

kle z dwóch warstw powstaje; górna jest brudno-żółta; dolna czarno-brunatna, sklista. Masa spalona zawiera siarczan potażu, kwas antymonowy, potaż i siarko-antymonian potażu; woda zabiera z niej siarczan potażu, potaż i siarek potassium; przytém tworzy się nieco kermesu, który w części do roztworu gorącego przechodzi i w czasie stygnięcia osiada; nakoniec, w roztworze zostaje siarka złota, którą kwasy strącają. Pozostały *Crocus* zatrzymuje nieco kermesu; od niego nabywa koloru brunatnego. W ogóle, nazwiskiem *Crocus* oznaczają materye, zostające po wyługowaniu *hepar antimonii*. Pod mikroskopem okazuje się w nim, dosyć wiele kryształków kwasu antymonowego.

361. **Szkło antymonowe** (*Vitrum antimonii*, *Spiesglanzglas*), ma wejrzenie szkła ciężkiego, z kolorem hyacyntowym. Mało rozpuszcza się w wodzie. Otrzymują je przez stopienie popiołu antymonu; zawiera około $\frac{1}{50}$ siarczyku antymonowego, od którego moc koloru zależy.

Ruda *Rothspiessglanzerz*, jest podobnym związkiem. Według analizy *Rasego* ma skład: $S_3Sb + SbO_3$.

Crocus antimonii i *vitrum antimonii*, z powodu zapasu kwasu antymonowego, były używane do wyrabiania emetyku. (Winian i antymonian potażu).

Związki fosforu, arszeniku i antymonu z haloidami.

Ciała haloidowe łączą się z niemi bezpośrednio, nawet w temperaturze zwyczajnej, z fenomenami ognia (k. 94, 97, 100). Fosfor i antymon, wydają po dwa

związki odpowiednik kwasów; dotąd znany tylko jeden chlorek arszeniku, kwasowi arsenikowemu odpowiedni.

362. Chlorek fosforowy, Cl_3P . (Protochlorure de phosphore. Phosphorchlorür,) jest rozciekiem bezbarwnym, c. g. 1,45; wrze w $+78^\circ$; w powietrzu może dymi, wydaje zapach nieprzyjemny, duszący; rozpuszcza fosfor; w wodzie tonie, zwolna w niej rozpuszcza się i rozkłada, na kwas solny i fosforowy; jeżeli zawiera fosfor rozpuszczony, część ta zostaje bez zmiany.

W stanie pary ma c. g. 4,742 i powstaje:

$$\text{z } \frac{1}{4} \text{ ob. pary fosforu} = 1,0845$$

$$\text{1 } \frac{1}{2} \text{ ob. chloru} \dots = 3,6600$$

co daje c. g. obliczoną = 4,7445, zgodną z c. g. doświadczeniem znaną.

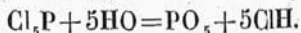
363. Chlorek fosforyczny, Cl_5P . (Perchlorure de phosphore. Phosphorchlorid.) biały, krystaliczny; wrze w $+148$, wydaje parę c. g. 3,660, złożoną:

$$\text{z } \frac{1}{4} \text{ ob. fosforu} = 1,084$$

$$\text{1 ob. chloru} = 2,440$$

$$3,525$$

Z wodą rozkłada się na kwas fosforyczny i solny:



364. Skład tych związków możemy wyznać, oznaczając ilość zawartego w nich chloru. W tym celu, potrzeba ściśle odważyć pewną ilość np. chlorku fosforowego, oblać wodą destylowaną w flaszę z korkiem szklanym, i kłócić przez czas niejaki dla przyspieszenia rozkładu. Dodając potem saletranu srebra w nadmiarze, opada z rozcieku chlorek srebra, który po wymyciu i wysuszeniu, służy do oznaczenia ilości chlo-

ru. Odcinając tę ilość od użytego chlorku, reszta wyraża fosfor w nim zawarty. Doświadczeniem znaleziono, że 10 gram chlorku fosforowego, dają 31,gr085 chlorku srebra; w nim znajduje się 7,gr686 chloru; a zatem chlorek fosforowy zawiera:

chloru 76,86

fosforu 23,14

100,00

czyli: 3 eq. chloru = 1329,6

1 eq. fosforu = 400,0

1 eq. chlorku fosforowego = 1729,6

Chlorek fosforowy rozkłada się z wodą, na kwas solny i fosforowy; można więc z jego składu obliczyć skład kwasu fosforowego, podstawiając equivalenty kwasorodu za equivalenty chloru; to jest: za 443,2 chloru, 100 kwasorodu.

W chlorku fosforowym znaleziono, 76,86 chloru połączone z 23,14 fosforu; w kwasie więc fosforowym będzie:

$$443,2 : 100 = 76,86 : x$$

$x = 17,342$ kwasorodu, który z 23,14 fosforu wyda 40,482 kwasu fosforowego. W składzie więc procentowym, to jest w 100 częściach, będzie zawierał:

$$40,482 : 17,342 = 100 : x$$

$$40,482 : 23,14 = 100 : y$$

$$x = 42,84 \text{ kwasorodu}$$

$$y = 57,16 \text{ fosforu}$$

100,00

Obliczając ten skład na 400 fosforu, które wyrażają jego equivalent, znajdujemy w kwasie fosforowym:

fosforu . . . 400,0 = 1 equivalent

kwasicorodu 300,0 = 3 equivalenty

700,0 = 1 eq. kw. fosforowego.

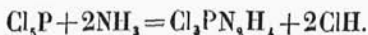
Podobnym sposobem można oznaczyć skład innych związków z haloidami, używając właściwych środków.

365. Chlorek fosforyczny, w naczyniach nieszczelnych zostawiony, przyciąga wilgoć, topnieje, wywiązuje wiele kwasu solnego, $\text{Cl}_3\text{P} + 2\text{HO} = \text{P}(\text{Cl}_2\text{O}_2) + 2\text{ClH}$, nakoniec zamienia się na rozciek, który po odpędzeniu ciepłem $+ 100^\circ$, jest bezbarwny, ma c. g. 1,7, mocno załamuje światło. Nazywamy go **ozichlorkiem fosforycznym** $\text{P}(\text{Cl}_2\text{O}_2)$, ponieważ możemy uważać za chlorek fosforyczny, w którym kwasoród zastępuje 2 at. chloru. W stanie pary ma c. g. 5,40. W powietrzu dymi. Z wodą rozkłada się na kwas fosforyczny i solny; z amoniakiem tworzy związek stały, bezbarwny. Z bromem i jodem odpowiednich związków nieotrzymano.

366. Ogrzewając chlorek fosforyczny w atmosferze siarkowodoru, w rurce mającej kulkę wydętą, uchodzi kwas solny, siarka wstępuje w miejsce chloru i wydaje **tiochlorek fosforyczny** $\text{P}(\text{Cl}_2\text{S}_2)$. Działanie jest zupełne, gdy razem z siarkowodorem kwas solny przestaje odchodzić $(\text{Cl}_3\text{P} + 2\text{HS} = \text{P}(\text{Cl}_2\text{S}_2) + 2\text{ClH})$. Związek utworzony jest ciekły, cięższy od wody, po odpędzeniu bezbarwny; w powietrzu mało dymi; zapach ma aromatyczny, nieco siarkowodor przypominający; wrze w $+ 115^\circ$; powoli rozkłada się z wodą, która od

siarki oddzielonej mętnieje. Zachowanie się tego ciała z alkaliemi, doprowadziło *Wurtza* do odkrycia kw. tiofosforycznego (k. 301).

367. Chlorek fosforyczny w rurce wystawiony na działanie suchego amoniaku, zagrzewa się, wywiązuje kwas solny i wydaje masę białą, proszkowatą, według *Gerhardta* złożoną z mieszaniny salmiaku i **Chlorofosfamidu**. Ciała tego nie można oddzielić, lecz skład jego obliczono ze wzoru:



Rozkład chlorku fosforycznego amoniakiem, idzie dosyć trudno; potrzeba masę rozdrobnić i na nowo na działanie wystawić.

Chlorofosfamid rozkłada się od wody, na kwas solny i *fosfamid*. $\text{Cl}_3\text{PN}_2\text{H}_4 + 2\text{HO} = 3\text{ClH} + \text{PH}_3\text{N}_2\text{O}_2$.

Fosfamid zupełnie suchy, w rurce do czerwoności ogrzany, wydaje amoniak, i nie tracąc wejrzenia zamienia się na **bifosfamid**, $\text{PH}_3\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_3 + \text{PNO}_2$.

Fosfamid wilgotny, prędko w rurce żarzony, wydaje amoniak i kwas metafosforyczny szklisty, ze słabym zasobem amoniaku.

Chlorofosfamid w wyższej temperaturze traci kwas solny i salmiak, zostawia **fosfam** dawniej uważany za **fosforek azotu**. Według zdania *Gerhardta*, do składu fosfamu wchodzi wodor (PHN_2), jako istotna jego część składowa.

368. **Chlorek arszenikowy**, Cl_3As . Rozciek gęstości olejnej, cięższy od wody; tonie w kwasie siarczonym; w powietrzu dymi; wrze w $+ 132^\circ$, wydając parę c. g. 6,3, złożoną:

z $\frac{1}{4}$ ob. pary arseniku = 2,594

$1\frac{1}{2}$ ob. chloru 3,660

6,254

Rozpuszcza się w małej ilości wody, alkoholu, eteru i olejków; z większą ilością wody wydaje kwas solny i arsenikowy, którego największa część osiada. Z pomocą ciepła rozpuszcza w sobie fosfor, siarkę i osadza je w czasie stygnięcia. Połyka wiele suchego amoniaku, wydaje z nim materią białą, proszkowatą, niekrystaliczną, bez zapachu, po nasyceniu złożoną, z $2\text{Cl}_3\text{As} + 7\text{NH}_3$ (*Rose*). Według mniemania *Pasteur*, zachodzi tu działanie podobne jak przy chlorku fosforu; tworzy się mieszanina salmiaku i chlorarsenimidu.



Ogrzewając tę materią w rurce, naprzód odchodzi amoniak, potem wszystko ulatuje. W ostatnim sublimacie, widać wiele sześcianków salmiaku; część naprzód ulatująca jest mieszaniną chlorarsenimidu i salmiaku, których nie można tą drogą rozdzielić, ponieważ nie wiele różnią się lotnością (*Pasteur*),

369. Chlorek antymonowy, Cl_3Sb . (Protochlorure d'antimoine. Antimonchlorur), z powodu swój konsystencji zwany *masłem antymonowym* (Butyrum antimonii. Spiessglanzbutter) jest stały, bezbarwny, promienisto krystaliczny, znieprzyjemnym zapachem ostrym; w powietrzu wilgotném słabo dymi, przyciąga wilgoć i topnieje, w części krystalizuje w słupy czworokątne. Topi się w 100° ; wrze w $+180^\circ$, wydając parę bezkolorową c. g. 8,10. Z wodą rozkłada się na kwas solny i chlorek zasadowy, *proszkiem Algarothes* zwany,

$= \text{Cl}_3\text{Sb} + 2\text{SbO}_3, \text{HO}$. W kwasie solnym rozpuszczony, po zmieszaniu z wodą gorącą, w czasie stygnięcia rozcieku wydaje kryształy świetne $= \text{Cl}_3\text{Sb} + 5\text{SbO}_3$.

Chlorki zasadowe, w przedłużoném myciu zamieniają się na kwas antymonowy; łatwo rozpuszczają się w kw. solnym; dla tego wodą nierozkłada chlorku antymonowego, gdy jest zaostzona kwasem solnym lub winnym, albo zawiera chlorek potassium, sodium lub amonium, z którymi tworzy związki rozpuszczalne.

Kwas saletrzany zamienia chlorek antymonowy, na kwas antymonny albo kwas sprzężony $\text{SbO}_5 + \text{SbO}_3$.

370. Chlorek antymonowy w kwasie solnym rozpuszczony (*liquor stibii muriatici; cauterium antimoniale*), tworzy rozciek olejny, mocno gryzący, c. g. 1,2—1,5; w powietrzu dymi. Zynk lub żelazo oddzielają z niego antymon, wywiązując antymonek wodoru. Woda strąca w nim proszek Algarotha, zatrzymując część, nadmiarem kwasu solnego rozpuszczoną.

371 **Proszek Algaroth**, jest związkiem chlorku antymonowego, z odpowiadającym mu kwasem antymonowym; lecz stosunek ich zmienia się, według ilości wody do mycia użytég; ciągle bowiem traci chlorek, w końcu nawet zostaje sam kw. antymonowy (k. 340). Proszek opadający, wzdęty, zostając przez dni kilka w zetknięciu z rozciekiem kwaśnym, zamienia się w igiełki i blaszki srebrzyste. Używają go do wyrobienia emetyku i kwasu antymonowego.

372. **Chlorek antymonny** Cl_5Sb (Perchlorure d'antimoine. Antimonchlorid) ciekły, bezbarwny, albo żółtawy, przykrego zapachu; gryzący, lotny; w powietrzu dymi; przyciąga wilgoć i zamienia się na masę białą,

w której osiadają kryształy. Z małą ilością wody krzepnie na materyą masłowatą, krystaliczną; z większą, mocno się zagrzewa, mętnieje, osadza kwas metaantymonny wodnisty. W ogrzaniu rozkłada się, na chlorek antymonowy i chlor. Obficie połyka dwuwęglowodór. Łączy się z amoniakiem i siarkowodorem.

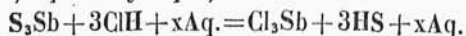
372. Związki powyższe tworzą się bezpośrednio. Fosfor, jak wiadomo, pali się w atmosferze chloru, w temperaturze zwyczajnej, i od ilości obu ciał obecnej w działaniu, zależy stopień związku. Jeżeli użyto fosforu w nadmiarze, będzie chlorek niższy, ciekły; w przeciwnym razie tworzy się połączenie stałe, w chlor bogatsze. Do wyrabiania ich służy aparat fig. 94, w którym otrzymują chlorek siarki. Fosfor w retortce umieszczony, zapala się w atmosferze chloru, wydaje chlorek, który przechodzi do balonu *F* wodą oziębionego. Jeżeli ma być otrzymany chlorek ciekły, potrzeba retortkę ogrzewać, ażeby ciągle była wypełniona parą fosforu, i utworzony chlorek łatwiej odchodził. Gdy zamierzono wyrobić chlorek stały, można czasem fosfor ogrzewać; lecz chlor powinien obficie i ciągle przechodzić, dopóki się okazuje związek ciekły. Sposób ten wyrobienia jest dogodniejszy od dawnego, w którym rozkładano sublimat merkuryalny, działaniem pary fosforu przez rurki ogrzane pędzoną.

Chlorek arsenikowy, otrzymują podobnie jak poprzedzający.

Chlorek antymonowy bezwodny, tworzy się w destylacji 1 cz. antymonu z 3 cz. sublimatu; albo 1 cz. siarczanu antymonu z 2 cz. soli kuchennej. Najdogodniéj otrzymują go przez odpędzenie chlorku antymonowe-

go wodnistego, zbierając do osobnego odbieralnika część destylatu, która w szyi retorty krzepnąć zaczyna.

Chlorek antymonowy wodnisty, zostaje po rozpuszczeniu siarczku antymonowego, w mocnym kwasie solnym, z pomocą ciepła,



Gdy siarkowodor przestaje się wywiązywać, rozciek po jakimś spoczynku wyjaśniony, potrzeba odparować do c. g. 1,33. Wodą nieco rozlany, używa się do bronzowania wyrobów żelaznych, mianowicie łuf strzelbowych; ponieważ na powierzchni tworzy warstwę brunatną, która od rdzewienia chroni.

Chlorek antymonowy otrzymał *Rose*, paląc antymon w atmosferze chloru. Dla oddalenia nadmiaru haloidu, odpędzają go w suchej retortce szklanej, odrzucając destylat w początku przechodzący, który z sobą chlor unosi

Działaniem suchego chloru, z pomocą ciepła, na siareczkę antymonową, tworzy się związek biały, proszkowaty $= \text{Cl}_3\text{Sb} + \text{ClS}$, który w $+ 300$ traci chlor, wydaje chlorek siarki i chlorek antymonowy.

373. Bromki fosforu, w składzie odpowiadają chlorkom. Stykając brom i fosfor, w flaszce napełnionej kwasem węglanym: następuje gwałtowne działanie z fenomenami ognia; tworzy się masa krystaliczna, *bromku fosforycznego* $= \text{Br}_3\text{P}$, tudzież rozciek żółtawy *Bromku fosforowego* $= \text{Br}_3\text{P}$. Obadwa związki rozkładają się wodą na bromowodor i odpowiedni kwas fosforu (k. 294).

Bromek arsenikowy, Br_3As Nasycając brom arsenikiem sproszkowanym, otrzymujemy masę, która

w destyllacyi wydaje *bromek arsenikowy*, ciekły, bezbarbny lub żółtawy, w krótkce krzepnący. W $+20^{\circ}$ — 25° topi się, w 220° wrze. Z wodą rozkłada się, na bromowodor i kwas arsenikowy.

Bromek antymonowy, Br_3Sb , pochodzi z działania bromu na antymon sproszkowany; w ogrzaniu wydaje sublimat biały, krystaliczny. Z wodą rozkłada się, na bromowodor i kwas antymonowy.

374. Fosfor łączy się z jodem w kilku stosunkach; związek następuje z wywiązaniem ciepła, lecz bez komputyi, jeżeli powietrze nie ma przystępu.

Topiąc 1 cz. fosforu z 6 cz. jodu, związek ma kolor pomarańczowy; topi się w $+100^{\circ}$ i sublimuje bez zmiany; z wodą wydaje jodek wodoru i kwas fosforowy, przytém zostawia nieco fosforu.

Połączenie 1 cz. fosforu z 12 jodu, jest ciemno popielate, krystaliczne, w $+29^{\circ}$ topliwe. Z wodą rozkłada się na $3\text{JH} + \text{PO}_3$; jest więc **Jodkiem fosforowym** $= \text{J}_3\text{P}$.

Fosfor z 20 cz. jodu, wydaje masę czarną, w $+46^{\circ}$ topliwą, która z wodą wydaje kwas fosforyczny i jodowodorowy; ma więc skład $= \text{J}_5\text{P}$. Używając więcej jodu, roztwor ma kolor brunatny, od jodu rozpuszczonego w jodku wodoru.

Jodek arsenikowy, J_3As , otrzymany przez stopienie arseniku z 6 cz. jodu, tworzy masę krystaliczną, pomarańczową, z blaskiem złota. Jest bardzo lotny; rozpuszcza się w wodzie bez rozkładu i po odparowaniu roztworu, osiada w kryształkach czerwonych.

Jodek antymonowy bezpośrednio otrzymany, subli-

muje w blaszki czerwone. Z wodą wydaje kwas antymonowy i jodowodor.

375. Fluorek arszonikowy, Fl_3As , ciekły, c. g. 2,73, bardzo lotny; wrze w $+ 63^\circ$; niema zapachu arszonikowego; w powietrzu dymi. Jest nadzwyczaj trujący, nawet zewnątrznie użyty. Otrzymują go przez destylacyą 5 cz. fluspathu, 4 cz. kwasu arszonikowego, z 10 cz. kwasu siarczanego stężonego. Z wodą rozkłada się na kwas arseno-fluowodorowy i kw. arszonikowy.

Kwas arseno-fluowodorowy, jest związkiem jeszcze nie dobrze znanym.

Wykrycie arszoniku, w ciałach i pokarmach zatrutych.

376. Wszystkie związki arszoniku, są gwałtowną trucizną; jednak zbrodnicze zamiary najczęściej dokonują użyciem kwasu arszonikowego, który się znajduje w handlu, jako materyał do rozmaitych fabrykacyi używany. Działanie trucizny okazuje się wkrótce po zażyciu; w kwadrans następują gwałtowne bóle w żołądku i wnątrznościach; później wymioty, kolki, przeczyszczenie, zimny pot, mdłości, darcie w rękach i nogach, utrata zmysłów, drżenie, nakoniec śmierć. Tak okropny stan, może trwać 5—10 i więcj godzin.

Ponieważ prawo wymaga życia za życie i dla dobra społeczeństwa, zbrodnia niepowinna bezkarnie uchoǳić: w przypadkach więc gwałtownego zejścia, gdy może być domysł że przyczyną jest otrucie, prawo nakazuje badanie, w celu wykrycia prawdy. Ciało otru-