

sammengebaut hat --, dass es die Bestimmung beider Säuren mit der gleichen Substanzmenge gestattet und schliesslich, dass es beide Säuren direct ermittelt und somit die mit jeder indirekten Methode verbundenen Fehlerquellen vermeidet.

**663. Alfred Stock und Werner Siebert:
Die Modificationen des Antimons.**

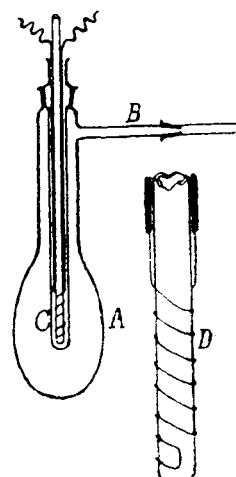
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. November 1905.)

Wie das Arsen existiert das Antimon in einer gelben, einer schwarzen und einer metallisch-grauen Modification.

Bisher findet sich nur die Letztere in der Literatur beschrieben. Sie ist die beständige Form, die einzige, die auch in der Natur vor kommt. Ihre Dichte ist 6.7; ihr Schmp. $632^{\circ}1$).

Reines, schwarzes Antimon lässt sich nach drei Methoden erhalten, die aber alle nur geringe Mengen darzustellen erlauben: durch Umwandlung aus der gelben Form, durch Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf flüssigen Antimonwasserstoff bei Temperaturen über -90° und durch schnelle Abkühlung der Dämpfe des gewöhnlichen Antimons. Zum letzteren Zweck bedienten wir uns eines Apparates, der dem gleich, in welchem wir früher schwarzes Arsen in gelbes überführten²⁾. Im Inneren des äusseren Gefässes A (s. Figur), das durch Rohr B mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden war, befand sich, durch einen Schliff gehalten, Rohr C. Sein unteres Ende konnte durch eine innen angebrachte Heizvorrichtung (ihr unteres Stück ist in D in natürlicher Grösse wiedergegeben) erwärmt werden. Diese Heizvorrichtung bestand aus einem Porzellanrohr, auf welches ein 0.25 mm starker Platindraht in der aus



¹⁾ Als Schmelzpunkt des Antimons ist in der älteren Literatur ca. 430° genannt. Hérard (Compt. rend. 107, 420 [1888]) erhielt durch Destillation von Antimon in einem Stickstoffstrom ein graues Pulver, das nach seiner Ansicht eine neue Modification des Antimons darstellte, wie er durch Bestimmung des Schmelzpunktes (614°) und der Dichte (6.22) bewiesen zu haben meinte. Auch er glaubte der Tradition, dass der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Antimons bei ca. 430° liege. Die Dichte fand er wohl wegen eines Oxydgehaltes des verwendeten Antimons zu gering; auch aus der Analyse geht hervor, dass seine vermeintliche neue Modification Oxyd einschloss.

²⁾ Diese Berichte 37, 4572 [1904].

der Figur ersichtlichen Weise bifilar gewickelt war. Durch Asbestpapier wurde der Draht in seiner Lage festgehalten. Seine Enden waren an zwei Stücke stärkeren Silberdraht angelöthet, der mit den Polen einer Accumulatorenbatterie in Verbindung stand. Durch Aenderung der Stromstärke konnte die Platinspirale und damit das untere Ende von *C* auf beliebige Temperaturen gebracht werden, die mittels eines in das Porzellanrohr gesteckten Thermometers oder Thermoelementes bestimmt wurden¹⁾. Anfangs brachten wir das Antimon, welches destillirt werden sollte, in einem kleinen Becherchen am Ende von *C* an, wie wir es seiner Zeit beim Arsen gethan hatten. Dann musste aber *C* bis auf Rothgluth erhitzt werden, ehe nennenswerthe Mengen Antimon sublimirten. Die Wärmestrahlung war dabei so gross, dass sich das Antimon trotz der Kühlung von *A* mittels flüssiger Luft stets als metallischer Spiegel absetzte. Wir bemühten uns in Folge dessen, die Sublimation des Antimons bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen. Dazu erzeugten wir zunächst auf *C* einen Belag von gewöhnlichem Antimon. *A* wurde evakuit und mit reinem Antimonwasserstoff gefüllt. Sobald jetzt *C* auf 160—170° erwärmt wurde, schied sich graues Antimon festhaftend ab. Nachdem der entstandene Wasserstoff mit der Quecksilberluftpumpe entfernt war, wurde *A* mit flüssiger Luft gekühlt und *C* allmählich auf höhere Temperatur gebracht. Die Sublimation des Antimons von *C* nach *A* in dem absoluten Vacuum begann bei 300°, entsprechend einer Angabe Demarçay's²⁾. Unter diesen Verhältnissen erfolgte die Abscheidung auf *A* in Form eines Spiegels von schwarzem Antimon, der ganz anders aussah als der gewöhnliche graue Antimonspiegel. Hielten wir die Temperatur in *C* nicht möglichst niedrig, so bekamen wir stets sogleich ein graues Sublimat. Die Darstellung einer etwas erheblicheren Menge schwarzes Antimon dauerte daher lange.

Das zweite Verfahren zur Gewinnung reinen schwarzen Antimons beruht auf der von Stock und Guttmann³⁾ gefundenen Oxydation des Antimonwasserstoffes durch Sauerstoff. Man leitet in flüssigen Antimonwasserstoff Sauerstoff in möglichst kleinen Blasen ein. Es empfiehlt sich, bei etwa —40° zu arbeiten; bei dieser Temperatur ist die Reactionsgeschwindigkeit nicht mehr so winzig wie bei niedrigeren Temperaturen und die Flüchtigkeit des Antimonwasserstoffes (Sdp. —19°) noch nicht gar zu gross. Auch hier erhält man nur kleine Mengen

¹⁾ Diese Heizvorrichtung ist auch bei der Darstellung des gelben Arsens der früher von uns empfohlenen Anwendung von Kryptol vorzuziehen.

²⁾ Compt. rend. 95, 183 [1885].

³⁾ Diese Berichte 37, 898 [1904].

schwarzes Antimon; aus 1 ccm flüssigem Antimonwasserstoff bekamen wir in $\frac{3}{4}$ Stunden 0.15 g. Nach dem Verdampfen des Antimonwasserstoffes wurde das feine, sammetschwarze Pulver durch Behandeln mit Salzsäure von Oxyd befreit, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Die dritte Bildungsweise des schwarzen Antimons kommt für seine praktische Darstellung nicht in Betracht. Es entsteht, sobald die gelbe Form des Antimons über -90° erwärmt oder bei tieferen Temperaturen dem Lichte ausgesetzt wird.

Das nach diesen drei Methoden dargestellte schwarze Antimon ist eine neue, vom metallischen verschiedene Modification. Es scheint immer amorph zu sein; wir haben an ihm niemals Kry stallisation beobachten können. Dass schwarzes Antimon leichter flüchtig ist als metallisches, beweist folgender einfache Versuch. Erhitzt man gewöhnliches Antimon in einem luftleeren Glasrohr, so bildet sich zuerst in einiger Entfernung von der erwärmt Stelle ein dünner Spiegel von schwarzem Antimon; bald danach erscheint zwischen diesem und dem sublimirenden Antimon ein metallisch grauer Beschlag.

Die Dichte des schwarzen Antimons beträgt 5.3¹⁾), ist also er heblich kleiner als die des grauen. Es ist chemisch activer als Letzteres. Es oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft. Das fein verteilte Antimon, welches man aus Sauerstoff und flüssigem Antimonwasserstoff erhält, entzündet sich manchmal, sobald es bei Zimmertemperatur mit der Luft in Berührung kommt. Lässt man bei seiner Darstellung den Sauerstoff zu lange einwirken, so färbt es sich oberflächlich schon bei der niedrigen Temperatur durch Bildung einer Oxydschicht grau. Durch Waschen mit Salzsäure ist das Oxyd zu entfernen; beim Trocknen erfolgt aber leicht wieder eine geringfügige Oxydation (die Antimonbestimmung gab 99.4 pCt. Antimon).

Erwärmst man das schwarze Antimon bei Luftabschluss, so geht es in das metallische über. Es ändert dabei Aussehen und Dichte. Die Umwandlung findet bei 400° momentan statt²⁾), erfolgt aber auch langsam beim Kochen mit Wasser. Die schwarze Modification scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur labil zu sein; stabil ist die metallische Form. Das lässt sich aus den unten mitgetheilten Beobachtungen und der Thatsache schliessen, dass alles natürlich

¹⁾ Eine genaue Dichtebestimmung werden wir ausführen, sobald uns grössere Mengen schwarzes Antimon zu Gebote stehen.

²⁾ Dass der Uebergang mit Wärmeentwicklung vor sich geht, ist dabei am Verdampfen eines Theiles des Antimons zu erkennen.

vorkommende Antimon metallisch ist. Das Antimon ist also wohl gleich dem Arsen monotrop. Die drei Elemente Antimon, Arsen und Phosphor zeigen die interessante Erscheinung, dass bei gewöhnlicher Temperatur beim ersten die metallische, beim zweiten die amorphe schwarze und beim dritten (bei Lichtabschluss) die gelbe Form¹⁾ beständig ist.

Schwarz aussehendes Antimon lässt sich noch auf verschiedene andere Weisen gewinnen als auf die bisher besprochenen. So erhält man beispielsweise durch Reduction einer Antimonchloridlösung mit Aluminium²⁾ und bei Zersetzung von Antimonnatrium mit Wasser³⁾ oder Antimonmagnesium mit Salzsäure das Antimon oft in anscheinend amorpher, schwarzer Form (vergl. auch die Antimonprobe in der qualitativen Analyse). Nach unseren Versuchen scheinen bei diesen Reactionen aber nur Gemische von schwarzem und metallischem Antimon zu entstehen. Häufig bildet sich dabei sogar ausschliesslich graues Antimon; in anderen Fällen lassen sich schon mit blossem Auge graue Theilchen neben schwarzen erkennen. Ein Antimon von schwarzer Farbe, welches aus Antimonnatrium und Wasser gewonnen war, hatte die Dichte 5.6, bestand also gleichfalls nicht aus reinem schwarzen Antimon. Durch Erwärmung im Vacuum nahm es Farbe und Dichte des metallischen Antimons an.

Viel schwieriger als die Darstellung des schwarzen Antimons ist die des gelben.

Stock und Guttmann⁴⁾ erhielten es beim Einleiten von Sauerstoff in flüssigen Antimonwasserstoff bei -90° . Höhere Temperaturen darf man nicht wählen, weil sich das Antimon dann schnell schwärzt, und auch niedrigere lassen sich nicht verwenden, weil der Antimonwasserstoff schon bei -91° erstarrt. Die Reactionsgeschwindigkeit ist bei -90° ausserordentlich gering. Wir fanden, dass ganz reiner trockner Sauerstoff mit dem Antimonwasserstoff oft erst nach langer Zeit reagiert; durch spurenweise Ozonisierung des Sauerstoffs lässt sich die Reaction stets sofort einleiten und etwas beschleunigen. Trotzdem gelang es uns nie, mehr als 4 mg gelbes Antimon darzustellen; bei Fortsetzung des Versuches erfolgte immer Schwärzung.

Stock und Guttmann nahmen seiner Zeit an, dass der gelbe Körper der gelben Modification des Arsen entspreche und gelbes Antimon sei. Da eine quantitative Analyse wegen der geringen Menge der erhaltenen Substanz nicht möglich war, stand ein schlüssiger Be-

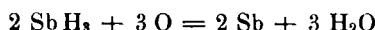
¹⁾ Die rothe natürlich ebenfalls.

²⁾ Böttger, Zeitschr. physikal. Ver. Frankfurt 1878/79, 16.

³⁾ Lebeau, Compt. rend. 134, 231, 284 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 898 [1904].

weis hierfür noch aus. Es liess sich aber immerhin annehmen, dass vielleicht ein Antimonwasserstoff mit kleinerem Wasserstoffgehalt als der gewöhnliche, SbH_3 , vorlag. Oder aber es konnte das nach der Gleichung



gebildete Wasser mit dem Antimon zu einer gelben Verbindung zusammengetreten sein.

Dass beim Erwärmen der gelben Substanz reines, schwarzes Antimon zurückblieb, hatten schon Stock und Guttmann nachgewiesen. Entstand dieses aus einem festen Antimonwasserstoff, so musste bei der Zersetzung Wasserstoff oder gasförmiger Antimonwasserstoff frei werden. Dass Ersteres nicht der Fall war, konnten wir leicht feststellen, als wir gelbes Antimon sich unter flüssigem Antimonwasserstoff erwärmen liessen. Die Schwärzung trat ohne die geringste Wasserstoffentwicklung ein. Schwieriger war die Entscheidung der Frage, ob nicht bei der Umwandlung Antimonwasserstoff entstehe. Wir stellten einige Milligramme des gelben Productes aus flüssigem Antimonwasserstoff und Sauerstoff dar und verdampften den überschüssigen Antimonwasserstoff im Vacuum der Quecksilberluftpumpe bei -90° . Als so kein Antimonwasserstoff mehr zu entfernen war, liessen wir das Gefäss mit dem gelben Körper Zimmertemperatur annehmen. Hierbei wurde allerdings eine geringe Menge gasförmiger Antimonwasserstoff frei. Wir bekamen z. B. 0.1 ccm SbH_3 (durch Schwefelkohlenstoff vollständig absorbirbar) aus 4 mg Antimon. Dasselbe Resultat erhielten wir aber, wenn sich der gelbe Körper schon bei der Darstellung schwarz gefärbt hatte. Auch dann wurde ein wenig Antimonwasserstoff entbunden, sobald sich das schwarze Antimon von -90° auf gewöhnliche Temperatur erwärmte. Daraus geht hervor, dass dieser Antimonwasserstoff von der feinvertheilten Materie nur mechanisch zurückgehalten wurde. Das kann nicht verwundern, wenn man daran denkt, dass -90° ja mehr als 70° unter dem Siedepunkte des Antimonwasserstoffs bei Atmosphärendruck liegt, und wenn man sich an die Dewar'sche Beobachtung erinnert, dass Holzkohle die Luft in einem geschlossenen Gefäss bei der Temperatur der flüssigen Luft bis zur Herstellung eines Kathodenvacuums adsorbirt. In unserem Falle wird der Antimonwasserstoff aber auch vielleicht von dem Eise gebunden, das neben gelbem Antimon bei der Reaction entsteht. Antimonwasserstoff ist ja in Wasser erheblich löslich.

Es blieb nun noch die Möglichkeit, dass das nach dem Verfahren von Stock und Guttmann dargestellte, sogenannte gelbe Antimon die Elemente des Wassers enthielt. Dass dem nicht so ist, konn-

ten wir durch die Auffindung einer neuen Reaction nachweisen, bei welcher gleichfalls gelbes Antimon entsteht, ohne dass Sauerstoff zugegen ist. Die Reaction $SbH_3 + 3Cl = Sb + 3HCl$ vollzieht sich auch in grosser Kälte. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist sie noch so heftig, dass sich das abgeschiedene Antimon in Folge der Reactionswärme dunkel färbt. Als wir aber Lösungen von Chlor und Antimonwasserstoff in flüssigem Aethan¹⁾ bei -100° auf einander wirken liessen, schied sich rein gelbes Antimon ab, das in allen Eigenschaften dem aus Sauerstoff und Antimonwasserstoff erhaltenen glich.

Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit reinem, flüssigem Aethan — alles bei -100° und rothem Lichte — wurde das gelbe Antimon bei derselben Temperatur im Vacuum der Quecksilberluftpumpe getrocknet²⁾. Aber auch hier erwies es sich als nicht völlig rein, sondern gab bei der Erwärmung geringe Gasmengen ab, die grösstentheils aus Chlor Kohlenwasserstoff bestanden. Die Methode hat aber theoretisches Interesse, weil sie eben zeigt, dass das gelbe Product auch bei Abwesenheit von Wasser entsteht; sie gestattet übrigens die Darstellung grösserer Mengen gelbes Antimon als die zuerst beschriebene. Wir stellten in einer Operation etwa ein Zehntel Gramm davon her.

Kurz erwähnt seien erfolglose Versuche, aus Ozon und Antimonwasserstoff zum gelben Antimon zu gelangen. Beim Einleiten von Sauerstoff mit 2 pCt. Ozongehalt in Antimonwasserstoff von -90° fand Explosion statt. Als wir eine Lösung von Ozou in flüssigem Sauerstoff mit festem Antimonwasserstoff, der in flüssiger Luft suspendirt war, zusammenbrachten, erfolgte keine Reaction. Diese trat erst bei höherer Temperatur, als die Luft schon verdampft war, und zwar wiederum unter Explosion, ein.

Das gelbe Antimon ist noch unbeständiger als das gelbe Arsen. Oberhalb -90° färbt es sich schon nach kurzer Zeit auch im Dunkeln schwarz. Im Sonnenlicht erfolgt die Schwärzung wie beim Arsen bereits bei noch tieferen Temperaturen. Durch diese Unbeständigkeit wird es erklärlich, dass wir bei dem oben beschriebenen Sublimationsversuch trotz der Kühlung mit flüssiger Luft nur schwarzes Antimon bekamen. Es muss berücksichtigt werden, dass die Temperatur der Innenwand des Gefässes A (s. die Figur auf S. 3837) in Folge der von

¹⁾ Flüssiges Aethan löst Chlor, Salzsäure und Antimonwasserstoff leicht auf. Letzteres scheidet sich beim Abkühlen wieder aus. Auch etwas Wasserstoff wird von kaltem, flüssigem Aethan aufgenommen.

²⁾ Wegen der experimentellen Einzelheiten sei auf die demnächst erscheinende Dissertation von W. Siebert, »Zur Kenntniss der Modificationen des Antimons und Arsenik« verwiesen.

C ausstrahlenden Wärme erheblich höher sein muss, als die Temperatur des Aussenbades¹⁾). Vielleicht liessen sich beim Kühlen mit flüssigem Wasserstoff, der uns nicht zur Verfügung stand, andere Resultate erzielen.

Sehr eingehend haben wir uns mit der Löslichkeit des gelben Antimons in Schwefelkohlenstoff beschäftigt, die ebenfalls schon von Stock und Guttmann untersucht worden war. Ihr sich hierauf beziehender Versuch sei mit ihren eigenen Worten beschrieben¹⁾: »Als wir in eine Lösung von Antimonwasserstoff in Schwefelkohlenstoff bei — 90° Sauerstoff einleiteten, fielen zwar bald die gelben Flocken des Antimons aus, d. h. die Löslichkeit bei dieser Temperatur ist Null oder ganz gering (bei — 80° löst Schwefelkohlenstoff nach Erdmann und v. Unruh auch kein gelbes Arsen mehr); sobald wir aber dann die Temperatur ein wenig steigen liessen, löste sich das gelbe Antimon mit intensiv gelber Farbe auf. Unmittelbar darauf begann aus der Lösung die Abscheidung schwarzen Antimons«. Bei Wiederholung dieses Versuches bekamen wir immer dasselbe Resultat, müssen es heute aber etwas anders deuten. Die gelbe Farbe, welche beim Erwärmen auftritt, kommt nicht der Lösung des gelben Antimons in Schwefelkohlenstoff zu, sondern sie verdankt der Umwandlung des gelben Antimons in schwarzes ihre Entstehung. Die Erscheinung ist die gleiche wie beim Arsen. Eine Lösung von gelbem Arsen in Schwefelkohlenstoff ist zunächst beinahe farblos. Nach einigem Stehen beginnt sie, sich gelb zu färben; sobald sich die Färbung bis zu intensivem Citronengelb gesteigert hat, fällt unlösliches, rothes oder schwarzes Arsen aus. Augenscheinlich löst sich dieses zunächst mit gelber Farbe colloidal. Die gelbe Lösung läuft, obwohl sie dem Auge fast klar erscheint, farblos ab, sobald man sie durch ein Filter giesst. Das colloidal gelöste Arsen bleibt dabei in unlöslicher Form zurück. Ganz ähnlich verhält sich das Antimon. Die gelbe Flüssigkeit, welche man bekommt, wenn man gelbes Antimon mit Schwefelkohlenstoff von etwa — 50° schüttelt, oder wenn man in Schwefelkohlenstoff von dieser Temperatur einige Zeit Sauerstoff einleitet, ist keine echte Lösung, sondern enthält nur unlösliches Antimon in colloidalem Zustande. Auch sie wird beim Filtriren farblos. Dass sie sich aber überhaupt bildet, ist ein indirekter Beweis

¹⁾ Bei unseren Versuchen zur Darstellung von gelbem Arsen erhielten wir ebenfalls die schwarze Modification, sobald zu schnell sublimirt wurde (diese Berichte 37, 4572 [1904]). Da gelbes Arsen nach Erdmann und v. Unruh unterhalb — 80° im Dunkeln dauernd haltbar sein soll, kann man wohl schliessen, dass die Innenwand von *A* dabei wärmer als — 80° geworden war.

²⁾ Diese Berichte 37, 900 [1904].

dafür, dass sich zunächst in der That etwas gelbes Antimon im Schwefelkoblenstoff auflöst. Die Löslichkeit ist jedoch in der Kälte sehr klein und wird erst bei einer Temperatur merklich, bei welcher die entstehende Lösung schon nicht mehr beständig ist, vielmehr alsbald zunächst die gelbe, colloïdale Lösung, dann den Niederschlag von roth gefärbtem, unmittelbar darauf schwarz werdendem Antimon bildet¹). Man findet auch hier weitestgehende Analogie zwischen Arsen und Antimon; nur erfolgt die Reaction, welche beim Arsen Stunden bei Zimmertemperatur braucht, beim Antimon schon bei -50° in einigen Secunden.

In jüngster Zeit erschienen mehrere Abhandlungen von Cohen und seinen Mitarbeitern²) über das sogenannte explosive Antimon, durch welche die Kenntuiss von der Natur dieses so lange Zeit rätselhaft gebliebenen Körpers ausserordentlich gefördert worden ist. Cohen weist nach, dass im explosiveu Antimon wahrscheinlich eine andere Modification des Antimons — er nennt sie α -Antimon — vorliege. Die »Explosion« ist die Umwandlung dieses α -Antimons in das gewöhnliche Antimon, die unter starker Wärmeentwicklung verläuft. Cohen fand, dass aus einem Gramm α -Antimon bei der Umwandlung etwa 20 Calorien frei werden. Wahrscheinlich ist das α -Antimon identisch mit dem oben beschriebenen schwarzen Antimon. Die von Cohen gemachten Angaben über die Dichte des α -Antimons würden sich mit dieser Annahme vertragen. Um die Frage zu entscheiden, müsste die Bildungswärme des grauen Antimons aus dem schwarzen bestimmt werden. Dazu wäre zunächst ein Weg zu suchen, auf dem sich das Letztere in grösserer Menge gewinnen liesse. Vielleicht kann man eine der angeführten Reductionsmethoden so ändern, dass sie reines schwarzes Antimon ergiebt; die Reinheit liesse sich ja durch Bestimmung seiner Dichte leicht beurtheilen. In dieser Richtung bewegen sich unsere augenblicklichen Versuche.

¹⁾ Bei der Reduction von Selenlösungen entsteht anfangs eine ähnliche gelbe, colloïdale Lösung, welche sehr schnell rothes Selen fallen lässt.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 1 [1904]; 50, 291 [1905]; 52, 129 [1905].