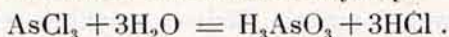
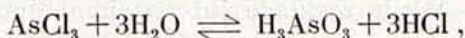


z drugiej zaś strony nadmiar wody rozkłada chlorek arsenu, podobnie jak chlorowcopochodne fosforu, na wolny kwas arsenawy  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  oraz kwas chlorowodorowy, np.:



W wodnych roztworach trójskorku arsenu mamy zatem właściwie do czynienia ze zjawiskami równowagi chemicznej, wyrażającymi się równaniem:



stosownie do prawa działania mas:

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{AsO}_3} \cdot c_{\text{HCl}}^3}{c_{\text{AsCl}_3} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^3} = \frac{c_{\text{H}_3\text{AsO}_3} \cdot c_{\text{HCl}}^3}{c_{\text{AsCl}_3}} = K.$$

Te stany równowagi chemicznej nie zostały jeszcze dotychczas ilościowo zbadane. W rozcieńczonych wodnych roztworach trójskorku arsenu równowaga jest przesunięta przeważnie na korzyść kwasu arsenawego, natomiast w roztworach trójjodku arsenu  $\text{AsJ}_3$  jest ona tak dalece przesunięta na korzyść trójjodku arsenu, że daje się on nawet przekształcać z wody, zwłaszcza zakwaszonej przez dodanie kwasu jodowodorowego.

Trójskorek arsenu rozpuszcza wiele substancji mineralnych, np. z metaloidów: jod, fosfor, siarkę, wreszcie sole chlorowcowe wielu metali, jak np.: jodek potasu, rubidu, rtęciowy, żelazowy i t. p. Trójskorek arsenu przewodzi nieźle prąd elektryczny (jego stała dielektryczna  $DE = 12,8$ ) i jonizuje w znacznej mierze rozpuszczone w nim sole.

#### ZWIĄZKI TIENOWE ARSENU.

##### TRÓJTLENK ARSENU (ARSZENIK) $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Najważniejszym połączeniem tlenowym arsenu jest trójtlenek arsenu  $\text{As}_2\text{O}_3$ , zwany białym arszemikiem, związek powstający podczas spalania arsenu w powietrzu. Technicznie otrzymuje się go jako produkt uboczny podczas fabrykacji kwasu siarkowego sposobem komorowym z piritów, zawierających arsen. Trójtlenek arsenu unosi się wraz z dwutlenkiem siarki, powstającym podczas prażenia piritów, w postaci pyłu i gromadzi się następnie w komorach osadowych.

Biały arszemik jest substancją stałą, nie daje się stopić w otwartych naczyniach, ponieważ jego prężność sublimacji



poniżej temperatury topnienia jest większą od ciśnienia atmosferycznego. Występuje on w trzech różnych odmianach polimorficznych, których warunki istnienia nie zostały dotychczas ściślej zbadane. Podczas powolnego ochładzania pary arsenikowej tworzy się arsenik szklisty—bezpociowy, który jest jednak nietrwały i powoli zamienia się na odmianę krystaliczną (masę porcelanową), krystalizującą w ośmiościanach układu regularnego. Odmianę krystaliczną można otrzymać również bezpośrednio przez szybkie ochładzanie pary arsenikowej. Jest to jedyna odmiana arseniku trwała w zwykłych warunkach temperatury; jest ona dosyć trudnorozpuszczalna w wodzie. Trzecią polimorficzną odmianę arseniku, nietrwałą jednoskośną, otrzymuje się przez powolne odparowywanie amonjakalnych (alkalicznych) roztworów zwykłego arseniku w wodzie.

Para arseniku posiada w temperaturach do  $1560^{\circ}$  gęstość, odpowiadającą podwójnemu wzorowi cząsteczkowemu  $(As_2O_3)_2$ ; powyżej zaś  $1800^{\circ}$  gęstość pary arseniku odpowiada wzorowi pojedynczemu  $As_2O_3$ . Dlatego też w wielu podręcznikach wzór arseniku podaje się jako  $As_4O_6$ , jednak ze względów dydaktycznych skład arseniku wyrażamy wzorem pojedynczym  $As_2O_3$ , podobnie jak skład wody wzorem  $H_2O$ , chociaż cząsteczki jej są spolimeryzowane w stanie ciekłym.

Arsenik jest związkiem bardzo trującym, to też stosuje się go bardzo często jako truciznę na myszy lub szczury, a także w celach samobójczych oraz zbrodniczych; zwłaszcza w wiekach średnich arsenik był bardzo często stosowany w celach skrytobójczych. Kroniki kryminalne wspominają o pewnej włosce, nazwiskiem Giulia Tofana, która zapomocą arseniku miała zgładzić przeszło 600 osób (roztwór arseniku, przygotowywany i sprzedawany przez nią, zwano »aqua di Tofana«).

Arsenik stosowany bywa w medycynie, jako środek leczniczy w niektórych chorobach skórnych oraz do leczenia malarji (trypanozomy). W stosowaniu jego należy jednak zachowywać pewną ostrożność, już bowiem dawki arseniku powyżej 0,1 gr są śmiertelne dla człowieka. Organizm ludzki może się jednak stopniowo przyzwyczaić nawet do dawek znacznie większych. Jako przykład mogą służyć górale tyrolscy i styryjscy, zwani »zjadaczami arseniku«, którzy stale go spożywają i to niejednokrotnie w dawkach dochodzących do 0,4 gr.



Czynią to dlatego, że arszenik ma rzekomo wzmacniać organy oddechowe, a przez to ułatwiać wspinanie się po górach. Również i hodowcy, a szczególnie handlarze żywym inwentarzem stosują bardzo często arszenik w celu nadania zwierzętom zabiedzonym lepszego, ponętniejszego wyglądu; arszenik przyspiesza bowiem odkładanie się tłuszczu w tkance podskórnej, a więc wywołuje u zwierząt, karmionych nim, zaokrąglenie się kształtów zewnętrznych, a u ludzi poprawę cery.

W technice arszenik stosuje się do wyrobu niektórych farb mineralnych (zielonych) oraz do odbarwiania stopów szkła, zanieczyszczonych domieszkami soli żelazawych. Zastosowania praktyczne polegają przeważnie na tem, że arszenik oddaje z łatwością tlen i odtlenia się na arsen metaliczny. Tak np. para arszeniku redukuje się węglem już w temperaturach niezbyt wysokich, co można z łatwością zademonstrować, ogrzewając w próbówce szczypkę arszeniku, pokrytą warstwą węgla drzewnego. Zauważymy wówczas powstawanie w górnych częściach próbówki lustra arsenowego. Podobnie wodne roztwory arszeniku odtleniają się kwasem ortofosforawym lub chlorkiem cynawym na arsen metaliczny, który wytrąca się z roztworu.

#### KWAS ARSENAWY (ORTOARSENAWY) $H_3AsO_3$ .

Arszenik rozpuszcza się niezbyt obficie w wodzie (w temperaturze  $15^\circ$  1 litr wody rozpuszcza 16,6 gr  $As_2O_3$ ); wodne roztwory posiadają smak słodkawy i wykazują słabą reakcję kwaśną.

Podczas rozpuszczania zachodzi proces hydratacji, wskutek którego tworzy się kwas arsenawy:



analogiczny do kwasu fosforawego  $H_3PO_3$ .

⊗ Nadzwyczajna powolność tego procesu dowodzi, że procesowi rozpuszczania bezwodnika,  $As_2O_3$  towarzyszy reakcja chemiczna, polegająca na uwodnieniu trójtlenku arsenu na kwas arsenawy; arszenik rozpuszcza się w wodzie tak wolno, że aby otrzymać jego roztwór nasycony, trzeba go klócić z wodą w ciągu kilku dni. Drucker, który zbadał szybkość rozpuszczania się arszeniku, dowiódł, że proces ten przyspieszają katalitycznie jony wodorowe i wodorotlenowe. Dowodzi to również, że mamy tu do czynienia z reakcją chemiczną, a nie mechanicznem zjawiskiem rozpuszczania. ⊗

W swoim czasie wykazałem jednak, że wodne roztwory arszeniku zachowują się tak, jak roztwory kwasu jednozasadowego, kwasu metaarsenawego wzoru  $\text{HAsO}_2$ , tworzącego sole jednometaliczne typu  $\text{Me}^I\text{AsO}_2$ . W pewnych jednak wypadkach, a mianowicie wtedy, gdy z wodnych roztworów arszeniku powstają sole trudnorozpuszczalne, zwane ortoarseninami, tracą się również i sole trójmetaliczne typu  $\text{Me}_3^I\text{AsO}_3$ , jak np. trudnorozpuszczalny ortoarsenin srebrowy  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ . Na zasadzie powyższych danych dochodzimy do wniosku, że w wodnych roztworach arszeniku istnieją obok siebie dwa kwasy arsenawe, a mianowicie kwas ortoarsenawy oraz kwas metaarsenawy w stanie równowagi, która wszakże jest przesunięta na korzyść kwasu metaarsenawego (w 90%):

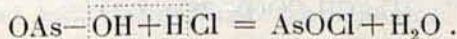


Stopień dysocjacji elektrolitycznej kwasu metaarsenawego jest bardzo nieznaczny, a mianowicie stała dysocjacji elektrolitycznej:

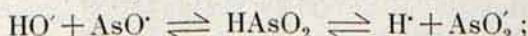


wynosi zaledwie  $K = 6 \cdot 10^{-10}$ . Wynikałoby stąd, że kwas metaarsenawy jest bardzo słabym kwasem, mniej więcej tej mocy, co kwas borowy ( $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$ ;  $K = 6,6 \cdot 10^{-10}$ ), a przeszło 160 razy słabszym od kwasu siarkowodorowego ( $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ ;  $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ ) oraz przeszło 60 od kwasu podchlorawego ( $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ ;  $K = 3,7 \cdot 10^{-8}$ ), natomiast nieco silniejszym od drugiego stopnia dysocjacji kwasu węglowego ( $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ;  $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ ).

Poza tem kwas metaarsenawy posiada tę jeszcze osobliwość, że tworzy sole nie tylko z silnymi zasadami, ale również i z bardzo silnymi kwasami, np.



Kwas metaarsenawy może zatem w wodnych roztworach odszczepiać zarówno jony  $\text{H}^+$ , jak i jony  $\text{OH}^-$ . Jest on, podobnie jak woda, elektrolitem amfoterycznym, dysocjuje bowiem w sposób następujący:

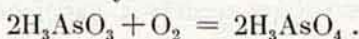


stopień jego dysocjacji zasadowej jest przeszło 10000 razy mniejszy od stopnia dysocjacji kwasowej ( $\text{HAsO}_2 \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{AsO}_2^-$ ;  $K = 1 \cdot 10^{-14}$ ).



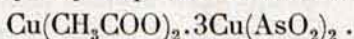
Będziemy mieli dalej sposobność zapoznania się z większą liczbą przykładów tego rodzaju elektrolitów amfoterycznych. Już teraz wszakże zaznaczyć należy, że wszystkie elektrolity amfoteryczne rekrutują się bądź z pośród bardzo słabych kwasów, bądź też z pośród bardzo słabych zasad. Wiele tych elektrolitów, zwłaszcza z pośród związków organicznych, odgrywa doniosłą rolę w procesach biochemicznych. Wystarczy wymienić aminokwasy organiczne oraz zbudowane z tych kwasów substancje białkowe; należą one również do kategorii elektrolitów amfoterycznych, zachowują się bowiem jednocześnie jako słabe kwasy oraz jako słabe zasady. Obecność substancyj białkowych w sokach zwierzęcych (w krwi) powoduje, że wykazują one reakcję prawie obojętną.

W roztworach kwaśnych kwas arsenawy zachowuje się jako czynnik słabo utleniający i oddaje tlen innym związkom, natomiast w roztworach zasadowych działa odtleniająco i utlenia się sam na kwas arsenowy:



Reakcja ta odbywa się już w zwykłej temperaturze w obecności tlenu powietrza.

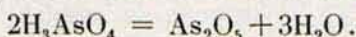
⊗ Na wzmiankę zasługują sole miedziowe kwasu arsenawego ze względu na ich zastosowanie w malarstwie. Są one zabarwione na kolor zielony. Arsenin miedzi  $\text{CuHAsO}_3$ , znany pod nazwą zieleni Scheelego, otrzymuje się przez dodanie roztworu arseniku w potażu do roztworu siarczanu miedziowego. Bardziej rozpowszechniona jest t. zw. zielen szwajnfurcka, otrzymywana przez zmieszanie gorących roztworów octanu i arseninu miedzi. Jest to sól zespolona, której skład empiryczny odpowiada wzorowi:



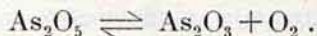
Farby arsenowe są bardzo trujące, i dlatego używanie ich do malowania pokoi i barwienia tapet jest bezwzględnie wzbronione. ⊗

#### PIĘCIOTLENEK ARSENU $\text{As}_2\text{O}_5$ .

Pięciotlenek arsenu  $\text{As}_2\text{O}_5$  otrzymuje się drogą pośrednią, przez odwadnianie kwasu arsenowego w temperaturze czerwonego żaru:



Jest to biała masa bezpostaciowa, której para dysocjuje w wyższych temperaturach na trójtlenek arsenu i tlen:



#### KWAS ARSENOWY (ORTOARSENOWY) $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

Kwas arsenowy  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  otrzymuje się przez utlenianie kwasu arsenawego zapomocą stężonego kwasu azotowego. Ze stężonych wodnych roztworów, posiadających lepkość syropu, wykrystalizowuje wodzian kwasu arsenowego  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , który w temperaturze  $110^\circ$  traci wodę i daje kwas bezwodny  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Ten ostatni zamienia się w temperaturze  $140$  do  $180^\circ$  na kwas pyroarsenowy  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ , który traci w temperaturze  $200^\circ$  jeszcze jedną cząsteczkę wody i tworzy kwas metaarsenowy  $\text{HAsO}_3$ . W roztworach wodnych kwasy meta- oraz pyro-arsenowy zamieniają się na kwas ortoarsenowy, jedynie trwały w tych warunkach.

Kwas ortoarsenowy jest, podobnie jak kwas ortofosforowy, kwasem trójjasadowym i tworzy trzy kategorie soli, zwane ortoarsenianami. Jest on kwasem średniej mocy, znacznie jednak słabszym od kwasu ortofosforowego. W wodnych roztworach dysocjacja elektrolityczna ogranicza się prawie wyłącznie do odszczepienia jednego atomu wodoru:



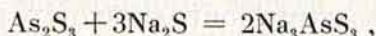
Wobec tego sole jednometaliczne  $\text{Me}^1\text{H}_2\text{AsO}_4$  wykazują odczyn słabokwaśny, sole zaś dwumetaliczne  $\text{Me}_2^1\text{HAsO}_4$  oraz trójmetaliczne  $\text{M}_3^1\text{AsO}_4$  — odczyn wybitnie alkaliczny. Z soli trójmetalicznych tylko sole potasowców rozpuszczają się w wodzie, z soli zaś jednometalicznych — również sole wapniowców; sole innych metali są natomiast trudnorozpuszczalne. Dodać należy, że ortoarseniany są izomorficzne z ortofosforanami.

#### ZWIĄZKI Z SIARKĄ.

Ze związków siarkowych arsenu najważniejszy jest trójsiarczek  $\text{As}_2\text{S}_3$ , występujący w przyrodzie jako minerał, zwany aurypigmentem. Stanowi on masę krystaliczną koloru żółtisto-żółtego, o budowie blaszkowatej. Otrzymuje się zarówno na drodze suchej przez stapianie arsenu metalicznego z siarką, jak również na drodze mokrej przez działanie siarkowodoru na roz-

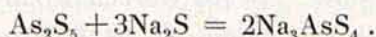


twory soli kwasu arsenawego. Otrzymany tym ostatnim sposobem trójsiarczek arsenu jest bezpostaciowy, łatworozpuszczalny w roztworach siarczków potasowców oraz siarczku amonu, a to wskutek tworzenia łatworozpuszczalnych soli tioarsenawych:



t. zw. tioarseninów, odpowiadających arseninom. Wolny kwas tioarsenawy  $\text{H}_3\text{AsS}_3$  jest nieznan.

Pięciosiarczek arsenu  $\text{As}_2\text{S}_5$  tworzy się zarówno przez stapianie obu pierwiastków składowych w odpowiednim stosunku wagowym, jak również przez strącanie zakwaszonych roztworów soli arsenowych siarkowodorem w temperaturze  $70^\circ$ . Podobnie jak trójsiarczek arsenu, rozpuszcza się on w roztworach siarczków potasowców, tworząc sole kwasu tioarsenowego:



Co do innych siarczków, to wystarczy wzmianka o istnieniu siarczku arsenu wzoru  $\text{AsS}$ , występującego w przyrodzie jako minerał, zwany realgarem oraz o istnieniu siarczku  $\text{As}_4\text{S}_3$ .

#### 4. ANTYMON Sb.

*Historja i występowanie.* Antymon metaliczny znany był już w starożytności, zwłaszcza w Babilonie. Wspominają o nim alchemicy arabscy X stulecia, a pseudo-Basilus Valentinus (XVI wiek) kreśli monograficzny opis jego własności, sposobów otrzymywania, przygotowywania stopów z innymi metalami i t. p. Starożytnym znany był również antymonit, stosowany jako kosmetyk do czernienia brwi. Różne inne związki antymonowe odgrywały w okresie jatrochemicznym wielką rolę jako środki lecznicze.

Antymon należy do pierwiastków stosunkowo rzadkich. W stanie rodzimym spotyka się w większych ilościach tylko w Australji. Częstszymi są jego połączenia z siarką oraz z tlenem, a w szczególności t. zw. antymonit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , senarmontyt  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , walentynit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  oraz serwantyt  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

*Otrzymywanie i zastosowanie.* Antymonit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  jest głównym surowcem do otrzymywania antymonu metalicznego. Minerał ten poddaje się naprzód prażeniu na powietrzu, wskutek czego zmienia się on na tlenek, który redukuje się zapomocą



węgla (z dodatkiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) na antymon metaliczny (regulus antimonii).

Antymon stosuje się w technice do przygotowywania różnych stopów metalicznych, dzięki temu, że podobnie jak fosfor i arsen zwiększa on znakomicie twardość metali, nie czyniąc ich wszakże zbyt kruchymi. Tak np. stop, składający się z 2 części antymonu, 7 części ołowiu oraz 1 części cyny, zwany twardym ołowiem, stosuje się do wyrobu czcionek drukarskich. Inny stop, składający się z 1 części antymonu i 9 części cyny z dodatkiem około 2% miedzi, jest używany pod nazwą metalu britania do wyrobu drobnych sprzętów, używanych w gospodarstwie domowym. Ślady antymonu czynią natomiast miedź bardzo kruchą, a złoto tak kruchem, że nie nadaje się do bicia monety.

Trójsiarczek antymonu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  używa się do wulkanizowania kauczuku; niektóre połączenia organiczne antymonu są używane w farbiarstwie, inne zaś w medycynie (np. emetyk).

*Odmiany alotropowe.* Antymon występuje w kilku odmianach alotropowych, z których najważniejsze są: antymon żółty, czarny oraz szary — metaliczny. Antymon żółty stanowi odmianę najbardziej czynną pod względem chemicznym, a zarazem najmniej trwałą; odpowiada on w zupełności arsenowi żółtemu oraz fosforowi białemu. Otrzymuje się go przez utlenianie antymonowodoru  $\text{SbH}_3$  w bardzo niskiej temperaturze ( $-100^\circ$ ).

Antymon czarny powstaje z antymonu żółtego pod działaniem światła, lub przez szybkie ochładzanie pary antymonowej. Jest on również nietrwały i zamienia się samorzutnie na antymon szary. Antymon szary, zwany także antymonem metalicznym, stanowi odmianę tego pierwiastka jedynie trwałą w zwykłych warunkach temperatury. W przyrodzie występuje on jako antymon rodzimy. Antymon szary posiada wygląd metaliczny, jest barwy srebrzysto-białej o silnym połysku, jest przytem tak kruchy, że daje się z łatwością proszkować. Mimo to przewodzi on ciepło oraz prąd elektryczny niewiele gorzej od metali właściwych. Antymon szary topi się w temperaturze  $630,5^\circ$ , a wrze w temperaturze  $1325^\circ$ . W temperaturze topnienia wykazuje dosyć znaczną prężność pary, wskutek czego podczas ogrzewania w rurkach szklanych wytwarza na zimnych ściankach lustro metaliczne, różniące się tem od lustra arsenowego, że nie tak łatwo daje się przepędzać z jednego miejsca na inne.



☒ Podczas elektrolizy zakwaszonego roztworu chlorku antymonu  $\text{SbCl}_3$  na platynowej katodzie wydziela się antymon »wybuchowy«. Posiada on tę właściwość, że przy potarciu nożem lub pilnikiem rozgrzewa się, wydziela gęsty biały obłok chlorku antymonu i zamienia się na zwykły antymon metaliczny. Cohen i jego uczniowie dowiedli jednak, że nie jest to odmiana czystego antymonu, lecz stały roztwór chlorku antymonu w antymonie metalicznym. ☒

Para antymonu posiada w temperaturze  $1500^\circ$  gęstość odpowiadającą cząsteczce trójatomowej  $\text{Sb}_3$ ; powyżej  $2000^\circ$  cząsteczki trójatomowe dysocjują na cząsteczki jednoatomowe. W stopach metalicznych cząsteczka antymonu jest przeważnie jednoatomowa, tak jak cząsteczki metali.

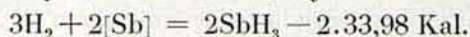
*Własności chemiczne.* Antymon stoi na granicy między metaloidami a metalami właściwymi. Wyższe jego tlenki zachowały jeszcze charakter bezwodników kwasowych, lecz niższe stopnie utlenienia tworzą już sole z kwasami (sole antymonyłowe  $\text{SbOX}$ ). Wobec tego związki antymonu z chlorowcami rozkładają się wodą w znacznie słabszym stopniu aniżeli związki chlorowcowe arsenu. Co się tyczy powinowactwa antymonu do innych pierwiastków, to z wodorem nie łączy się on bezpośrednio. Również i tlen nie działa nań w temperaturze zwykłej, lecz w temperaturach wysokich antymon spala się w tlenie, tworząc trójtlenek  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Chlorowce natomiast działają na antymon bardzo energicznie już w zwykłej temperaturze.

Związki antymonowe są dla organizmów zwierzęcych tak samo trujące, jak i związki arsenu, a objawy zatrucia podobne. Różnica w działaniu fizjologicznym polega na tem, że związki antymonowe drażnią błony żołądkowe i wywołują natychmiast wymioty. Z tego względu nie przenikają one przez tkanki i nie wywołują objawów zatrucia, towarzyszących zatruciu związkami arsenowymi. Niektóre związki antymonu, np. emetyk (tartarus stibiatus) są nawet stosowane w medycynie, jako środki wykrztuśne.

#### ZWIĄZKI Z WODOREM.

Antymon tworzy z wodorem jeden tylko związek antymonowodor, wzoru  $\text{SbH}_3$ . Związek ten, odkryty w r. 1837 przez Thomsona, powstaje, podobnie jak arsenowodor, przez działanie wodoru in statu nascendi na roztwory związków antymonowych. Otrzymuje się go również przez działanie kwasu

solnego na antymonek cynku, względnie antymonek magnezu. Jest to gaz bezbarwny o wstrętnym zapachu, przypominającym zapach siarkowodoru. Skrapla się w temperaturze  $-17^{\circ}$ , krzepnie w  $-88^{\circ}$ . Ciepło tworzenia się wynosi:



W wodzie rozpuszcza się w małych ilościach. Jako związek w wysokim stopniu endotermiczny, rozkłada się on samorzutnie już w zwykłej temperaturze, lecz w tempie powolnym, natomiast podczas ogrzewania do  $200^{\circ}$  w sposób gwałtowny. Na tem polega sposób wykrywania małych ilości antymonu metodą Marsha, stosowaną do wykrywania arsenu (str. 527).

Antymonki można uważać za pochodne antymonowodoru, w którym atomy wodoru zostały zastąpione metalami. Otrzymuje się je przez bezpośrednie działanie antymonu na metale, należy jednak zachować przytem pewne środki ostrożności ze względu na wielkie ciepło reakcji. Wszystkie antymonki posiadają połysk metaliczny i są najczęściej barwy szarej. Niektóre z nich bardzo dobrze krystalizują np.  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{ZnSb}$  i t. p. Powstawaniu antymonku glinu towarzyszy znaczne zwiększenie objętości, a mianowicie z  $7,07 \text{ cm}^3$  glinu i  $12,07 \text{ cm}^3$  antymonu, czyli razem z  $19,14 \text{ cm}^3$  powstaje  $23,7 \text{ cm}^3 \text{ AlSb}$ . Wszystkie antymonki topią się w temperaturach często znacznie niższych od temperatury topnienia odpowiedniego metalu. Podczas ogrzewania do wyższych temperatur rozkładają się trudno, wskutek małej lotności antymonu. Antymon, zarówno jak i jego związki z metalami, łatwo się utlenia tlenem, przyczem stopy z metalami łatwo utleniającami się, np. z potasem lub sodem, rozgrzewają się same aż do samozapłnienia. Niektóre antymonki, np. antymonek sodu i potasu, rozkładają się wodą już w zwykłej temperaturze, a w stanie sproszkowanym reagują z wodą nawet w sposób wybuchowy.

W przyrodzie występuje szereg antymonków w postaci krystalicznej.

#### ZWIĄZKI Z CHLOROWCAMI.

Antymon tworzy z chlorowcami dwa szeregi związków, prowadzących się od antymonu trój- oraz pięćcio-wartościowego. Własności fizyczne tych połączeń podaje następujące zestawienie:

	$\text{SbF}_3$	$\text{SbCl}_3$	$\text{SbBr}_3$	$\text{SbI}_3$	$\text{SbF}_5$	$\text{SbCl}_5$	$\text{SbBr}_5$	$\text{SbI}_5$
$t_f$	$292^{\circ}$	$73,4^{\circ}$	$96,6^{\circ}$	$170,8^{\circ}$	$7^{\circ}$	$4,0^{\circ}$	—	$79^{\circ}$
$t_w$	—	$223^{\circ}$	$280^{\circ}$	$400,4^{\circ}$	$150^{\circ}$	$92^{\circ}$ (30 mm)	—	—



Ze związków tych najważniejszy, a zarazem najdawniej znany jest trójsiarczek antymonu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , zwany w średniowieczu masłem antymonowem. Już Basilius Valentinus opisuje dokładnie sposób otrzymywania go zapomocą suchej destylacji mieszaniny trójsiarczku antymonu z chlorkiem rtęciowym:

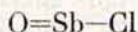


W laboratoriach trójsiarczek antymonu otrzymuje się bądź przez spalanie antymonu w chlorze, bądź też przez gotowanie trójsiarczku antymonu ze stężonym kwasem solnym. Jest to biała masa krystaliczna o konsystencji masła, topi się w temperaturze  $73,4^\circ$ , a wrze w  $223^\circ$ . W wodzie rozpuszcza się, ulegając częściowej hydrolizie na tlenochlorek:

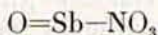


który zachowuje się tak, jak sól zasady  $\text{SbO}(\text{OH})$ , zwanej wodorotlenkiem antymonylu.

⊗ Rodnik  $\text{SbO}$ , zwany antymonylem, występuje w szeregu soli w roli jednowartościowego kationu. Mamy więc związki następujące:



chlerek  
antymonylu



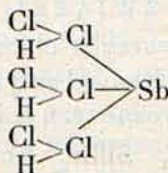
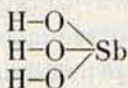
azotan  
antymonylu



siarczan  
antymonylu

Na wzmiankę zasługuje potasowo-antymonylowa sól kwasu winowego, o wzorze:  $\text{KOOCH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}(\text{SbO})$ . Sól ta dawniej używana była w medycynie pod nazwą emetyku (»tartarus stibiatus«), jako środek wykrztuśny. Dziś zastąpiono ją preparatami organicznymi (np. apomorfina). ⊗

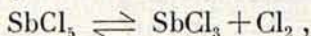
Z chlorkami metali, zwłaszcza z chlorkami potasowców, trójsiarczek antymonu tworzy sole zespolone, przeważnie typu  $\text{Me}_3^+\text{SbCl}_6^-$ , jak np.  $\text{K}_3\text{SbCl}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{SbCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{SbCl}_6$ , które można rozpatrywać jako sole kwasu chloroantymonowego  $\text{H}_3\text{SbCl}_6$ :



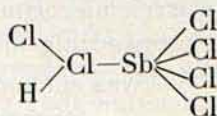
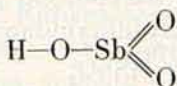
Sole te ulegają jednak w wodnych roztworach częściowemu

rozkładowi na części składowe, stanowią przeto przejście od soli zespolonych do soli podwójnych.

Trójdychlorek antymonu przylacza z łatwością cząsteczkę chloru, tworząc pięciochlorek antymonu  $\text{SbCl}_5$ , ciecz żółtawa o nieprzyjemnym zapachu, krzepnącą w temperaturze  $4,0^\circ$  i wrzącą w temperaturze  $92^\circ$  (pod ciśn. 30 mm). Pary pięciochloru antymonu ulegają w nieco wyższych temperaturach dysocjacji termicznej:



wobec czego związek ten działa jak wolny chlor i dlatego też stosuje się w chemii organicznej jako czynnik chlorujący (przenosiciel chloru). Pięciochlorek antymonu tworzy, podobnie jak trójdychlorek, z chlorkami potasowców sole zespolone typu  $\text{Me}^1\text{SbCl}_6$ , wyprowadzające się od kwasu chloroantymonowego  $\text{HSbCl}_6$ , powstałego z kwasu metaantymonowego  $\text{HSbO}_3$  przez zastąpienie każdego atomu tlenu dwoma atomami chloru:



#### ZWIĄZKI TIENOWE.

W zwykłej temperaturze tlen nie działa na antymon, w temperaturach wysokich natomiast antymon spala się w powietrzu na trójtlenek  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , będący substancją stałą, prawie nierozpuszczalną w wodzie oraz w kwasach rozcieńczonych. Trójtlenek antymonu występuje w przyrodzie jako minerał, zwany walentynitem (kryształy układu rombowego) oraz senarmontytem (regularnego). Trójtlenek antymonu tworzy ze stężonym kwasem solnym trójdychlorek antymonu. Reakcja ta jest jednak odwracalna i prowadzi do stanów równowagi chemicznej, wyrażających się równaniem:

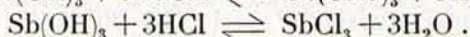


Kwas antymonawy  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  otrzymuje się drogą pośrednią przez rozkład kwasu antymonylowinowego kwasem siarkowym. Wolny kwas antymonawy znany jest tylko w stanie bezpostaciowym (koloidalnym) i samorzutnie rozkłada się na trójtlenek antymonu i wodę.

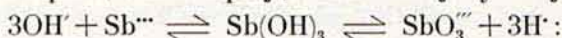
Kwas antymonawy występuje jako kwas ortoantymono-



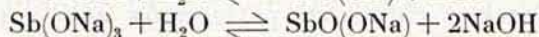
nawy  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  oraz jako kwas metaantymonawy  $(\text{HO})\text{SbO}$ ; jest to związek amfoteryczny, tworzy bowiem z mocnymi zasadami sole, zwane antymonianami, z mocnymi kwasami, zaś sole, w których antymon jest kationem:



Kwas ortoantymonawy dysocjuje zatem elektrolitycznie w nieznacznym stopniu, odszczepiając zarówno jony  $\text{H}^+$  jak i  $\text{OH}^-$ :



Woda hydrolizuje oba rodzaje tych soli. Tak np.:



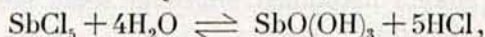
Pięciotlenek antymonu  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  otrzymuje się przez energiczne utlenianie antymonu stężonym kwasem azotowym, jako żółty proszek nierozpuszczalny w wodzie. Od pięciotlenku antymonu wyprowadzają się trzy kwasy antymonowe:

kwas metaantymonowy  $\text{HSbO}_3$

„ pyroantymonowy  $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$

„ ortoantymonowy  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ .

Kwas ortoantymonowy  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  otrzymuje się przez hydrolizę pięciochloru antymonu wodą:



lub też przez rozkład soli, zwanych ortoantymonianami, kwasem azotowym:

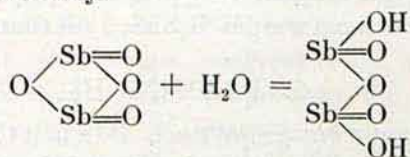


Z kwaśnych roztworów wydziela się wolny kwas ortoantymonowy w postaci trudnorozpuszczalnego osadu bezpostaciowego (koloidalnego), rozpuszczającego się w roztworach zasad.

Tylko antymoniany potasowców są łatwo rozpuszczalne w wodzie, antymoniany wszystkich innych metali są natomiast trudno rozpuszczalne. Pyroantymonian dwusodowy  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  jest w wodzie dosyć trudnorozpuszczalny, dlatego też stosuje się go w analizie jakościowej, jako odczynnik do wykrywania jonów sodu.

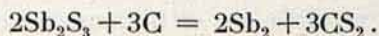
Kwas antymonowy jest dosyć słabym kwasem, nie wykazuje jednak własności zasadowych tak, jak kwas antymonawy.

Obok wymienionych wyżej dwóch tlenków antymonu istnieje jeszcze czterotlenek  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , występujący w przyrodzie jako minerał, zwany serwantytem lub ochrą antymonową. Jest to biały proszek, nierozpuszczalny w wodzie. Stapiany z wodorotlenkami potasowców tworzy sole typu  $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Sb}_2\text{O}_5$ , zwane podantymonianami, wyprowadzające się od kwasu podantymonowego  $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$ . W czterotlenku antymonu, zarówno jak i w kwasie podantymonowym, należy przyjąć antymon jako pierwiastek czterowartościowy, jak to wynika z następujących wzorów budowy:



#### ZWIĄZKI Z SIARKĄ.

Antymon tworzy z siarką połączenia tych samych typów, co i z tlenem. Najważniejszy z nich jest trójsiarczek antymonu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , występujący w przyrodzie jako minerał zwany antymonitem, będący najważniejszą rudą antymonową. Jest to substancja krystaliczna, topiąca się w temperaturze  $550^\circ$  i przewodząca nienajgorzej prąd elektryczny. Z antymonitu otrzymuje się antymon metaliczny przez prażenie z węglem w wyższych temperaturach. Proces ten wyraża się następującym równaniem:



W temperaturach powyżej  $360^\circ$  antymonit redukuje się również zapomocą wodoru, proces ten jest jednak ograniczony i prowadzi do stanów równowagi, wyrażających się równaniem:



W miarę wzrostu temperatury równowaga ta przesuwana na korzyść siarkowodoru, jak to wynika z następujących danych liczbowych:

temperatura	$440^\circ$	$510^\circ$	$555^\circ$	$610^\circ$	$625^\circ$
% $\text{H}_2\text{S}$ . . . .	43,2	48,6	51,8	56,0	56,9.

Antymonit nie rozpuszcza się w wodzie. W roztworach siarczków potasowców oraz w roztworach wodorotlenków potasowców rozpuszcza się jednak, tworząc tiosole, typów ogólnych:  $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{SbS}_3$ ,  $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Me}^{\text{I}}\text{SbS}_2$  oraz  $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Sb}_4\text{S}_7$ , wyprowadzające



się od kwasów tioantymonowych:  $H_3SbS_3$  (orto),  $H_4Sb_2S_5$  (pyro),  $HSbS_2$  (meta) i  $H_2Sb_4S_7$ .

Znany jest również tlenosiarczek antymonu (kermes)  $Sb_2S_2O$ , stosowany jako farba mineralna w malarstwie olejnym.

Pięciosiarczek antymonu  $Sb_2S_5$  strąca się siarkowodorem z kwaśnych roztworów pięciochlorku antymonu pod postacią masy bezpostaciowej o barwie ciemnopomarańczowej. Rozpuszcza się w roztworach siarczków potasowców oraz wodorotlenków potasowców wskutek tworzenia z temi substancjami tiosoli typu  $Me_3SbS_4$ , wyprowadzających się od kwasu siarkoantymonowego  $H_3SbS_4$ , nieznanego w stanie wolnym.

## 5. BIZMUT Bi.

*Występowanie i otrzymywanie.* Bizmut, ostatni z azotowców, należy do rzadkich pierwiastków. W przyrodzie występuje przeważnie w stanie wolnym, jako bizmut rodzimy, towarzyszy zazwyczaj kobaltowi oraz srebru. Ze związków spotyka się trójtlenek  $Bi_2O_3$ , jako t. zw. ochra bizmutowa oraz trójsiarczek  $Bi_2S_3$ , zwany błyszczem bizmutowym lub bizmutynem.

Bizmut metaliczny znany był już w XV stuleciu, nieco dokładniej zbadał go dopiero Bergmann w końcu XVIII stulecia.

Dawniej otrzymywano bizmut przez wytapianie jego rud w niskiej temperaturze. Obecnie rudy te poddaje się naprzód procesowi prażenia (utleniania), następnie miesza się z węglem i żelazem i wytapia się w temperaturach niezbyt wysokich. Otrzymany tą drogą surowy bizmut stapia się ponownie z substancjami silnie utleniającymi, np. azotanem potasu, w celu usunięcia domieszek takich pierwiastków, jak arsen, siarka, selen, tellur i t. p.

*Charakter chemiczny.* Bizmut, jako pierwiastek o ciężarze atomowym 209,0, jest końcowym członem szeregu azotowców i posiada własności istotnego metalu. W związkach występuje on przeważnie jako pierwiastek trójwartościowy, jego tlenki mają charakter zasadowy, a połączenia z metaloidami — charakter istotnych soli.

*Własności.* Bizmut jest metalem koloru różowawo-srebrzystego, o budowie grubo-krystalicznej, dlatego też jest kruchy i daje się z łatwością proszkować. Jest to metal ciężki,  $d_{20^\circ} = 9,80$ , topi się w temperaturze  $271^\circ$ , a wrze w temperaturze  $1420^\circ$ .



Podczas stapiania kurczy się znacznie, podobnie jak lód, różniąc się tem wybitnie od innych metali.

Para bizmutu składa się z mieszaniny cząsteczek dwu- i jednoatomowych:  $\text{Bi}_2 \rightleftharpoons 2\text{Bi}$ , natomiast w roztworach metali, np. rtęci, cząsteczka bizmutu jest jednoatomowa. Podobnie, jak inne metale, przewodzi on bardzo dobrze prąd elektryczny oraz ciepło. Przewodnictwo elektryczne wzrasta w miarę obniżenia temperatury tak, jak przewodnictwo właściwych metali.

Bizmut jest odporny w niskich temperaturach na działanie tlenu powietrza i zbliża się pod tym względem do metali szlachetnych takich, jak miedź i srebro. W temperaturach wysokich spala się natomiast płomieniem niebieskawym na trójtlenek  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Podobnie jak inne metale rozpuszcza się w kwasach, np. w kwasie azotowym oraz w gorącym kwasie siarkowym.

Z metalami tworzy stopy, topiące się w bardzo niskich temperaturach; np. stop Rosego, składający się z 1 cz. cyny + 1 cz. ołowiu + 2 cz. bizmutu, topi się w temperaturze  $94^\circ$ , stop Wooda, składający się z 1 cz. cyny + 2 cz. ołowiu + 1 cz. kadmu + 4 cz. bizmutu, topi się w  $70^\circ$ . Jeszcze łatwiej topią się stopy bizmutu, zawierające amalgamaty rtęci, stosowane w dentystyce.

#### ZWIĄZKI Z WODOREM.

Bizmut nie łączy się bezpośrednio z wodorem. Związek wodorowy, bizmutowódór  $\text{BiH}_3$ , otrzymany działaniem wodoru in statu nascendi na roztwory soli bizmutowych, jest bardzo nietrwały.

⊗ Do r. 1918 wszelkie próby otrzymania bizmutowodoru tą samą metodą, jaką otrzymuje się arsenowódór i antymonowódór, t.j. przez działanie kwasu siarkowego lub solnego na cynk w obecności soli bizmutu, spełzły na niczem. Należało więc wnioskować, że bizmutowódór nie tworzy się w tych warunkach, lub też powstaje w ilościach niesłychanie drobnych, z powodu nietrwałości i wskutek tego obecność jego nie daje się stwierdzić zwykłymi metodami chemicznymi. Dopiero w r. 1918 Paneth dowiódł istnienia tego związku w sposób pośredni, zapomocą nader oryginalnej metody. ⊗

⊗ W rozdziale, poświęconym pierwiastkom promieniotwórczym (tom II), dowiemy się o istnieniu t. zw. »izotopów«. Są to pierwiastki, różniące się nieco ciężarami atomowymi, ale identyczne pod względem własności chemicznych. Otóż bizmut



posiada kilka takich izotopów wśród pierwiastków promieniotwórczych. Jednym z izotopów bizmutu jest produkt samorzutnego rozpadu toru, zwany »torem C«. Tor C musi posiadać te same własności chemiczne i tworzyć te same związki co bizmut. Jego ciężar atomowy wynosi 212, jest więc nieco większy od ciężaru atomowego bizmutu (209). Poza tem tor C jest promieniotwórczy, dzięki czemu może być wykryty w nadzwyczajnie małych ilościach. Pierwiastki promieniotwórcze wysyłają bowiem promienie, które jonizują powietrze i wywołują wyładowanie elektroskopu. Jest to reakcja znacznie czulsza od wszystkich reakcyj chemicznych, zdolna jest bowiem wykazać ilości wynoszące  $\frac{1}{1000000000000}$  (jedną biljonową) część miligrama. ☒

☒ Na tej właściwości toru C Paneth oparł swe doświadczenia. Rozpuszczał on mianowicie magnez, pokryty osadem toru C, w rozcieńczonym kwasie solnym i badał wydzielający się wskutek reakcji wodór. Okazało się, że wodór ten jest promieniotwórczy i że jego własności promieniotwórcze są zupełnie zgodne z własnościami toru C. W ten sposób dowiedziono, że tor C tworzy z wodorem »in statu nascendi« związek gazowy, wodorek toru C, podobnie jak arsen i antymon. Gaz ten rozkłada się w ogrzanej rurce (podobnie jak wodorki arsenu i antymonu), wydzielając tor C i skrapla się z mieszaniny w  $-180^{\circ}$ . Ponieważ tor C jest izotopem bizmutu, a więc zgadza się z nim zupełnie pod względem chemicznym, przeto taki sam wodorek musi tworzyć i bizmut. ☒

#### PORÓWNANIE WODORKÓW AZOTOWCÓW.

Fosforowodór, arsenowodór, antymonowodór oraz bizmutowodór otrzymuje się przez redukcję związków tlenowych wodorem in statu nascendi, albo też przez hydrolizę fosforków, arsenków, antymonków oraz bizmutków metali.

Wszystkie wodorki azotowców są związkami gazowymi, skraplającymi się w niskich temperaturach na cieczy bezbarwne. Lotność tych związków maleje w miarę wzrostu ciężaru atomowego azotowca; wyjątek stanowi amonjak, co tłumaczy się asocjacją jego cząsteczek w stanie ciekłym. Podobnie jak woda, amonjak daje połączenia cząsteczkowe z licznymi solami, tworząc związki analogiczne do soli uwodnionych, zwane amonjakatami. Ciekły amonjak jest po wodzie jednym z najlepszych rozpuszczalników soli.

Wszystkie połączenia wodorowe azotowców posiadają charakterystyczny zapach, a związki fosforu, arsenu oraz antymonu są zarazem silnymi truciznami ( $\text{SbH}_3$  jeszcze w rozcieńczeniu 0,01% zabija myszy). Trwałość tych związków zależy od ciepła powstawania; najtrwalszy jest amoniak oraz fosforowodor, arsenowodor i antymonowodor ulegają natomiast w wyższych temperaturach rozkładowi, który może nawet przebiegać wybuchowo. Tę własność arsenowodoru i antymonowodoru wykrywano w metodzie Marsha do wykrywania drobnych ilości arsenu i antymonu.

Wskutek łatwości, z jaką się rozkładają połączenia wodorowe azotowców, są one środkami redukcyjnymi. Wodór tych związków daje się zastępować metalami, przyczem fosforki i arsenki potasowców i wapniowców przypominają pod wieloma względami azotki, fosforki i arsenki metali ciężkich, zachowują się natomiast podobnie do związków intermetalicznych.

#### ZWIĄZKI Z CHLOROWCAMI.

Z chlorowcami bizmut łączy się bezpośrednio, tworząc związki typu  $\text{BiX}_3$ , z fluorem zaś dwa związki  $\text{BiF}_3$  oraz  $\text{BiF}_5$ . Najważniejsze z tych połączeń to trójtlenek bizmutu  $\text{BiCl}_3$ , otrzymywany bądź przez bezpośrednie działanie chlorem na bizmut, bądź też przez rozpuszczanie trójtlenku bizmutu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w kwasie solnym. Jest to biała masa krystaliczna, topiąca się w temperaturze  $232,5^\circ$ , a wrząca w temperaturze  $447^\circ$ , hydrolizuje się wodą na tlenochlorek bizmutu  $\text{BiOCl}$ :



Tlenochlorek jest to biały proszek drobnokrystaliczny, stosowany w kosmetyce jako szminka.

To zachowanie się trójtlenku bizmutu wskazuje na to, że bizmut ma charakter metaloidowy. Trójtlenek bizmutu tworzy z chlorkami potasowców oraz innych metali zespolone sole chlorowcowe typów  $\text{Me}^1\text{BiCl}_4$  oraz  $\text{Me}^2\text{BiCl}_5$ , wyprowadzające się od chlorokwasów  $\text{HBiCl}_4$  i  $\text{H}_2\text{BiCl}_5$ ; w wolnym stanie tylko  $\text{HBiCl}_4$  jest znany w postaci stałej, krystalicznej.

#### ZWIĄZKI Z TLENEM.

Przez spalanie bizmutu metalicznego w powietrzu otrzymuje się trójtlenek bizmutu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pod postacią żółtego proszku krystalicznego, przewodzącego prąd elektryczny w spo-



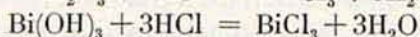
sób elektrolityczny. Trójtlenek, topiący się w temperaturze 817,0°, występuje w trzech odmianach polimorficznych.

Z wodą trójtlenek bizmutu tworzy wodorotlenek  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , będący substancją galaretowatą, łatworozpuszczalną w kwasach, rozpuszczającą się poza tem w stężonych roztworach wodorotlenków potasowców. Wodorotlenek bizmutu jest przeto związkiem amfoterycznym o charakterze kwasowo-zasadowym; w przeciwstawieniu do kwasu antymonawego  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  przeważa w nim jednak charakter nie kwasowy, lecz zasadowy.

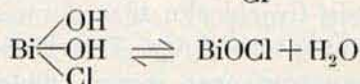
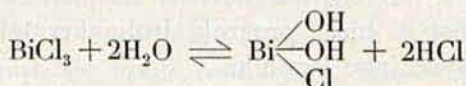
Podczas suszenia wodorotlenek bizmutu traci już w zwykłej temperaturze jedną cząsteczkę wody, zamieniając się na żółtawą masę krystaliczną, meta-wodorotlenek:



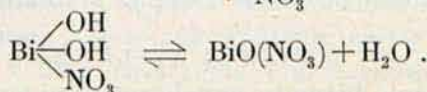
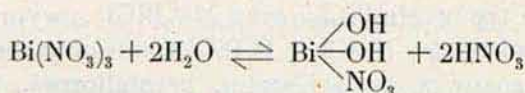
Zarówno trójtlenek bizmutu, jak i wodorotlenek bizmutu rozpuszczają się w silnych kwasach, tworząc odpowiednie sole bizmutowe, np.:



Sole te są dosyć trwale w stężonych wodnych roztworach, zwłaszcza w obecności nadmiaru kwasów. W roztworach rozcieńczonych ulegają one jednak hydrolizie na sole zasadowe, względnie na sole metawodorotlenku  $\text{BiO}(\text{OH})$ , trudnorozpuszczalne w wodzie. Jeśli przeto rozcieńczać wodą stężone roztwory soli bizmutowych, to z roztworów tych wydzielają się trudnorozpuszczalne sole zasadowe, np.:



lub



⊗ Sole bizmutu tworzą więc wskutek hydrolizy sole jedno-wartościowego rodnika  $\text{BiO}$ , zwanego bizmutylem, po-

dobnie jak wskutek hydrolizy soli antymonu powstają związki antymonylu (str. 540). ☒

W procesach tych woda działa na sole bizmutowe, jako bardzo słaba zasada, odbierając tym solom ich kwas. Jeszcze energiczniej działają silne zasady, które z roztworów soli bizmutowych strącają wolny wodorotlenek bizmutu  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ .

Z soli zasadowych bizmutu zasadowy azotan bizmutu



jest stosowany w medycynie pod nazwą bismutum subnitricum lub magisterium bismuti, jako środek leczniczy w chorobach organów trawiennych. W kosmetyce jest używany jako szminka.

☒ Poza tem w medycynie stosowane są sole bizmutylu z kwasami organicznymi, np. gallan bizmutu (bismutum subgallicum), zwany dermatolem. Stosuje się go do dezynfekcji ran zamiast jodoformu, ma bowiem w porównaniu z tym ostatnim tę zaletę, że jest bezwonny. ☒

Z innych tlenków bizmutu istnieją jeszcze  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  oraz  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ .

Pięciotlenek bizmutu  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  jest bardzo trudnorozpuszczalny w wodzie, znacznie łatwiej rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków potasowców, wobec czego prawdopodobne jest, że tworzy on z wodą wodzian wzoru  $\text{HBiO}_3$ , posiadający słabo wyrażone własności kwasowe (kwas bizmutowy).

#### ZWIĄZKI Z SIARKĄ.

Przez stapianie bizmutu metalicznego z siarką otrzymuje się trójsiarczek bizmutu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  w postaci szarych kryształów. Ten sam trójsiarczek bizmutu otrzymuje się na drodze mokrej przez działanie siarkowodorem na roztwory soli bizmutowych. Trójsiarczek bizmutu nie rozpuszcza się w kwasach, rozpuszczają go natomiast stężone roztwory siarczków potasowców, tworząc z nim złożone tiosole, np.  $4\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 (= \text{K}_8\text{Bi}_2\text{S}_7)$ .

☒ Ostatnim członem szeregu tlenowców jest rzadki i nietrwały pierwiastek promieniotwórczy, odkryty w r. 1897 w rudzie uranowej przez Marję Skłodowską-Curie i nazwany przez nią na cześć jej ojczyzny — polonem. O tym pierwiastku pomówimy obszerniej w drugim tomie niniejszego podręcznika w związku z radem i innymi pierwiastkami promieniotwórczemi. ☒