dieses Salzes auf, welches man erhält, wenn *Crocus antimonii* mit 24mal so viel spanischen Wein 24 Stunden digerirt wird. Dieser Wein erhält nachher den Namen *Vinum antimoniatum.* Er ist ein schlechtes Präparat, dessen Antimongehalt veränderlich ist, je nachdem der Wein mehr oder weniger sauer ist. Es mufs von den Aerzten nicht angewandt werden, sondern man kann statt dessen eine bestimmte Menge des reinen Doppelsalzes auflösen lassen, wodurch man ein zuverlässiges Arzeneimittel erhält.

Ich übergehe eine Menge Antimonial-Präparate, die vormals in der Arzneikunst angewandt wurden, und die von dem uncultivirten Zustande der Chemie zu der Zeit ihrer Erfindung zeugen. Spätere Erfahrungen haben sie als unsicher oder unnöthig verworfen. Solche sind: *Nitrum antimoniatum, Regulus antimonii medicinalis, Tinctura antimonii tartarisata, genuina Mangoldii* und *saponata Schutzii, Sapo stibiatus, Cerussa antimonii etc.*

Antimonpräparate haben, als Arzeneimittel, eine überaus grofse Anwendbarkeit. Sie wirken, in gröfserer Dose eingenommen, als heftige Brechmittel, die bisweilen zugleich laxiren; in geringerer Dose machen sie Ekel und befördern das Aufhusten in Brustkrankheiten, auch unterhalten

und fördern sie die unmerkliche Ausdünstung. Ihr Gebrauch als Heilmittel wurde zuerst von Mönchen eingeführt, welche oft diese Mittel bei ihren Mitbrüdern mifsbrauchten und durch aufs Gerathewohl eingegebene gröfsere Dosen sehr gefährliche Wirkungen hervorbrachten, wodurch diese Präparate eine Zeit über von der Facultät in Paris gänzlich verboten wurden. Das Metall erhielt seinen Namen vom griechischen Worte ανti (gegen) und dem französischen *moine* (Mönch).

In den Künsten bedient man sich des Antimons als eine Beimengung zum Zinn und Blei, um sie härter zu machen, zur Reinigung des Goldes, und es macht ein Hauptbestandtheil der Metallmasse aus, deren man sich zum Schriftgiefsen bedient.

7. Tellur. *(Tellurium.)*

Dieses Metall kommt sehr selten und immer regulinisch in der Natur vor. Man hat es bisher nur in einigen siebenbürgischen Golderzen gefunden, worin es mit Gold und Silber, bisweilen auch mit Kupfer und Blei verbunden ist. In Norwegen hat man geringe Quantitäten davon in Verbindung mit Wismuth und Selenium gefunden. Man soll es auch in Connecticut in Amerika gefunden haben. Es wurde im Jahr 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt, welcher, aus Mifstrauen zu seiner eigenen Entscheidung, eine kleine Probe des neuen Metalls Bergman zuschickte, um zu erfahren, ob es Antimon war oder nicht. Bergman fand, dafs dieses Metall nicht Antimon war; aber wegen der geringen Quantität der eingesandten Probe, konnte er die Eigenschaften dieses Metalls nicht näher bestimmen. Dieses geschah erst 16 Jahre später, als Klaproth die Untersuchung dieser Golderze unternahm. Er bestimmte die charakteristischen Kennzeichen dieses neuen Metalls, und gab ihm den Namen *Tellurium*.

Das tellurreichste Erz wird gediegenes Tellur genannt, und besteht, nach Klaproth, aus $\frac{1}{4}$ pC. Gold,