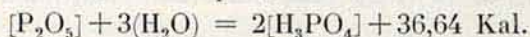
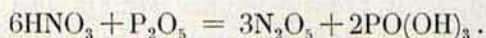


sztalę układu jednoskośnego. W temperaturze  $440^{\circ}$  zamieniają się one na odmianę bezpostaciową, trudniej lotną. Dalsza przemiana odbywa się w temperaturze czerwonego żaru, w której odmiana bezpostaciowa zamienia się na masę szklistą, jeszcze mniej lotną, parującą w sposób widoczny dopiero w temperaturze białego żaru. Ta para pięciotlenku fosforu zamienia się znów podczas ochłodzenia na pięciotlenek krystaliczny. Gęstość pary pięciotlenku fosforu odpowiada wzorowi podwójnemu  $(P_2O_5)_2$ .

Najbardziej charakterystyczną cechą pięciotlenku fosforu stanowi jego wielkie powinowactwo do wody, dzięki któremu łączy się on z wodą bardzo pożądlwie:



Pięciotlenek fosforu jest najsilniejszym ze znanych środków odwadniających. W praktyce laboratoryjnej stosuje się go zazwyczaj do osuszania gazów, cieczy oraz innych substancyj. Łączy się nie tylko z wolną wodą, ale także i z wodą związaną chemicznie, a tem samem wywołuje reakcje chemiczne, połączone z wydzieleniem składników wody, czyli t. zw. reakcje kondensacji. Wystarczy w tym względzie przypomnieć, że pięciotlenek azotu otrzymuje się z kwasu azotowego przez działanie pięciotlenkiem fosforu

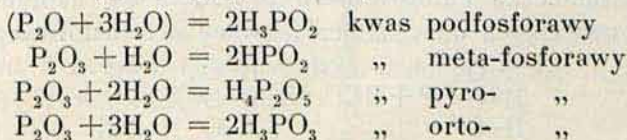


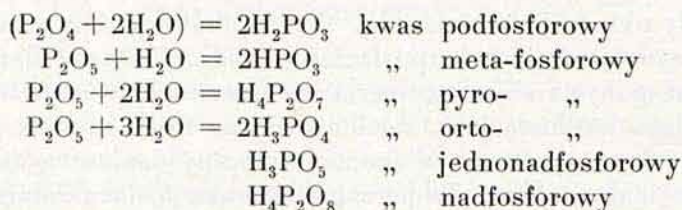
Z zimną wodą pięciotlenek fosforu reaguje w ten sposób, że naprzód przyłącza jedną jej cząsteczkę, tworząc kwas metafosforowy  $HPO_3$ , który następnie ulega dalszej hydratacji do kwasu ortofosforowego.

#### KWASY TIENOWE FOSFORU.

Fosfor tworzy dziesięć kwasów tlenowych, z których trzy wyprowadzają się od trójtlenku fosforu, trzy od pięciotlenku. Dla pozostałych czterech nie istnieją odpowiednie bezwodniki, aczkolwiek teoretycznie jeden z nich odpowiada czterotlenkowi fosforu, drugi zaś hipotetycznemu tlenkowi  $P_2O$ .

Kwasy te mają następujące nazwy:



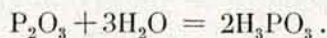


#### KWAS FOSFORAWY (ORTOFOSFORAWY) $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

Kwas ortofosforawy  $\text{H}_3\text{PO}_3$  powstaje, jak już wzmiankowaliśmy, przez działanie trójchlorkiem fosforu na wodę:



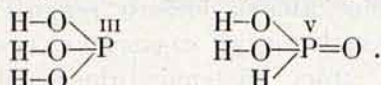
Tworzy się on również przez działanie trójtlenkiem fosforu na wodę:



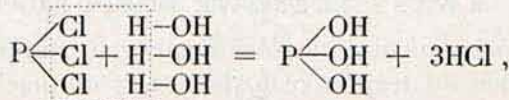
Kwas fosforawy jest to przezroczysta masa krystaliczna. Daje się otrzymać w postaci pięknych dużych kryształów, topiących się w temperaturze  $74^\circ$  na ciecz syropowatą, bardzo hygroskopijną, łatworozpuszczalną w wodzie.

Tworzy on tylko sole jedno- i dwu-metaliczne typów  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , zwane fosforynami, i wogóle zachowuje się tak, jak kwas dwuzasadowy. Znane są jednak jego pochodne organiczne, wyprowadzające się od kwasu trójjasadowego.

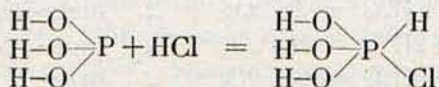
Wynika stąd, że w rzeczywistości istnieją dwa różne kwasy ortofosforawe, których budowa wyraża się wzorami:



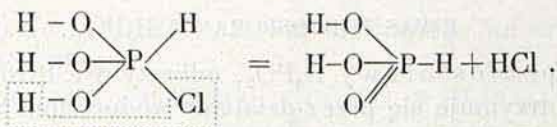
Podczas działania wodą na trójchlorek fosforu powstaje na-przód kwas trójjasadowy



który ulega jednak bardzo szybko przemianie na kwas fosforawy dwuzasadowy, pochodny fosforu pięciowartościowego. Ten proces izomeryzacji przyspiesza powstający kwas chlorowodorowy. Cząsteczka chlorowodoru przyłącza się naprzód, a następnie odszczepia od cząsteczki kwasu ortofosforawego:







W wodnych roztworach obie odmiany kwasu fosforawego istnieją prawdopodobnie obok siebie w stanie równowagi chemicznej, która jednak jest prawie całkowicie przesunięta na korzyść kwasu dwuzasadowego. Takie zmiany ugrupowań atomów w cząsteczkach, naogół odwracalne, zwa się zjawiskami tautomerji. Kwas fosforawy łatwo się utlenia, wobec czego działa redukująco, nieco słabiej niż kwas podfosforowy. Wytrąca również metale szlachetne z roztworów ich soli. Charakterystyczne dla kwasu fosforawego jest wydzielanie z roztworu  $\text{HgCl}_2$  nierozpuszczalnego  $\text{HgCl}$ . Fosforyny ogrzewane dają pyrofosforyny  $2\text{Me}^1\text{HPO}_3 = \text{Me}^1_4\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .

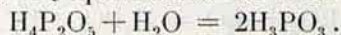
#### KWAS PYROFOSFORAWY $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ .

Kwas pyrofosforawy  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$  otrzymuje się przez działanie trójtłorkiem fosforu na kwas ortofosforawy:

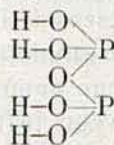


Występuje w postaci bezbarwnych kryształów, topiących się w temperaturze  $38^\circ$ .

Jest to związek nietrwały, który już podczas rozpuszczania w wodzie zamienia się zpowrotem na kwas ortofosforawy:

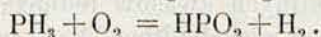


Budowa jego wyraża się prawdopodobnie wzorem:



#### KWAS METAFOSFORAWY $\text{HPO}_2$ .

Kwas metafosforawy  $\text{HPO}_2$  powstaje podczas powolnego utleniania fosforowodoru gazowego tlenem:



Tworzy on pierzaste kryształy, topiące się w temperaturze  $80^\circ$ ; podczas rozpuszczania w wodzie zamieniają się one natychmiast na kwas ortofosforawy:

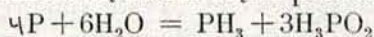


KWAS PODFOSFORAWY  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

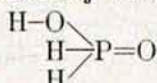
Kwas podfosforawy  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , odkryty w r. 1816 przez Dulonga, otrzymuje się przez działanie wodorotlenków potasowców na fosfor biały:



Można go uważać również za produkt hydrolizy fosforu, podobnie jak wodę chlorową uważa się za produkt hydrolizy chloru:



Jest to masa krystaliczna, topiąca się w temperaturze  $17,4^\circ$ , w wodzie łatwo rozpuszczalna. Aczkolwiek kwas podfosforawy zawiera w swej cząsteczce trzy atomy wodoru, jest jednak kwasem jednozasadowym średniej mocy o następującej budowie:



Wolny kwas podfosforawy otrzymuje się z jego soli działaniem na nie kwasów. Podczas ogrzewania rozkłada się według równania



Kwas podfosforawy jest bardzo silnym środkiem redukcyjnym, wytrąca np. metale szlachetne z roztworów ich soli. W roztworach ulega on samorzutnemu rozkładowi na kwas fosforawy z wydzieleniem wodoru:



Proces dysocjacji elektrolitycznej kwasu podfosforawego jest w przeciwieństwie do większości innych kwasów procesem egzotermicznym, dlatego też stopień jonizacji maleje wraz ze wzrostem temperatury. Z tego samego względu ciepło zobojętnienia kwasu podfosforawego jest większe od normalnego kwasów silnych, ponieważ do ciepła tworzenia się wody należy dodać ciepło jonizacji kwasu.

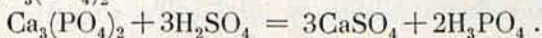
Sole jego, zwane podfosforynami, są naogół dosyć łatwo rozpuszczalne w wodzie. W roztworach zachowują się one tak, jak sole dość silnych kwasów jednozasadowych. Podfosforyny są nietrujące i nieszkodliwe dla zdrowia.

KWAS ORTOFOSFOROWY  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Kwas ortofosforowy  $\text{H}_3\text{PO}_4$  jest najważniejszym ze wszystkich kwasów fosforowych. Otrzymuje się go zazwyczaj

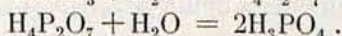
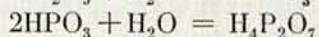
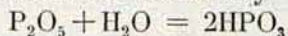


przez działanie nadmiarem kwasu siarkowego na ortofosforan wapniowy  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :



Po odsączeniu trudnorozpuszczalnego siarczanu wapnia, pozostały roztwór wodny odparowuje się dosucha, a następnie praży, aby usunąć resztki kwasu siarkowego.

Chemicznie czysty kwas ortofosforowy otrzymuje się albo przez utlenianie czerwonego fosforu stężonym kwasem azotowym, albo też przez rozpuszczanie pięciotlenku fosforu w wodzie. W drugim wypadku przyłączanie wody następuje stopniowo, wskutek czego powstaje naprzód kwas metafosforowy, następnie pyrofosforowy, a wreszcie ortofosforowy



Kwas ortofosforowy jest zatem najtrwalszy z wymienionych wyżej trzech kwasów fosforowych. Dlatego też w przyrodzie spotykamy wyłącznie sole kwasu ortofosforowego.

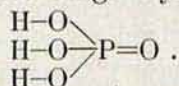
W stanie bezwodnym krystalizuje on w słupach rombowych, topiących się w temperaturze  $42,35^\circ$ . Jest on kwasem trójjasadowym i tworzy trzy szeregi soli metalicznych, np.:

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  — ortofosforan sodu dwukwasowy lub ortofosforan jednosodowy,

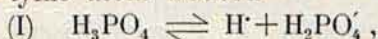
$\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — ortofosforan sodu jednokwasowy lub ortofosforan dwusodowy,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  — ortofosforan sodu normalny lub ortofosforan trójsodowy.

Budowa kwasu ortofosforowego wyraża się wzorem



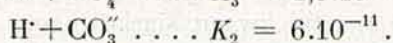
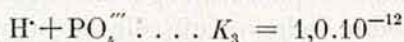
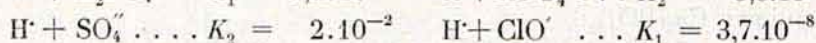
W wodnych roztworach odszczepieniu elektrolitycznemu ulega przeważnie jeden tylko atom wodoru



podczas gdy odszczepianie drugiego i trzeciego atomu wodoru zachodzi w stopniu nieznacznym:



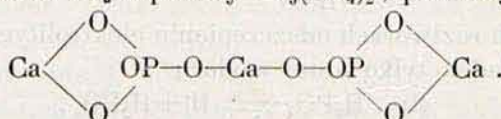
Dla tych trzech stopni dysocjacji elektrolitycznej otrzymano następujące stałe:



Z porównania wartości liczbowych tych stałych ze stałymi dysocjacji innych kwasów mineralnych wynika, że 1) pierwszy stopień dysocjacji kwasu ortofosforowego jest nieco słabszy od drugiego stopnia dysocjacji kwasu siarkowego, 2) drugi stopień dysocjacji jest nieco większy od stopnia dysocjacji kwasu podchlorawego, a mniejszy od pierwszego stopnia dysocjacji kwasu siarkowodorowego, wreszcie 3) trzeci stopień dysocjacji jest słabszy od drugiego stopnia dysocjacji kwasu węglowego.

Z powyższych danych wynika bezpośrednio, że wodne roztwory ortofosforanów jednometalicznych, jak np.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  będą wykazywały odczyn słabokwaśny, a nawet względem wskaźników kwaśnych, np. oranżu metylowego, odczyn obojętny. Fosforany dwumetaliczne, np.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  będą wykazywały w wodnych roztworach odczyn prawie obojętny względem fenoloftaleiny, fosforany zaś trójmetaliczne np.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  będą w przeważnym stopniu shydrolizowane i z tego względu będą wykazywały względem fenoloftaleiny silny odczyn zasadowy.

Z ortofosforanów łatworozpuszczalne w wodzie są tylko ortofosforany potasowców i ortofosforan amonu. Z ortofosforanów innych metali jedynie fosforany jednometaliczne wzoru  $\text{Me}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  są nieco rozpuszczalne w wodzie, natomiast fosforany trójmetaliczne wszystkich pozostałych metali są praktycznie nierozpuszczalne. Najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie jest ortofosforan trójwapniowy  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , posiadający budowę:

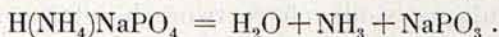


Występuje on w niewielkich ilościach w każdej glebie i warunkuje w znacznej mierze jej urodzajność. Poza tem spotykamy w przyrodzie również ortofosforan trójżelazawy  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  pod postacią minerału barwy niebieskiej, zwanego wianitem (t. zw. ziemia niebieska).

W praktyce laboratoryjnej, zwłaszcza analitycznej, często



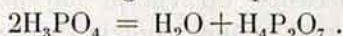
bywa stosowany do t. zw. reakcyj dmuchawkowych kwaśny fosforan amonowo-sodowy  $\text{HNa}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ , gdy chodzi o wykrycie obecności pewnych metali w rudach i minerałach. Sól ta rozkłada się podczas stapiania w sposób następujący:



Powstający w tych warunkach metafosforan sodowy  $\text{NaPO}_3$  rozpuszcza w stanie stopionym tlenki metali, tworząc z nimi szkła, często zabarwione w sposób charakterystyczny. Tak np. z solami chromu tworzy on stopy koloru zielonego, z solami kobaltu stopy purpurowo-fioletowe, z solami niklu stopy żółte i t. p.

#### KWAS PYROFOSFOROWY $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Kwas pyrofosforowy  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu ortofosforowego w temperaturze  $213^\circ$ :



Stanowi on szklistą masę, topi się w temperaturze około  $61^\circ$  i jest łatworozpuszczalny w wodzie, podobnie jak kwas ortofosforowy. Wodne jego roztwory ulegają jednak powolnemu uwodnieniu na kwas ortofosforowy:



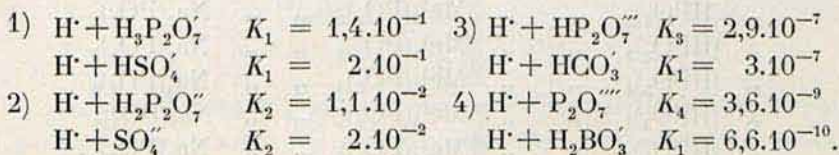
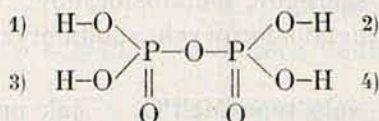
Obecność silnych kwasów, zwłaszcza kwasu azotowego, przyspiesza tę reakcję.

Kwas pyrofosforowy jest kwasem czterosasadowym, tworzy jednak tylko dwa szeregi soli:



Sole czterometaliczne typu  $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7$  są, z wyjątkiem soli potasowców, trudnorozpuszczalne w wodzie, sole dwumetaliczne typu  $\text{Me}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  — naogół dosyć łatworozpuszczalne.

Stopień dysocjacji elektrolitycznej poszczególnych atomów wodoru kwasu pyrofosforowego przedstawia się w sposób następujący:

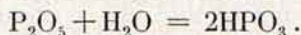


Z zestawienia tych liczb wynika, że w wodnych roztworach dwa atomy wodoru są prawie całkowicie odszczepione w postaci jonów, stopień dysocjacji dwu pozostałych atomów jest natomiast nieznaczny. Zgodnie z tem pyrofosforany dwumetaliczne wykazują w wodnych roztworach odczyn prawie obojętny, pyrofosforany czterometaliczne natomiast odczyn silnie zasadowy (alkaliczny).

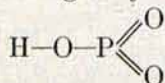
#### KWAS METAFOSFOROWY $\text{HPO}_3$ .

Kwas metafosforowy  $\text{HPO}_3$ , odkryty w r. 1833 przez Grahama, otrzymuje się przez prażenie kwasu ortofosforowego w tyglach złotych (platynowe są nadgryzane). Ma on wygląd szklistej masy przezroczystej, dlatego też zwie się w mowie potocznej szklistym kwasem fosforowym.

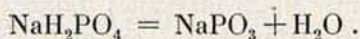
Wodne jego roztwory otrzymuje się przez rozpuszczanie pięciotlenku fosforu w zimnej wodzie, w myśl równania:



W roztworach, otrzymanych w ten sposób, kwas metafosforowy jest spolimeryzowany, a mianowicie jego ciężar cząsteczkowy wyraża się wzorami  $(\text{HPO}_3)_2$ , względnie  $(\text{HPO}_3)_3$ . Roztwory, otrzymane przez rozkład niektórych metafosforanów, np. metafosforanu ołowiowego  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ , wykazują natomiast ciężar cząsteczkowy, odpowiadający wzorowi prostemu:  $\text{HPO}_3$ . Budowa kwasu metafosforowego wyraża się wzorem



Sole kwasu metafosforowego, czyli metafosforany, otrzymuje się zazwyczaj przez prażenie ortofosforanów jednometalicznych, np.:



Istnieje kilka szeregów metafosforanów, wyprowadzających się od kwasów metafosforowych spolimeryzowanych, a mianowicie:

od $\text{HPO}_3$	sole typu $\text{Me}^I\text{PO}_3$	jak np. $\text{NaPO}_3$
„ $(\text{HPO}_3)_2$	„ „ $\text{Me}^I_2(\text{PO}_3)_2$	„ „ $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_2$
„ $(\text{HPO}_3)_3$	„ „ $\text{Me}^I_3(\text{PO}_3)_3$	„ „ $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$
„ $(\text{HPO}_3)_4$	„ „ $\text{Me}^I_4(\text{PO}_3)_4$	„ „ $\text{Na}_4(\text{PO}_3)_4$
„ $(\text{HPO}_3)_5$	„ „ $\text{Me}^I_5(\text{PO}_3)_5$	„ „ $\text{Na}_5(\text{PO}_3)_5$
„ $(\text{HPO}_3)_6$	„ „ $\text{Me}^I_6(\text{PO}_3)_6$	„ „ $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$



W szeregu soli kwasu sześciometafosforowego występują ponadto zawile zjawiska izomerji, nad którymi nie będziemy się tu zastanawiali.

Metafosforany przechodzą z łatwością w ortofosforany, przyłączając tlenki metali, np.:



Te reakcje mają pewną doniosłość w analizie jakościowej, w badaniach na t. zw. »perłę fosforową«, zwłaszcza że zamiast tlenków metali można stosować również sole kwasów lotniejszych od kwasu ortofosforowego, np.:



Powstałe ortofosforany rozpuszczają się w nadmiarze stopionego metafosforanu i tworzą z nim przezroczyste szkła, w wielu razach zabarwione w sposób bardzo charakterystyczny dla danego metalu. Dla metali występujących z różną wartościowością, zabarwienie to będzie różne, jeśli ogrzewać perłę w płomieniu utleniającym względnie redukcyjnym, np.:

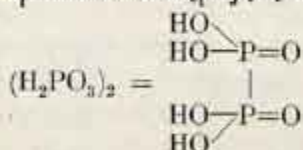
	Fe	Ni	Co
płomień utleniający	brazowy (III)	zielony (III)	niebieski (II)
„ redukujący	jasno-zielony (II)	szary (met.)	szary (met.)
	Mn	Cr	Cu
płomień utleniający	fioletowy (III)	zielony (III)	zielono-niebieski (II)
„ redukujący	bezharwny (II)	zielony (III)	brazowo-czerwony (met.)

#### KWAS PODFOSFOROWY $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ .

Kwas podfosforowy  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$  lub  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  powstaje obok kwasu ortofosforowego oraz ortofosforowego podczas powolnego utleniania fosforu w wilgotnem powietrzu. Zocięzionego roztworu wodnego wydziela się on w postaci bezbarwnych kryształów, topiących się w temperaturze  $70^\circ$  i łatwo rozpuszczalnych w wodzie. W wodnych roztworach ulega przemianie na mieszaninę kwasów ortofosforowego i ortofosforowego:



Kwas podfosforowy posiada następującą budowę

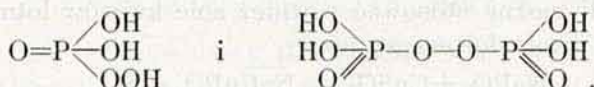


Bezwodnik kwasu podfosforowego nie jest znany. Sole, zwane podfosforanami, są, za wyjątkiem soli potasowców i kwaś-

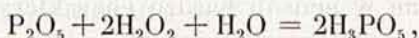
nego podfosforanu baru, trudnorozpuszczalne. Kwas podfosforowy i jego sole działają słabo redukująco.

#### KWASY NADFOSFOROWE.

Podobnie jak istnieją dwa kwasy nadsiarkowe, tak samo znamy i dwa kwasy nadfosforowe: kwas jednonadfosforowy  $\text{H}_3\text{PO}_5$  i kwas nadfosforowy  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ . Budowa ich wyraża się następującymi wzorami:



Otrzymuje się je w podobny sposób jak kwasy nadsiarkowe, a mianowicie przez przyłączenie dwutlenku wodoru do pięciotlenku fosforu:



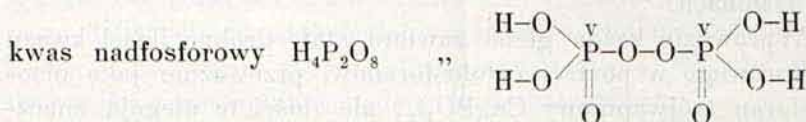
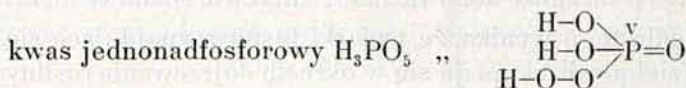
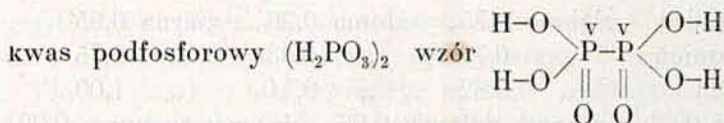
lub przez elektrolityczne utlenienie ortofosforanów:



Kończąc ten przegląd kwasów tlenowych fosforu, podajemy poniżej zestawienie ich wzorów budowy:

kwasy fosforawe	$\text{HPO}_2$	wzór	$\text{H}-\text{O}-\overset{\text{III}}{\text{P}}=\text{O}$
"	"	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	" $\begin{matrix} \text{H}-\text{O} & \text{III} & \text{O}-\text{H} \\ & \text{P}-\text{O}-\text{P} & \\ \text{H}-\text{O} & & \text{O}-\text{H} \end{matrix}$
"	"	$\text{H}_3\text{PO}_3$	" $\begin{matrix} \text{H}-\text{O} & \text{III} & \text{H}-\text{O} & \text{V} \\ \text{H}-\text{O} & \text{P} & \rightleftharpoons & \text{H}-\text{O} & \text{P}=\text{O} \\ \text{H}-\text{O} & & & \text{H} & \end{matrix}$
kwasy fosforowe	$\text{HPO}_3$	"	$\text{H}-\text{O}-\overset{\text{V}}{\text{P}}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$
"	"	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	" $\begin{matrix} \text{H}-\text{O} & \text{V} & \text{O}-\text{H} \\ & \text{P}-\text{O}-\text{P} & \\ \text{H}-\text{O} & \text{O} & \text{O}-\text{H} \end{matrix}$
"	"	$\text{H}_3\text{PO}_4$	" $\begin{matrix} \text{H}-\text{O} & \text{V} \\ \text{H}-\text{O} & \text{P}=\text{O} \\ \text{H}-\text{O} & \end{matrix}$
kwas podfosforawy	$\text{H}_3\text{PO}_2$	"	$\begin{matrix} \text{H}-\text{O} & \text{V} \\ \text{H} & \text{P}=\text{O} \\ \text{H} & \end{matrix}$





Z zestawienia tego wynika, że w kwasie ortofosforowym oraz w kwasie podfosforowym:



część atomów wodoru jest bezpośrednio związana z atomem fosforu, dlatego atomy te nie wykazują charakteru kwasowego, a mianowicie nie występują ani w postaci jonów, ani też nie dają się zastępować atomami metali. Ten charakter kwasowy nadaje im dopiero tlen.

#### ZWIĄZKI FOSFORU Z SIARKĄ.

Z siarką fosfor łączy się bezpośrednio, podobnie jak z tlenem i tworzy szereg związków. Dokładniej zbadane zostały związki następujące:



Z nich jeden tylko siarczek  $\text{P}_4\text{S}_3$  znalazł szersze zastosowanie do wyrobu zapalek szwedzkich.

#### NAWOZY FOSFOROWE.

Mówiąc o występowaniu związków fosforowych w przyrodzie, wspominaliśmy, że stanowią one stały składnik wszelkich organizmów żywych. Zwłaszcza rośliny wymagają do swego wzrostu i rozwoju pewnych minimalnych ilości soli kwasu fosforowego. Rozmiary tego zapotrzebowania ilustruje poniekąd zawartość kwasu fosforowego w różnych częściach materii roślinnej. 100 części suchej substancji roślinnej zawiera następujące ilości fosforu przeliczone na  $\text{P}_2\text{O}_5$ :

pszenica	zielona	0,75,	słoma	0,26,	ziarna	0,95
jęczmień	„	0,70	„	0,33	„	0,75
groch	„	0,82	„	0,41	„	1,00

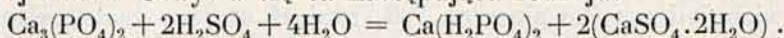
ziemniaki 0,63, drzewo dębowe 0,08, drzewo sosnowe 0,02.

Z zestawienia tego wynika, że związki fosforu, znajdujące się w roślinach zielonych, skupiają się w okresie dojrzewania rośliny w nasionach.

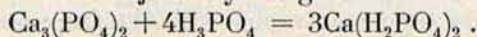
Wprawdzie każda gleba zawiera stale drobne ilości kwasu fosforowego w postaci ortofosforanów, przeważnie jako ortofosforan trójwapniowy  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ale ilości te ulegają znacznym wahaniom i niezawsze są dla roślin dostępne. W glebach wapiennych ilości kwasu fosforowego wynoszą 0,2 — 0,25%, w gliniastych od 0,15 do 0,20%, w piaszczysto-gliniastych do 0,1%, a w piaszczystych jeszcze mniej.

Chcąc przeto podnieść produkcję ziemiopłodów, rolnicy muszą dostarczać glebie uprawnej soli fosforowych w postaci najbardziej dostępnej dla roślin, t. j. pod postacią soli rozpuszczalnych. Jak już wspomnieliśmy wyżej, główny materiał surowy, z którego otrzymuje się związki fosforowe, stanowią apatyt, fosforyty, guano oraz kości zwierzęce. W produktach tych kwas fosforowy występuje w postaci fosforanu trójwapniowego, który jest prawie nierozpuszczalny w wodzie. Wobec tego rośliny mogą zeń korzystać tylko w ograniczonym stopniu. Dlatego technika przerabia te materiały surowe na rozpuszczalne sole jednowapniowe, zwane *superfosfatami*.

Istota tej przeróbki polega na działaniu na fosforan trójwapniowy stężonym kwasem siarkowym, użytym w odpowiedniej ilości. Odbywa się tu następująca reakcja:



Superfosfaty są przeto mieszaninami ortofosforanu jednowapniowego  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  z gipsem  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , który stanowi niepotrzebny balast. Dlatego też technika przygotowuje prócz zwykłych superfosfatów, również t. zw. *superfosfaty podwójne*, nie zawierające gipsu. Otrzymuje się je przez działanie kwasem ortofosforowym na ortofosforan trójwapniowy, w myśl równania stechiometrycznego:



Fabrykacja superfosfatów stanowi gałąź przemysłu chemicznego bardzo doniosłą w krajach o charakterze rolniczym, jak np. państwo polskie.



Głównymi producentami fosforytów (apatytu, koprolitowi t. p.) są w ostatnich czasach Stany Zjednoczone, Tunis oraz Algier.

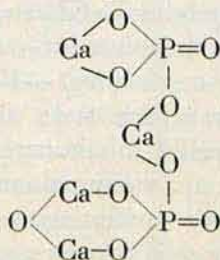
Ziemie polskie nie posiadają niestety obfitszych złóż soli fosforowych. Luźne gniazda fosforytów (koprolitów) znajdują się tylko w południowo-wschodniej Małopolsce oraz w lubelskim.

Światowa produkcja superfosfatów wynosiła w r. 1913—11309, w r. 1920—10556, w r. 1925—12194 i w r. 1926—12005 tysięcy tonn. W produkcji superfosfatów pierwsze miejsce zajmowały Stany Zjednoczone, po nich Francja, Niemcy i Włochy, jak to wynika z następujących danych statystycznych.

Produkcja superfosfatów w tysiącach tonn.

	r. 1913	r. 1920	r. 1925	r. 1926	r. 1929
Stany Zjednoczone . . . . .	3248	5832	3348	3446	—
Francja . . . . .	1920	1843	2381	2430	—
Niemcy . . . . .	1818	280	660	696	—
Włochy . . . . .	972	627	1465	1584	—
Anglja . . . . .	820	563	407	364	—
Belgia . . . . .	450	300	—	—	—
Holandja . . . . .	346	190	—	—	—
Hiszpanja . . . . .	225	371	723	828	—
Polska . . . . .	—	—	250	250	370
Szwecja . . . . .	184	185	240	—	—
Rosja . . . . .	158	—	65	93	—

Drugie poważne źródło soli fosforowych stanowią pewne gatunki rudy żelaznej, a mianowicie t. zw. żelaziak czerwony gliniasty, pomieszany z wapniakami, zwany minetą ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Występuje on w olbrzymich złożach w Lotaryngji obok związków fosforowych. Rudę tę przerabia się sposobem zasadowym Thomasa na stal zlewną. Jako produkt uboczny tej fabrykacji otrzymuje się t. zw. żużel Thomasa, zawierający całą ilość kwasu fosforowego w postaci fosforanu czterowapniowego, składu  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ , uważanego przez niektórych chemików za sól kwasu dwufosforowego wzoru  $(\text{HO})_4\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_4$ , lub też za sól zasadową kwasu ortofosforowego



Chociaż ten fosforan czterowapniowy nie rozpuszcza się w wodzie, to rośliny przyswajają go jednak w znacznym stopniu, choć nie z taką łatwością, jak ortofosforan jednowapniowy.

Żużel Thomasa poddaje się bardzo dokładnemu sproszkowaniu w specjalnych młynach i w tej postaci pod nazwą tomasyny lub mąki Thomasa stosuje się w rolnictwie, jako nawóz fosforowy. Światowa produkcja tomasyny wynosiła w r. 1913—4407, a w r. 1922—2799 tysięcy tonn. Produkcja tomasyny rozwinęła się najbardziej w Niemczech, jak to wynika z następujących danych statystycznych.

Produkcja tomasyny w tysiącach tonn.

	w r. 1913	w r. 1920	w r. 1925	w r. 1926
Niemcy . . . . .	2280	725	1303	1413
Alzacja i Lotaryngja. . . . .	482	256	498	—
Zagłębie Saary . . . . .	393	—	250	298
Francja . . . . .	730	332	1165	1224
Belgia. . . . .	655	380	500	—
Anglja. . . . .	404	585	269	188
Luksemburg . . . . .	250	138	466	522
Polska . . . . .	—	—	21	72
Szwecja . . . . .	18,4	9,4	6,8	12,4

### 3. ARSEN As.

*Występowanie.* Trzeci przedstawiciel azotowców, arsen znany był już w starożytności dzięki temu, że często występuje w przyrodzie w stanie rodzimym. Pierwsze dokładniejsze dane o arsenie spotykamy jednak dopiero w XIII stuleciu u Alberta Magnusa.

W przyrodzie arsen jest dosyć rozpowszechniony, aczkolwiek występuje w stanie rozproszonym. W stanie rodzimym spotyka się czasami w żyłach kruszcowych, w których tworzy masy zbite o budowie skorupowej (arsen skorupowy). Częściej spotyka się związki arsenu z siarką oraz metalami ciężkimi, względnie z siarką i metalami. Głównymi minerałami arsenowemi są: realgar— $\text{AsS}$ , aurypigment— $\text{As}_2\text{S}_3$ , smaltyn— $\text{CoAs}_2$ , kobaltyn  $\text{CoAsS}$  oraz arsenopiryt— $\text{FeAsS}$  i nikielin  $\text{NiAs}$ . Małe ilości arsenu towarzyszą stale siarce wulkanicznej oraz pirytom. Niektóre ze źródeł mineralnych leczniczych zawierają związki arsenowe, jak np. wody mineralne Levico, Roncegno.

Substancje pochodzenia roślinnego oraz zwierzęcego zawierają również stale ślady związków arsenowych. W organizmach



zwierzęcych arsen gromadzi się przeważnie w gruczole tarczycowym oraz w substancji mózgowej.

*Otrzymywanie i zastosowania.* Wolny arsen otrzymuje się przeważnie przez sublimację arsenu rodzimego, lub też przez ogrzewanie arsenopiryty  $\text{FeAsS}$  bez dostępu powietrza, wskutek czego ten ostatni rozkłada się, wydzielając wolny arsen, który się ulatnia:



Zastosowania praktyczne arsenu są niezbyt liczne. Wolny arsen znalazł zastosowanie w fabrykacji śrutu z ołowiu, dawniej stosowano go również w sygnalizacji optycznej (ogień indyjskie). Ze związków arsenowych trójtlenek arsenu, czyli biały arszenik  $\text{As}_2\text{O}_3$ , stosuje się w medycynie, jako środek leczniczy (roztwór Fowlera); wpływa on dodatnio na wzmożenie procesów przemiany materii oraz na odkładanie tłuszczu w organizmie. W technice arszenik używa się do wyrobu pewnych farb mineralnych (zieleń szweinfurcka, zieleń Scheelego), dalej do odbarwiania szkła podczas topienia, — ponadto do konserwowania skór oraz jako trucizna na myszy i szczury. Mineraly realgar i aury pigment stosuje się w malarstwie olejnym jako farby.

*Własności chemiczne.* Arsen, podobnie jak fosfor, jest typowym metaloidem. Jednak, stosownie do wysokiego ciężaru atomowego, wykazuje on pewne cechy metaliczne. A więc jego odmiana alotropowa zwana »arsenem szarym« posiada wygląd oraz własności metaliczne. Ze związków arsenowych tlenki posiadają charakter bezwodników kwasowych, ale kwasy, utworzone przez nie, są naogół słabe. Połączenia arsenu z chlorowcami są w pewnej mierze przejściem od chlorków kwasowych do metalicznych.

Względem innych pierwiastków arsen wykazuje naogół znacznie mniejsze powinowactwo aniżeli fosfor, jakkolwiek łączy się on z tlenem, zwłaszcza wilgotnym, już w zwykłej temperaturze, tworząc trójtlenek  $\text{As}_2\text{O}_3$ , a w temperaturach wysokich spala się nawet; równie energicznie reaguje z fluorem i chlorem. Z innymi metaloidami jednak, jak np. z siarką, selenem, tellurem, antymonem i bizmutem, arsen łączy się tylko w wyższych temperaturach.

Para arsenu posiada nieprzyjemny zapach czosnku. Jej gęstość w granicach temperatur od  $564$  do  $644^\circ$  odpowiada cza-



steczce czteroatomowej  $\text{As}_4$ ; w temperaturach wyższych, od 860 do 1700°, cząsteczki czteroatomowe dysocjują na cząsteczki dwuatomowe:  $\text{As}_4 \rightleftharpoons 2\text{As}_2$ . W stanie pary cząsteczka arsenu jest zatem wieloatomowa, podobnie jak cząsteczki innych pierwiastków niemetalicznych. Roztwory arsenu w metalach stopionych (w ołowiu i kadmie) zawierają natomiast cząsteczki jednoatomowe arsenu, podobnie jak cząsteczki metali.

Obecność nawet bardzo małych ilości arsenu w metalach powoduje znaczne zmiany ich własności fizycznych. Tak więc dodatek 0,1% arsenu pozbawia złoto plastyczności, czyniąc je kruchem. Dodatek najmniejszych ilości arsenu do miedzi zmienia jej barwę na białą, czyni ją twardą i łatwo przyjmującą połysk. Dodatek 0,1—0,2% As do ołowiu nadaje mu własność przybierania postaci kulistej w stanie ciekłym, z czego czyni się użytek w fabrykacji śrutu.

Wszystkie związki arsenu, podobnie jak połączenia fosforu oraz antymonu, działają na organizmy zwierzęce jako trucizny protoplazmatyczne, paraliżują układ nerwowy i serce oraz atakują błony śluzowe organów trawiennych.

*Odmiany alotropowe.* Arsen występuje, podobnie jak fosfor, w trzech odmianach alotropowych. Tylko jedna z nich, odmiana szara, zwana metaliczną, jest trwała w zwykłej temperaturze.

Arsen żółty otrzymuje się przez szybką kondensację pary arsenowej w temperaturach niskich, leżących o 40° poniżej 0°. Jest to odmiana bardzo nietrwała, odpowiadająca w zupełności fosforowi białemu. Odmiana ta zamienia się samorzutnie na arsen czarny. Podobnie jak fosfor biały, rozpuszcza się ona w wielu cieczach organicznych, np. w dwusiarczku węgla, benzenie, glicerynie, olejach tłuszczowych i t. p.

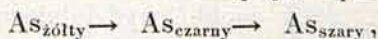
Drugą czarną odmianę arsenu otrzymuje się wraz z odmianą szarą podczas zwykłej sublimacji arsenu. Jeśli będziemy ogrzewać arsen wobec ograniczonego dostępu powietrza, to ulatnia się on i osadza w postaci nalotu na zimnych ściankach naczynia; bliżej miejsca ogrzewanego osadza się arsen szary, nieco dalej zaś arsen czarny, tworząc lustro o połysku metalicznym, niewykazujące jednak przewodnictwa metalicznego.

Arsen szary, zwany również metalicznym, występuje w przyrodzie jako arsen rodzimy i krystalizuje w romboedrach heksagonalnych. Jest on tak kruchy, że daje się

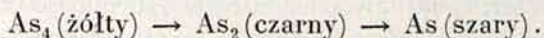


z łatwością proszkować i wykazuje znaczne przewodnictwo elektryczne. Jego prężność sublimacji osiąga w temperaturze  $550^{\circ}$ , a więc poniżej temperatury topnienia, wartość 1 atmosfery, wobec czego daje się on stapiać tylko w zamkniętych naczyniach pod ciśnieniem.

Trwałość odmian alotropowych arsenu układa się w następujący szereg: najmniej trwały jest arsen żółty, trwalszy jest arsen czarny, a jedynym trwałym jest arsen szary. Zgodnie z tem zachodzą samorzutnie następujące przemiany:



połączone z wydzielaniem ciepła. Niektórzy chemicy przypisują tym odmianom alotropowym różny skład atomowy cząsteczek, a mianowicie:



Przypuszczenia te nie są jednak należycie uzasadnione.

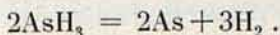
#### ZWIĄZKI Z WODOREM.

Arsen nie łączy się bezpośrednio z wodorem. Działając jednakże wodorem in statu nascendi na roztwory połączeń tlenowych arsenu, otrzymuje się arsenowodór o składzie  $\text{AsH}_3$ , jako gaz bezbarwny o wstrętnym zapachu czosnku. Jest to gaz silnie trujący, który skrapla się w temperaturze  $-54,8^{\circ}$ , a krzepnie w temperaturze  $-113,5^{\circ}$ .

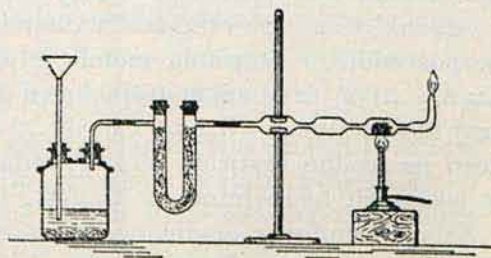
Arsenowodór jest związkiem wybitnie endotermicznym



i rozkłada się w nieco wyższych temperaturach na wodór i arsen czarny, osiadający na ściankach naczyń w postaci lustra metalicznego:



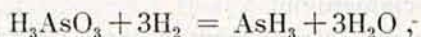
Reakcja ta jest tak czuła, że można zapomocą niej wykrywać minimalne ilości arsenu w różnych produktach. Oznaczenia takie wykonuje się zazwyczaj metodą Marsha w sposób następujący. Do butli z dwoma otworami, w której



Rys. 154.

Wykrywanie arsenu metodą Marsha.

wytwarzamy wodór z cynku działaniem kwasu siarkowego, wprowadza się zapomocą lejka roztwór substancji, badanej na obecność w niej związków arsenowych, zwłaszcza arszeniku. W obecności kwasu arsenawego lub jego soli zachodzi reakcja następująca:



wskutek której wytwarza się gazowy arsenowodór. Ogrzewając rurkę, odprowadzającą arsenowodór, wywołuje się wytworzenie w niej lustro arsenowego, które można przesuwac z jednego miejsca na drugie. Jeśli zapalić wydzielającą się mieszaninę wodoru z arsenowodorem i wprowadzić do płomienia zimny przedmiot, np. skorupkę porcelanową, osiada na niej również lustro arsenowe.

Arsenowodór, jako związek nietrwały, oddaje z łatwością wodór innym połączeniom, działając na nie odtleniająco. W ten sposób zachowuje się on względem roztworów wielu soli metali szlachetnych. Bardzo czuła jest zwłaszcza reakcja z roztworami azotanu srebra, wskutek wydzielania się srebra metalicznego:

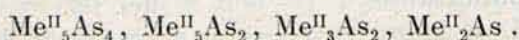


Prócz arsenowodoru gazowego, znany jest również arsenowodór stały o wzorze  $\text{As}_2\text{H}_2$ , powstający z arsenowodoru gazowego pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych. Budowa jego wyraża się wzorem  $\text{H}-\text{As}=\text{As}-\text{H}$ . Jest to związek bardzo nietrwały, rozkładający się samorzutnie już podczas ogrzewania do temperatury  $100^\circ$ .

Arsen łączy się z wieloma metalami, tworząc z nimi związki, zwane arsenkami, które można rozpatrywać jako pochodne arsenowodoru  $\text{AsH}_3$ . W przyrodzie spotykamy wiele arsenków, np. nikielin  $\text{NiAs}$ , smaltyn  $\text{CoAs}_2$  i inne.

Arsenki te można otrzymać różnymi metodami, np.: 1) drogą bezpośredniego stapiania metali z arsenem ( $\text{Na}_3\text{As}$ ,  $\text{Ca}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{As}_2$ ...) 2) działaniem tróchlorku arsenu na metale w wyższej temperaturze ( $\text{Ni}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{As}_2$ ...) 3) działaniem arsenowodoru na wodne roztwory soli, 4) redukcją arsenianów węglem w wyższych temperaturach ( $\text{Ca}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Ba}_3\text{As}_2$ ...).

Skład chemiczny arsenków odpowiada różnym typom, wyrażającym się następującymi wzorami:





Arsenki są ciałami stałymi, przeważnie krystalicznymi i zabarwionymi. Podczas ogrzewania rozkładają się naogół poniżej temperatur topnienia. Chlor rozkłada już na zimno arsenki potasowców i wapniowców. Tlen w zwykłej temperaturze na nie nie działa, natomiast już w temperaturze 300° działa dosyć energicznie, dając trójtlenek arsenu oraz wolny arsen. W temperaturach jeszcze wyższych arsenki metali spalają się w strumieniu tlenu. Woda rozkłada już na zimno arsenki potasowców i wapniowców oraz arsenek glinu.

#### ZWIĄZKI Z CHLOROWCAMI.

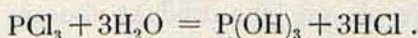
Arsen tworzy z chlorowcami przeważnie związki typu  $\text{AsX}_3$ . Z połączeń typu  $\text{AsX}_5$ , odpowiadających arsenowi pięciowartościowemu, nieznanym jest tylko pięciobromek arsenu  $\text{AsBr}_5$ .

Własności fizyczne oraz charakter energetyczny połączeń typu  $\text{AsX}_3$  ilustruje następujące zestawienie:

	$\text{AsF}_3$	$\text{AsCl}_3$	$\text{AsBr}_3$	$\text{AsJ}_3$
temperatura topnienia	-8,3°	-18°	32,8°	146°
„ wrzenia	63°	130,2°	221°	(400°)
ciepło powstawania	—	71,39 Kal.	45,5 Kal.	13,5 Kal.

Są to zatem połączenia o charakterze wybitnie egzotermicznym. Dlatego powstają one samorzutnie przez bezpośrednie działanie chlorowców na arsen wolny i są trwałe.

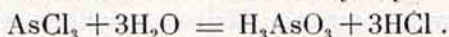
Najważniejszy z nich jest trójtlenek arsenu  $\text{AsCl}_3$ , opisany już przez Glaubera w r. 1648. Otrzymuje się go przez spalanie arsenu w chlorze. Jest to lotna ciecz bezbarwna, bardzo trująca (gazy bojowe). Ponieważ charakter elektroujemny arsenu jest słabo uwydatniony, więc jego połączenia z chlorowcami zachowują się odmiennie od połączeń chlorowcowych fosforu, które charakteryzowaliśmy jako chlorki kwasowe, reagujące z wodą bardzo energicznie i tworzące odpowiednie kwasy tlenowe, np.:



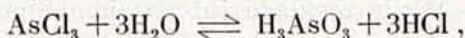
Chlorowcowe połączenia arsenu stanowią natomiast przejście od chlorków kwasowych do chlorków metali, posiadających charakter soli. Dają się one zatem otrzymać przez działanie kwasów chlorowcowodorowych na kwas arsenawy, np.:



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.

##### TRÓJTLENIEK 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