

Związki fosforu, arsenu i antymonu, z siarką.

338. **Fosfor z siarką** łączy się bezpośrednio, w stosunkach odpowiednich związkóm kwasorodowym. Dopóki temperatura $+100^{\circ}$ nieprzechodzi, według użytego stosunku pierwiastków, tworzą się związki niższe: *siarek fosforu*, *siarczyk podfosforowy*, *nadsiarek fosforu*, który w czasie stygnięcia osiada w kryształach, z siarczynu podfosforowego ciekłego.

Lecz jeżeli fosfor z nadmiarem siarki wyżej $+100^{\circ}$ ogrzano, kombustya jest nadzwyczaj żywa; tworzy się siarczyk fosforyczny; że zaś obie materje są stopione i produkt utworzony jest lotny, następuje więc gwałtowna eksplozja, z natury materiałów niebezpieczna.

Siarek fosforu i siarczyk podfosforowy tworzą dwie modyfikacje izomeryczne; jedna jest ciekła, w powietrzu się ukwasoradnia i wydaje kwas fosforowy; druga stała, w powietrzu temperatury zwyczajnej niezmienna.

339. **Siarek fosforu SP_2** . Rozciek jasny, gęsty, do szkła nieprzylegający; niżej 0° krystalizuje; w atmosferze wodoru daje się przepędzić bez zmiany; w powietrzu dymi, przez ciała dziurkowane wciągnięty, zapala się dobrowolnie. W cieple rozpuszcza fosfor, potem go osadza w kryształach. Alkalia kaustyczne w temperaturze zwyczajnej, tworzą z nim podfosforon i nadsiarek metalu alkalicznego, z pozostawieniem fosforu; przyczem w $+100^{\circ}$ wywiązuje się fosfowodor zapalny.

340. Siarczyk podfosforowy. SP; ciekły, blado żółty; w atmosferze wodoru może być przepędzony bez zmiany. Krzepnie w temperaturze niższej niż poprzedzający; w powietrzu wyziewa dymy przykrego zapachu, które w przystępie wilgoci zagęszczają się na rozciek kwaśny, zawierający kwas siarczany i fosforyczny. Ukwasaradniając się w utrudnionym przystępie suchego powietrza, wydaje materią brunatną, z której woda zabiera kwas fosforyczny, nieco siarczanego; zostawia wodnian ndsu fosforu żółty.

Miedzy $+ 30^{\circ}$ — 100° rozpuszcza fosfor i osadza foremne kryształy żółte = S_2P .

Siarczyk podfosforowy bezwodny, przy pomocy ciepła łączy się z siarko-zasadami, lecz w wyższej temperaturze opuszcza je bez zmiany.

Obadwa związki siarki z fosforem, otrzymują bezpośrednio, topiąc ściśle odważone ilości obu, ciepłem $+ 100^{\circ}$ nieprzechodzącem.

341. Współczesném działaniem wyższej temperatury i węglanów alkalicznych, albo silnej siarko-zasady: siarczyk podfosforowy wydaje modyfikacye obu powyższych związków, stałe i czerwone.

Siarek fosforu czerwony, otrzymał *Berzeliusz* następującą drogą: do rurki lekko zatkanój, wlewa siarczyk podfosforowy, miesza z węglanem sody bezwodnym i kąpielą piaskową do tego stopnia ogrzewa, że woda w naczyniu metalowém utrzymuje się we wrzesciu. Z wzajemnego działania materyi użytych, tworzy się siarkofosforon sodium i siarek fosforu, który wpływem alkali zwo'na czerwienieje, naprzód na dnie, potem coraz wyżej. Po kilkogodzinném ogrzewaniu, po-

trzeba rurkę odciąć, poniżej warstwy górnej czerwonej, i nieczekając zapalenia, zaraz w wodę wrzucić. Po jakimś czasie, zostaje proszek czerwony, do ndsu fosforu podobny. Dobrze wymyty, rozciąga się na cienką warstewkę; w massie bowiem mógłby się zapalić. W atmosferze wodoru ogrzany, przechodnio ciemnieje; w wyższej temperaturze ulatuje bez stopienia; co się z niego zagęszcza, jest siarkiem fosforu ciekłym.

342. Siarczyk podfosforowy stały, oddziela się w postaci proszku czerwono-żółtego, rozpuszczając w kwasie solnym *siarko-podfosforon manganazu*. Po wysuszeniu ma kolor pomarańczowy; w $+ 80^{\circ}$ zapala się płomieniem dymiącym; w suchej destyllacyi zachowuje się jak siarek fosforu.

Siarko-podfosforon manganazu, Berzeliusz wyrabia, ogrzewając w atmosferze wodoru z siarczykiem podfosforowym, siarek manganazu drogą mokłą otrzymany i w wodrze ogrzany. Związek następuje z podniesieniem temperatury, dla tego największa część siarczyku podfosforowego odchodzi. Pozostałość żółto-zieloną potrzeba słabo ogrzewać, ponieważ siarek manganazu część siarczyku podfosforowego traci.

343. Siarczyk fosforowy S_3P , można otrzymać, sublimując w atmosferze wodoru, 2 at. siarki z 1 at. siarczyku podfosforowego, modyfikacyi czerwonej; albo z 1 at. siarko-podfosforonu manganazu, dopóki sam siarek manganazu niepozostanie. Związek następuje z podwyższeniem ciepła. Siarczyk fosforowy po sublimacyi jest bezkształtny, blado-żółty, przezroczysty; długo pozostaje miękkim, potem krzepnie i prze-

zroczystość traci. W powietrzu wilgotném fosfor prędko się ukwasoradnia i wśród kw. fosforycznego ciekłego, siarkę zostawia. W alkaliach kaustycznych łatwo się rozpuszcza, i po ich zobojętnieniu kwasami, oddziela się bez zmiany.

344. Siarczyk fosforyczny S_3P , tworzy się podobnie jak poprzedzający, używając 4 at. siarki. Błado - żółty, w powolnej sublimacji i po stopieniu, ścina się w kryształy przezroczyste, wzdłuż bruzdowane. Z siarko-zasadami wydaje siarko-fosforany. W alkaliach gryzących i węglanach łatwo się rozpuszcza, razem rozkłada; kwasy bowiem małą tylko ilość siarki z tych rozтворów oddzielają.

Arszenik z siarką.

Arszenik z siarką, łączą się w 5 stosunkach oznaczonych; przez topienie wprawdzie otrzymujemy połączenia w ilościach dowolnych; lecz to ztąd pochodzi, że siarczyki arszeniku są rozpuszczalne w nadmiarze jednego lub drugiego pierwiastku.

345. Siarczyk podarszenikowy S_2As (Unterarseniges Sulphid. Ber.) czyli *realgar*; naturalny krystalizuje w słupy rombowe ukośne, igiełkowate i włoskowe, albo tworzy masy czerwone, zbite. Sztuką wyrobiony, ma rozłam muszlowy, kolor rubinowy lub brunatny, w proszku pomarańczowy; nie ma smaku, łatwo się topi i ulatuje; w powietrzu zapalony, wydaje kwas siarkowy i arszenikowy. z kwasem saletrzanym goto-

wany, wydaje kwas arszeniowy i siarkę; łączy się z siarko-zasadami; rozpuszcza się w ługach potażu, sody i amoniaku. Z saletrą pali się żywo, z nadzwyczajnym blaskiem; wchodzi do składu ognia bengalskiego, który jest mieszaniną 2 cz. siarki, 7 realgaru, 24 saletry.

Fabrycznie wyrabiają siarczyk podarszenikowy, przez stopienie siarki z nadmiarem arszenu, lub kw. arszeniowego; albo przez destylację siarku żelaza z pirytem arszeniowym.

Dygując realgar z ługiem potażu, zostaje proszek brunatno czarny SAs_6 , w temperaturze zwyczajnej niezmienny, który się w $+ 100^\circ$ zapala; w małej retortce ogrzany, wydaje siarczyk arszenny i arzenik.

346. Siarczyk arszeniowy odpowiedni kwasowi arszeniowemu, S_3As , (Arseniges Sulphid) znany pod nazwiskiem *Aurum pigmentum*, *Rauschgelb*, *Operment*; naturalny, krystalizuje w słupy rombowe ukośne, albo tworzy masy złożone z blaszek giętkich, blasku i koloru złota. W tej postaci także go otrzymują, topiąc siarkę i arzenik w właściwych stosunkach; nakoniec z roztworów kwasu arszeniowego, siarko-wodor strąca go w stanie proszku cytrynowego.

Siarczyk arszeniowy, nie ma smaku, jest łatwo topliwy, lotny; w ogóle własnościami zbliża się do poprzedzającego. Świeżo strącony, jest nieco rozpuszczalny w wodzie czystej i siarko-wodor zawierającej; dla tego roztwór wodny kwasu arszeniowego z siarko-wodorem żółknie, i dopiero po dodaniu kwasu solnego, opada w stanie osadu żółtego. Jeżeli w roztworze są materje organiczne, siarczyk arszeniowy rozkłada

się, wydaje siarko-wodor i kwas arsenikowy. Z siarko-zasadami tworzy siarko-sole, w których gra rolę kwasu; połyka gaz amoniaku, wydaje z nim proszek żółty; łatwo się rozpuszcza w amoniaku ciekłym; można tego roztworu użyć do farbowania kolorem żółtym, który wytrzymuje działanie kwasów, lecz od alkaliów ginie. Potaż i soda rozpuszczając siarczyk arsenikowy, tworzą arsenion potażu i siarko-arszenion potassium $2S_2As + 4KO = S_2As, 3KS + AsO_3, KO$. Z takiego roztworu, kwasy strącają siarczyk arsenikowy; ponieważ siarko-wodor z rozkładu siarku potassium pochodzący, wystarcza do zamiany kwasu arsenikowego, na siarczyk jemu odpowiedni.

Węglały alkaliczne drogą suchą, działają podobnie jak ług alkaliczny. Dodając węgla do mieszaniny topionej, arsenion alkali będzie zredukowany i arsenik uwalnia, siarko-arszenion pozostaje niezmienny; z całej więc masy arseniku, w siarczyku arsenikowym zawartego, tylko połowa tym sposobem zostaje uwolniona. Żarząc mieszaninę węglanu potażu i siarczyku arsenikowego w atmosferze wodoru, siarko-arszenion będzie także rozłożony, ponieważ się tworzy siarko-wodnian alkaliczny.

Siarczyk arsenikowy nie zmienia się przez ogrzanie w gazie kwasu solnego. Z cyankiem potassium topiony, wydaje czysty arsenik; rozkład ten można wykonać w rurce szklanej, na końcu w kulkę wydętą, w której ogrzewa się lampką spirytusową siarczyk arsenikowy zupełnie suchy, pokryty sześciokrotną ilością suchej mieszaniny cyanku potassium i węglanu sody. Kulka niepowinna być więcej jak do połowy napełnio-

na, ażeby mieszanina do rurki niedoszła. Zwierciadło arseniku tą drogą otrzymane, odznacza się czystością.

Siarczyk arsenikowy dzisiaj mniej jest używany; w malarstwie korzystnie go zastąpił chromian ołowiu. W niektórych krajach wschodnich wyrabiają z niego *Rusma*, do zdejmowania włosów na brodzie (*).

347. Siarczyk arszenny S_5As (Arsensulphid) opada w żółtym proszku, prowadząc siarko-wodor przez roztwory kwasu arszennego. W naczyniach zamkniętych sublimuje na masę niekryształiczną, ciąglą, czerwono-brunatną, po ostygnięciu żółto-czerwoną. Gorący roztwór lakmusu czerwieni; po ostygnięciu kolor błękitny powraca. Rozpuszcza się w ługu stężonym potażu i amoniaku, rozkłada węglany i siarkowodniany; posiada więc własności kwasowe (siarko-kwas arszenny). Dygierując siarek sodium z siarczykiem arszennym, w czasie stygnięcia roztworu stężonego, osiadają wielkie kryształy żółtawe $= S_5As, 3NaO + 15Aq.$; w powietrzu niezmienne (*Siarko-arsenian sodium*). Taką sól wydaje siarczyk arsenikowy, dodając tyle siarki że się tworzy S_5As .

Antymon i siarka,

wydają dwa związki, odpowiednie kwasom.

348. Siarczyk antymonowy S_3Sb tworzy rudę *Grauspiessglanzerz*, w naturze obfitą, z której przez

(*) *Rusma* jest mieszaniną, 1 cz. auripigmenti, 12 cz. wapna kaustycznego, 10 cz. krochmalu. Przy użyciu zarabia się wodą ciepłą na zarobę, którą pociągają miejsca mające być z włosów оголоcone; po jakimś czasie obmywają. W tém zastosowaniu może go zastąpić siarek calcium.

odtopienie od skały domieszanej, otrzymują *antimonium crudum* handlowe, to jest siarczyk antymonowy zanieczyszczony ołowiem, miedzią, żelazem, często arsenikiem.

Czysty siarczyk wyrabiamy bezpośrednio, rzucając do tygla rozżarzonego, dokładną mieszaninę 13 cz. czystego antymonu i 5 cz. siarki. Po stopieniu zostaje na dnie tygla część antymonu niepołączona, która się łatwo od siarczyku oddziela.

Siarczyk naturalny krystalizuje w oktaedry rombowe i formy od niego pochodzące; tworzy masy promienisto-krystaliczne, z blaskiem metalicznym, koloru stalowego, c. g. 4,6. Podobne własności posiada siarczyk sztuczny; obadwa są kruche, łatwe do sproszkowania. Naturalny, po roztarciu ma kolor czarno-popielaty; czysty, daje proszek czerwono-brunatny.

Siarczyk antymonowy topi się trudniej od antymonu; w żarzeniu do białości traci 10—11% siarki; w naczyniach zamkniętych nieulatuje; w powietrzu ogrzany, wywiązuje kwas siarkowy i zamienia się na proszek popielaty (*Cinis antimonii*), który jest mieszaniną kw. antymonowego z zmiennymi ilościami siarczyku. Obok tych zmian, w mocniejszym ogniu pali się płomieniem błękitnym. W wodzie jest nierozpuszczalny; w kwasie solnym rozpuszcza się zupełnie z pomocą ciepła; wywiązuje siarkowodor i wydaje chlorek antymonowy; jeżeli się okazuje pozostałość, pochodzi to od siarczyku arsenikowego albo antymonu. Słaby kwas solny, w temperaturze zwyczajnej zaledwie działa na siarczyk antymonowy; kwas saletrzaný ukwasoradnia obadwa jego pierwiastki, oddzielając część siarki; nakoniec,

w atmosferze wodoru żarzony, całą ilość siarki traci, czysty antymon zostawia.

349. Jeżeli siarka i antymon łączą się drogą mokrą, we wszystkich przypadkach wydają **Siarczyk bezkształtny**, własnościami różny od siarczyku otrzymanego przez stopienie. W tym stanie opada, gdy siarko wodor przechodzi przez roztwór emytyku, albo chloru w kwasie solnym rozpuszczonego. Strąca go także kwas siarczany: z odwaru równych ilości miałko utartego *antimonium crudum* i wodnianu potażu, z 15 cz. wody; z roztworu otrzymanego przez półgodzinne gotowanie *antimonium crudum*, z 4 cz. ługu potażu c. g 1,26 i 12 cz. wody, rozlanego 50 cz. wody; nakoniec, z roztworów wygotowanych z topionej mieszaniny *antimonium crudum* i węglanów alkalicznych. W tém działaniu alkaliów na siarczyk antymonowy, tworzy się siarko - antymonion potassium (obacz niżej; *kermes*), który się rozpuszcza w wodzie; zostaje nierozpuszczony związek, *Crocus antimonii* nazwany. Z roztworu kwas siarczany strąca siarczyk antymonowy (obacz *kermes*), który po wygotowaniu słabym kwasem siarczanym, potrzeba dokładnie wymyć i wysuszyć.

Siarczyk bezkształtny, temi sposobami wyrobiony, jest proszkowaty, lekki, czerwono-brunatny; zawiera wodę, którą traci w $+ 200^{\circ}$; nie ma smaku i zapachu; rozpuszcza się na zimno w słabym ługu alkalicznym i we wrzących ługach węglanów alkalicznych, lecz w czasie stygnięcia opada z nich w postaci *kermesu*. Przez kilka godzin zostawiony w zetknięciu z kwasem solnym, czernieje i nabywa postaci krystalicznej; na

gorąco rozpuszcza się w nim całkowicie, wywiązując siarkowodor. Ukwasoradnia się w powietrzu. W amoniaku jest prawie tyle rozpuszczalny co siarczyk arsenikowy; lecz z tego roztworu po kilku dniach opada, w postaci kwasu antymonowego. To zachowanie odróżnia go od siarczyku arsenikowego, który w roztworze amoniakalnym nie doznaje zmiany (*Garrot*).

350. Siarczyk antymonowy ma własności kwasowe; z siarko-zasadami wydaje *siarko-antymoniony*. Połączenia tego rodzaju, znajdują się w naturze, tworzą rudy: *Bournonit* = $3(\text{SCu}_2\text{S}_3\text{Sb}) + 2(3\text{SPb}_2\text{S}_3\text{Sb})$. *Zinkenit* = $\text{SPb}_2\text{S}_3\text{Sb}$. *Jamesonit* = $\text{SPb}_2\text{S}_3\text{Sb}$. *Sprödglasserz* $6\text{SAg}_2\text{S}_3\text{Sb}$. Ciemne *Rothgültigerz* $3\text{SAg}_2\text{S}_3\text{Sb}$ i t. d.

351. Ważny związek antymonu, często w medycynie używany *kermes*, w istocie swojej jest siarczykiem antymonowym bezkształtnym, który według sposobu użytego do wyrobienia, może być zupełnie czysty, albo zawiera domieszkę kwasu antymonowego. *Glauber* otrzymał go w r. 1658. *Leméry* wyraźniej opisał sposób wyrabiania; *la Ligérie* i *Simon* kartuz, ukrywali go w tajemnicy, którą rząd francuzki w r. 1720 odkupił.

Kermes jest proszkiem pięknego brunatnego koloru; nie ma smaku i zapachu; na papierze roztarty zostawia rys czerwony; nie rozpuszcza się w wodzie zimnej, bardzo mało we wrzącej, wywiązując przytém nieco siarkowodoru. Słaby kwas solny w temperaturze zwyczajnej, albo kw. winny wrzący, zabierają mu kw. antymonowy i niezmieniając wiele właściwego koloru, zostawiają siarczyk antymonowy czysty. Rozpuszcza się zupełnie w 600 cz. amoniaku; łatwo w zimnym

stężonym ługu potażu, zostawiając proszek żółty: *Crocus*.

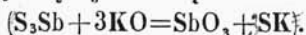
352. Do wyrabiania kermesu wiele sposobów podano. Pierwiastkowo otrzymywano go, przez gotowanie 4 cz. mialko utartego siarczku, z 1 cz. węglanu potażu w powietrzu rozplynnionego (oleum tartari per delibuium) i 8 cz. wody. Odwar wrzący, przez gęste płótno prędko do naczynia z wodą odcedzony, w czasie stygnięcia osadza kermes. Pozostałość nierozpuszczoną powtórnie gotowano, z ługiem od kermesu odlanym (niekiedy dodają węglanu sody), dopóki kermes z rozcieku osiada. Według przepisu *Chuzela*, który od towarzystwa farmaceutycznego w Paryżu r. 1806 otrzymał nagrodę, za najlepszy sposób wyrabiania kermesu, potrzeba przez $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ god. gotować: 6 cz. najdelikatniej sproszkowanego siarczku, i 128 cz. węglanu sody krystalizowanego, z 1280 cz. wody. Odwar filtruje do naczynia wodą wrzącą ogrzanego, w którym jak najpowolniej ma stygnąć.

Dobry preparat i dosyć obficie otrzymują, topiąc 1 cz. suchego węglanu sody, z 4 cz. czystego ant. crudum; mieszanina po stopieniu na płatę kamienną wylana, proszkuje się najdoskonalej i częściami wnosi do wrzącego roztworu w 16 częściach wody, 2 cz. węglanu sody krystalizowanego, na 1 cz. materii sproszkowanej. Po godzinném wrzeniu w naczyniu otwartém, roztwór na gorąco odcedzony, opuszcza kermes w czasie stygnięcia. Pozostałość wyczerpują ługiem od kermesu zlanym.

Którąkolwiek z metod podanych kermes wyrobiony, z częściowych osadów razem zebrany, wodą zimną do-

skonale wymyty, suszy się w cieniu, ciepłem najwolniejszym, na papierze położonym na cegle lub gypsie.

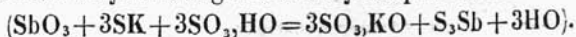
353. Kermes jak widzieliśmy, dwoma drogami otrzymują; rozpuszczając siarczyk antymonowy w ługach alkalicznych, albo topiąc go z węglanem potażu lub sody; następnie ługując wodą, węglanem sody zaostrzoną. W obu razach, wypadki wzajemnego działania są jednakowe. Alkali, np. potaż, rozkłada część siarczyku antymonowego; odstępkuje swego kwasorodu antymonowi i zamienia go na kwas antymonowy; w zamian zabiera siarkę i wydaje siarek potassium:



Siarek alkaliczny (SK albo SNa), w związku z siarczykiem antymonowym, wydaje *siarko-antymonion potassium*; kwas antymonowy ze swjej strony tworzy antymonion potażu.

Ługi alkaliów niejednakowo na siarczyk antymonowy działają. Siarczyk drogą mokrą otrzymany, w najwyższym stopniu mechanicznego podzielenia, rozpuszcza się w zimnym ługu kaustycznym; lecz nierównie więcej w ogrzanym. Roztwory węglanów alkalicznych, w temperaturze zwyczajnej na siarczyk antymonowy nie działają; we wrzeniu zachowują się jak alkalia gryzące.

Roztwór siarczyku antymonowego na zimno otrzymany, za dodaniem kwasu osadza siarczyk antymonowy, bez wywiązania siarkowodoru; ponieważ tworzy się w nim tyle siarku np. potassium, że siarkowodor z jego rozkładu wywiązany, wystarcza do zamienienia kwasu antymonowego na siarczyk odpowiedni:



Jeżeli siarczyk antymonowy rozpuszczamy w ługu alkalicznym stężonym, albo jeżeli go (S_3Sb) użyto w nadmiarze: kwas antymonowy utworzony niezupełnie się rozpuszcza; lecz pozostaje z częścią siarczyku nierozpuszczona i wydaje *Crocus*. Kwaśy strącając siarczyk antymonowy z takiego roztworu, wywiązują siarkowodor, ponieważ inny będzie stosunek siarku alkalicznego do kwasu antymonowego.

Ługi alkaliów gryzących silniej działają we wrzynie; siarek alkaliczny więcéj rozpuszcza siarczyku antymonowego i w czasie stygnięcia oddaje go w postaci osadu wzdętego. Nie ma w nim kwasu antymonowego, lecz siarko-antymonion potassium lub sodium, którego ilość można zmniejszyć przedłużoném myciem, lub dłuższém gotowaniem (*).

Podobnie działa ług węglanu potażu lub sody, z siarczykiem antymonowym gotowany; w czasie stygnięcia osadza nadmiar rozpuszczonego siarczyku, którego siarek alkaliczny zatrzymać niemoże; jeżeli przytém nie-

(*) Dla tego, w przepisach do wyrabiania kermesu, zalecają długie gotowanie siarczyku antymonowego z roztworem alkalicznym. Jeżeli bowiem kermes opada, zaraz po rozpuszczeniu siarczyku antymonowego, osad będzie brudny (szaro-brunatny), złożony z dwóch związków: *Siarko-antymonionu sodium* i *oxysiarczyku antymonowego*; przeciwnie, jeżeli rozciek długo w przystępie powietrza gotowano, siarko-antymonion sodium rozkłada się częściowo; część metalu siarku sodium, zamienia się na sodę, ustępuje swój siarki siarczykowi antymonowemu, który przechodząc w siarczyk wyższy (antymonny) pozostaje w roztworze, połączony z nierozłożonym siarkiem sodium. Siarczyk antymonowy i kwas antymonowy, opadają w czasie stygnięcia rozcieku.

ma dostatecznej ilości węgla alkali, oddziela się część kwasu antymonowego w stanie krystalicznym.

Zależy więc od ilości alkali, czy kermes opadający jest czystym siarczkiem, albo ma domieszanie kwasu antymonowego. Kermes z pierwszego wygotowania, jest prawie czystym siarczkiem, ponieważ się oddziela przed kwasem antymonowym, i jeżeli rozciek jeszcze ciepły zaraz od kermesu zlano, w czasie stygnięcia opada szczupły osad jaśniejszy, bogaty w kwas antymonowy krystaliczny; później osiada ją jego kryształki bezbarwne. Zdaje się, że to dążenie do krystalizacji, ułatwia oddzielanie się kwasu antymonowego.

Kermes z następnych wygotowań, jest coraz bogatszy w kwas antymonowy; pierwszy bowiem odwar zawiera go (SbO_3) tyle, ile na zimno rozpuścić może; w następnych przeto wygotowaniach, przybywają nowe ilości kwasu antymonowego, które w czasie stygnięcia muszą się oddzielać, skoro roztwór poprzedni był już nasycony.

354. Kwas antymonowy w kermesie, nie jest chemicznie z siarczkiem połączony, lecz tylko domieszany. Za pomocą mikroskopu można widocznie odróżnić, kryształki białe pryzmatyczne kwasu, pośród kulek częstokroć nieco przezroczystych siarczku bezkształtnego; ilość kryształków kwasu coraz się powiększa, w następnych wygotowaniach. Wpływa więc postępowanie, jaki będzie skład kermesu. Chcąc go mieć zawsze jednolitym, należy ściśle zachować przepisy obowiązującej farmakopei.

Jako najlepszy sposób podają następujący: świeżo strącony siarczyk antymonowy dobrze wymyty, jeszcze wilgotny, małemi ilościami wnosi się do wrzącego roztworu, 1 cz. suchego węglanu sody w 32 cz. wody, dopóki się w nim rozpuszcza; roztwór gotuje się przez godzinę; na gorąco filtruje i zostawia do ostudzenia. Ług od kermesu oddzielony, może służyć do rozpuszczenia nowych ilości siarczyku antymonowego i otrzymania kermesu. Sposób ten jest z tego względu ważny, że daje produkt jednostajnego składu (*Liebig*).

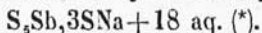
355. Roztwory z których kermes opadł, zawierają siarek alkaliczny z siarczykiem antymonowym połączony, i kwas antymonowy w alkali rozpuszczony. Oprócz tego znajduje się nieco siarczyku antymonowego, ponieważ działaniem powietrza ukwasoradnia się część metalu alkalicznego, którego siarka przechodzi na siarczyk antymonowy ($2SK, S, Sb = 2KO + S, Sb$). Z tego roztworu, kwasy wywiązują siarkowodor i strącają osad, z wejrzenia podobny do siarczyku antymonowego lub antymonnego.

356. W topieniu siarczyku antymonowego z alkaliami, działanie jest podobne jak drogą mokrą, lecz nierównie silniejsze; rozkład następuje zupełnie, używając nawet zwykłego siarczyku antymonowego. Materia po stopieniu otrzymana (*Hepar antimonii*. *Wątroba antymonowa*), bardzo mało rozpuszcza się w wodzie zimnej, jeżeli użyto nadmiaru siarczyku; w przeciwnym razie, część rozpuszczalna jest obfitsza. Woda wrząca daleko więcej rozpuszcza, w czasie stygnięcia osadza kermes, podobnie jak drogą mokrą otrzymywany. Część nierozpuszczalna jest połącze-

niem siarczku antymonowego z kwasem antymonowym (*Crocus*), którego dodaniem węgla uniknąć można; oprócz tego, jeżeli nie zamało alkali użyto, zwykle okazuje się nieco czystego antymonu; część bowiem S_3Sb zamienia się na S_2Sb ($5S_3Sb = 3S_2Sb + 3Sb$), bez wątplenia dla tego, że siarek alkaliczny okazuje dążenie do utworzenia siarko-antymonianu. W istocie, sól ta znajduje się w roztworze, i siarko-antymonian sodium można z niego otrzymać w kryształach.

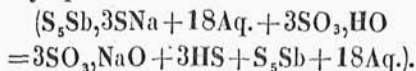
357. Siarczyk antymonny S_2Sb . (*Antimonsulphid. Acide sulfoantimonique*). Znany preparat lekarski, pod nazwiskiem siarki złotej (*sulphur auratum*), tworzy proszek lekki, żywego koloru pomarańczowego (przechodzi w brunatny); bez zapachu, prawie bez smaku. W roztworze amoniaku rozpuszcza się całkowicie, bez przystępu powietrza; jeżeli zostawia proszek brunatny (*kermes*) za mało ma siarki; pozostałość białozółta, okazuje jej nadmiar. Z ługiem potażu lub sody, wydaje siarko-antymonian i antymonian. Bez przystępu powietrza ogrzany, traci 2 at. siarki, przechodzi w siarczyk antymonowy czarny; w naczyniach otwartych pali się płomieniem siarki i zostawia kwas antymonowy. Z kwasem solnym digerowany zostawia siarkę, zamienia się na chlorek antymonowy. Z siarkozasadami tworzy *siarko-sole*, z których alkaliczne są łatwo rozpuszczalne; kwasy strącają z nich siarczyk antymonny.

358. Czysty siarczyk antymonny otrzymują, z siarko-antymonianu sodium czyli soli *Schlippego*:



(*) Według przepisu *Vandencorput*, sól *Schlippego* otrzymują, topiąc do czerwoności w tyglu heskim przykrytym: 8 cz.

Strącając kwasem rozwolnionym jój roztwór w 10 cz. wody, rozkłada się siarek sodium z wywiązaniem siarko-wodoru, przez co siarczyk antymonny rozczynnika pozbawiony opada.



Osad wypłukuje się wodą, w tém samém naczyniu w którym był strącony; następnie wycisnięty suszy się i rozciéra. Na filtrze lub w worku trudno by go wymyć.

Jeżeli przy rozkładzie soli *Schlippego*, użyto niedostatecznej ilości kwasu siarczanego, albo dodawano go powoli: osad oddzielony będzie niewłaściwego koloru, z powodu działania soli nierozłożonej na osad; dla tego *Mohr* radzi, wlewać roztwór soli do kwasu siarczanego rozwolnionego (10 cz. soli *Schlippego*, 60 wody, 3 kwasu siarczanego, który rozlano 100 cz. wody).

Siarka złota innemi sposobami wyrobiona, może mieć domieszane mléko siarkowe, albo siarczyk antymonowy.

359. Można otrzymywać siarczyk antymonny, z każdej *wątroby antymonowej*, rozpuszczalnej. Roztwór jój zostawiano na działanie powietrza, dopóki nieprzystaje dawać osadu z dwuwęglanem sody, lub węglanem amoniaku; albo gotowano z siarką, następnie kwasem strącano. W pierwszym postępowaniu, powietrze ukwasoradnia metal siarku alkalicznego, który odstę-

siarczanu sody zwietrzałego; 6 cz. siarczyku antymonowego; 3 cz. węgla. Masa spokojnie stopiona bez piany, wylewa się z tygla, potem rozpuszcza w misce porcelanowej z 1 cz. siarki i stosowną ilością wody. Roztwór ostudzony, odfiltrowany, zostawia się do krystalizacyi.

puje swęj siarkisiarczykowi antymonowemu i zamienia go na siarczyk antymonny. Dopóki w tym roztworze dwuwęglan sody strąca osad, jeszcze się znajduje siarczyk antymonowy.

W gotowaniu wątroby aptymonu z siarką, siarczyk antymonowy bezpośrednio zamienia się na siarczyk antymonny. Roztwory wątroby antymonowej zawierają kwas antymonowy z alkali połączony; dlatego przy strącaniu kwasami, siarkowodor pochodzący z rozkładu siarku alkalicznego, strąca siarczyk antymonowy wodnisty, który zanieczyszcza siarkę złotą, tym sposobem wyrabianą. Jeżeli *hépar antimonii* zawiera nadmiar SK lub SNa: w gotowaniu jęj roztworu z siarką, tworzą się wyższe siarki tych metalów (S_3K ; S_3Na albo S_5K ; S_5Na); dlatego siarka złota strącona, zawiera domieszanie różnych ilości mlęka siarkowego. W obu razach, kolor osadu po wysuszeniu jest jaśniejszy i żywszy. Widocznie przeto, tylko siarko-antymonian sodium wydaje siarkę złotą właściwego składu (S_3Sb); nadto użycie soli Schlippego ma jeszcze tę korzyść, że chroni od zanieczyszczenia arsenikiem; ponieważ gdyby się znajdował w antimonium crudum, cała ilość pozostaje w ługu, z którego sól krystalizuje.

360. *Crocus antimonii* v. *Crocus metallorum*, jest związkiem siarczyku antymonowego z kwasem antymonowym; tworzy proszek jasno lub ciemno brunatny, bez smaku, w wodzie nierozpuszczalny. Stopiony wydaje szkło ciemne. Otrzymują go, przez wyługowanie materyi zostającej po spaleniu, równych części suchej salętry i siarczyku antymonowego. Mieszanina pali się nagle, z mocném światłem; pozostałość brunatna zwy-

kłe 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