

wprowadzone do H_2O zapala się w nim, dowodzi to, że związek między tlenem i azotem w podtlenku azotu jest słaby i wystarcza zar tlejącego związku, by H_2O rozłożyć na azot i tlen. Przy poznawaniu własności tlenu stwierdziliśmy zupełnie to samo. Zarazem łącząc zapalało się w tlenie. Jak wobec tego w sposób możliwie prędki orzec na pewno czy mamy do czynienia z tlenem czy też z podtlenkiem azotu. Korzystamy tu z własności tlenku azotu, który z tlenem łączy się na brunatny NO_2 . Mamy cylinder A, napełniony H_2O i cylinder B napełniony O_2 , na te cylindry ustawiamy otworami do siebie po jednym cylinder z tlenkiem azotu. Gaz w cylindrze A i górnym pozostaje bezbarwny, gaz w cylindrze B i górnym brunatnieje.

Podtlenek azotu i tlenek azotu są tlenkami obojętnymi, gdy inne tlenki azotu mają charakter kwasny

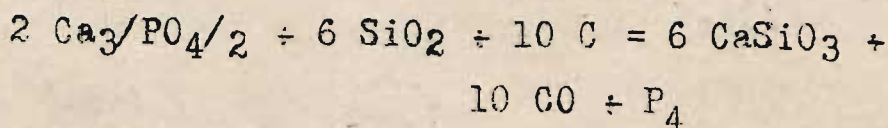
F O S F O R

* w przyrodzie nie znajdujemy fosforu w postaci wolnej lecz tylko związanej, jako fosforyty czyli sole kwasu *fosforowego* Fosforan *trójwapi*

niowy - $\text{Ca}_3/\text{PO}_4/2$ - zwany fosforytem, występuje w potężnych warstwach: często spotykamy się w przyrodzie z minerałem, zwanym apatytem, który jest fosforanem trójwapniowym i chlorkiem lub fluorkiem wapniowym, wiwianit - $\text{Fe}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

W organizmach zwierzęcych znajdujemy dużo soli fosforowych: kości składają się w znacznej części z fosforanu trójwapniowego. Sole fosforowe czerpią zwierzęta z roślin dla wzrostu których niezbędne są w glebie rozpuszczalne związki fosforu. Gleba średnio żyzna zawiera około 0,1 % soli fosforowych, przeliczonych na P_2O_5 .

Fosfor odkrył w r. 1669 alchemik Brand z Hamburga. W r. 1777 Scheele poraz pierwszy zaczął wydobywać go przez prażenie mielonych kości z kwasem siarkowym i węglem. Dziś w technice fosfor wytwarza się przez ogrzewanie mieszaniny fosforanu wapnia, piasku $/\text{SiO}_2/$ i węgla.



Fosfor otrzymujemy tu w postaci pary, która wprowadzana do wody skrapla się i zastyga w drewnianych formach w pałeczki, idące do handlu.

Własności fizyczne fosforu. Świeży fosfor jest bezbarwny, przeświecający, na przełamie widać budowę krystaliczną; w temperaturze pokojowej ma twardość wosku, w niższej temperaturze, w wyższych mięknie; wrze w temp. 290° . W wodzie nie rozpuszcza się, łatwo w dwusiarczku węgla. Świeci w ciemności.

Fosfor bezbarwny jest niezmiernie silnie trujący, dawka 0,1g jest śmiertelna. Prz. do tyk wywołuje nieuleczalne gnicie i próchnienie kości. Na powietrzu zaczyna dymić i temperatura jego wzrasta do tego stopnia, że wkrótce zapala się, wobec czego przechowywać go należy pod wodą.

Fosfor zamieszczony w atmosferze czystego tlenu nie zapala się. Dwa paski bibuły zwilżamy roztworem fosforu w CS_2 i zawieszamy nad zlewkami, jeden w atmosferze czystego tlenu, drugi w atmosferze powietrza. Po chwili CS_2 odparuje /jako lotny/ i fosfor zapali się, ale tylko na tym pasku, który zawiesiliśmy w atmosferze powietrza.

Fosfór nie ochraniający od wpływu światła zabarwia się powoli z początku na jasno-żółto, potem żółto-czerwonawo aż w końcu na brudno-czerwono. Będzie to już inna odmiana fosforu. To samo zjawisko tylko daleko szybciej obserwujemy przy ogrzewaniu fosforu bezbarwnego /bez dostępu powietrza, gdyż inaczej zapala się/ do temp. $250 - 300^{\circ}$. Przejściu fosforu bezbarwnego w odmianę czerwonawą towarzyszy wydzielanie się ciepła.

Fosfór czerwony własnościami swymi różni się wybitnie od bezbarwnego. Jest nie trujący, nie rozpuszcza się w siarczku węgla, nie świeci w ciemności, niewrażliwy na światło, zapala się dopiero w temp. wyższej od 240° , na powietrzu nie dymi. Tak znaczne różnice własności tych dwu allotropijnych odmian fosforu mogą nasuwać pytanie - czy fosfór czerwony jest naprawdę odmianą fosforu bezbarwnego. Fosfór czerwony, ogrzany do wysokiej temperatury, przechodzi w stan gazowy - w stan pary, która we wszystkich swoich własnościach jest identyczną z parą fosforu bezbarwnego. Fosfór czerwony możemy z powrotem przeprowadzić w biały, jeżeli bę-

dziowy go destylowali i parę szybko oziębiali. Wskutek raptownego ochłodzenia para fosforu czerwonego skondensuje się na postać bezbarwną. W ostatnich czasach prócz omówionych powyżej wykryto jeszcze inne alotropowe odmiany fosforu.

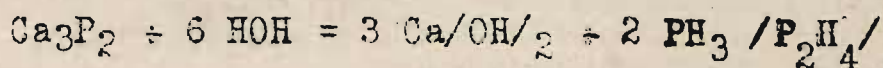
Własności chemiczne fosforu. Fosfor wykazuje zdolność łączenia się z wieloma pierwiastkami. W typowym połączeniu z tlenem jest pięciowartościowy, z wodorem trójwartościowy. Fosfor ma zastosowanie w metalurgji - jako domieszka do metali, domieszka wywołująca kruchość.

Większa część fosforu handlowego używa się do wyrobu zapalek. Z początku zapalki fosforowe robiono z fosforu bezbarwnego. Koniec drzewienka oblepiono fosforem bezbarwnym, który okrywano warstewką ochronną. Przez potarcie o cośkolwiek warstewka ochronna zdzierała się, fosfor nieco rozgrzany /przez potarcie/ w zetknięciu z powietrzem zapalał się, a od niego i drzewienko. Zapalki tego rodzaju miały duże wady, a więc - robotnicy zatrudnieni przy fabrykacji zapalek zgóry skazani byli na śnięcie

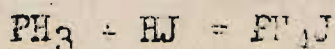
wobec ciągłego dotykania bezbarwnego fosforu, pozatym zapalaki fosforowe były powodem silnych poparzeń i pożarów, gdyż nietrwała warstwa, ochraniająca fosfor na zapalce, niejednokrotnie ulegała zniszczeniu w momencie najmniej pożądanym. We wszystkich krajach Europy fabrykacja zapalerek fosforowych została zabroniona. Główki obecnych zapalerek składają się z chloranu potasowego i siarczku antymonu. Powierzchnia do pocierania na pudełku jest ciężką warstwą mieszaniny trójsiarczku antymonu, fosforu czerwonego, kleju i piasku lub szkła. Przez potarcie wytwarza się taka temperatura, przy której następuje reakcja między fosforem pudełka i łebkiem zapalaki.

Fosforowodór. Fosforowodór o wzorze PH_3 - przez analogję do amoniaku NH_3 nazywamy fosforjakiem. Najprościej otrzymuje się fosforjak z fosforku wapniowego i wody. Fosforek wapniowy wrzucamy do ciepłej wody, na powierzchni wody powstają ogniki i nad nią unosi się dym. Otrzymujemy tutaj conajmniej dwa ciała: Jedno z tych ciał o wzorze P_2H_4 , rozkładające się z biegiem czasu, w zetknięciu z powietrzem zapala się.

drugie ciało - PH_3 w zwykłej temperaturze nie ulegające rozkładowi, nie zapalające się w zetknięciu z powietrzem. Płomień pierwszego z tych ciał zapala w naszym doświadczeniu drugie. Gdybyśmy tym tworzącym się związkiem nie pozwolili zetknąć się z powietrzem i gdybyśmy przez pewien czas przechowywali je bez dostępu powietrza, to P_2H_4 rozłożyłby się całkowicie, a powstała mieszanina nie zapalałaby się w zetknięciu z powietrzem:



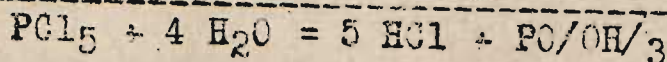
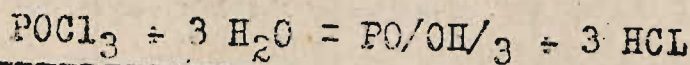
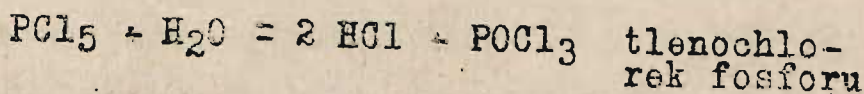
Fosforjak jest gazem bezbarwnym o nieprzyjemnym zapachu, łatwo rozkładającym się przy ogrzewaniu na swe składniki. Bardzo łatwo się pali. Jest niezwykle trującym; w wodzie nierozpuszcza się. Na podobieństwo amonjaku fosforjak łączy się z kwasami chlorowodorowymi:



PH_4J - sól bardzo nietrwała, już woda rozkłada ją. Grupę PH_4 nazywamy fosforową lub fosfonem. PH_4J - jodek fosfonowy. Fosforjak w przeciwieństwie do amonjaku nie reaguje z kwasami.

tlenowymi; spala się na wodę i pięciotlenek fosforu P_2O_5 . Fosforowodór ciekły - P_2H_4 - nie tworzy wcale soli, pod wpływem światła rozpada się na fosforjak i fosforowodór stały P_4H_2 .

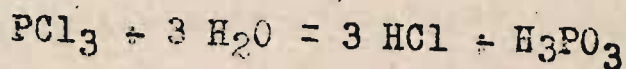
Związki chlorowcowe fosforu mogą być otrzymane drogą bezpośredniego połączenia pierwiastków. Są one bez porównania trwalsze, niż analogiczne połączenia azotu. Nad fosforem w podwyższonej temperaturze przepuszczając chlor otrzymamy przy nadmiarze fosforu - PCl_3 , zaś przy nadmiarze chloru - PCl_5 . Trójdychlorek fosforu pod wpływem chloru przechodzi w pięciochlorek fosforu. Trójdychlorek fosforu ciecz wrząca w temperaturze 76° , pięciochlorek - ciało stałe krystaliczne. Pod wpływem wody oba chlorki rozkładają się:



w rezultacie otrzymaliśmy kwas solny i kwas ortofosforowy - H_3PO_4

Zjawisko, jakiemu uległ pięciochlorek fosforu pod działaniem wody nazywamy hydrolizą. -

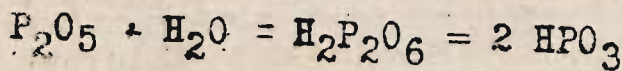
Hydroliza polega - po pierwsze - na roszczeniu danego ciała na części, po drugie - na przyłączeniu przez roszczepione części tego ciała elementów wody - H i OH. Hydroliza trójkchloru fosforu przebiega w myśl równania



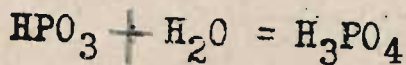
H_3PO_3 - kwas fosforawy. Chlorki fosforu pod wpływem wody dają dwa kwasy: tlenowy i beztlenowy - są chlorobezwodnikami. Chlorowe połączenia fosforu mają ogromne zastosowanie w chemii organicznej - do syntez wielu związków organicznych. To cośmy mówili o chlorowych połączeniach fosforu w znacznym stopniu dotyczy i bromowych połączeń fosforu.

Związki tlenowe fosforu. Z pośród znanych tlenków fosforu duże znaczenie mają dwa P_2O_3 i P_2O_5 , a zwłaszcza pięciotlenek. Trójtlenek tworzy się przy spalaniu fosforu w rurze z ograniczonym dostępem powietrza. Pięciotlenek tworzy się przy spalaniu fosforu w nadmiarze tlenu. Obydwa tlenki są to ciała stałe barwy białej. Pięciotlenek fosforu należy do środków nasilnie odwadniających.

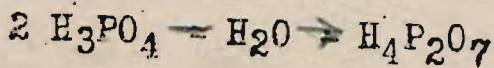
Kwasy fosforowe. Pięciotlenek fosforu z wodą łączy się gwałtownie, reakcja przytem zachodzi najprościej - łączy się on z jedną cząsteczką wody na związek, którego wzór wobec tego powinien być $H_2P_2O_6$. Badania fizyko-chemiczne wykazały jednak, że cząsteczka otrzymanego związku jest o połowę mniejsza niż to wynika z powyższego wzoru, więc przyjmujemy wzór HPO_3 .



Jeżeli związek HPO_3 pozostawić w roztworze przez kilka dni, to zjawia się w tym roztworze drugie ciało o wzorze H_3PO_4 ; okazuje się, że HPO_3 w tych warunkach przyłącza jeszcze jedną cząsteczkę wody:

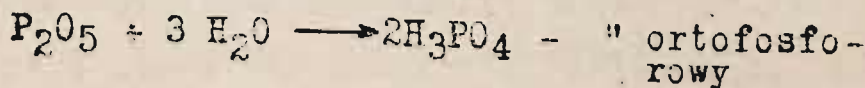
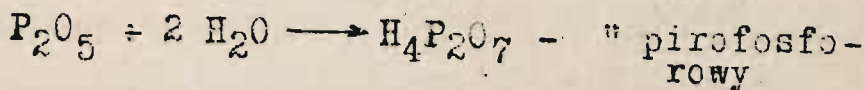
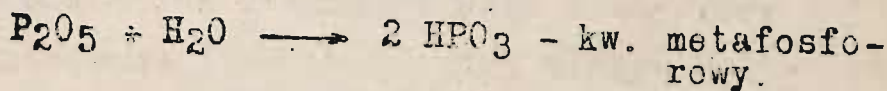


Ten ostatni związek ogrzewany przez pewien czas do 255° , traci zwolna wodę i przeobraża się w związek $H_4P_2O_7$



Wszystkie te związki otrzymane bezpośrednio, czy też pośrednio z pięciotlenku fosforu noszą

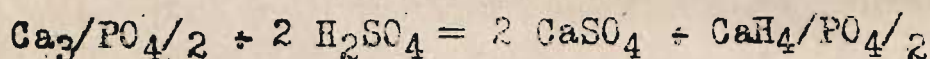
nazwę kwasów fosforowych. Teoretycznie możemy je wyprowadzić z P_2O_5 przez dodanie odpowiedniej ilości cząsteczek wody:



Kwas ortofosforowy jest z nich najważniejszy.

Kwas ortofosforowy H_3PO_4 . Biały, krystaliczny, rozpliwający się na powietrzu. Techniczny sposób otrzymywania kwasu ortofosforowego jest znacznie prostszy od przytoczonego powyżej; można go otrzymać z fosforanu wapniowego. można go również otrzymać przez gotowanie fosforu czerwonego z kwasem azotowym. Kwas ten, jako trójzasadowy tworzy trzy szeregi soli, np NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 i Na_3PO_4 . Nazywamy je pierwszorzędowym, drugorzędowym i trzeciorzędowym. NaH_2PO_4 - pierwszorzędowy fosforan sodowy i t.d. Wzór trzeciorzędowego fosforanu wapniowego napiszemy $Ca_3/PO_4/2$. Wapń jest dwuwartościowy, a kwas ortofosforowy trójzasadowy, więc otrzymamy sól wapniowa trzeciorzędowa to będzie woda.

trzy atomy wapnia /ogółem sześć wolnych wartościowości/ i dwie cząsteczki kwasu ortofosforowego /ogółem sześć wodorów, zdolnych do wymiany. Przy zachowaniu tych stosunków wszystkie wartościowości wapnia będą wysyczone i wszystkie wodory kwasu będą zastąpione. Fosforan wapniowy trzeciorzędowy w wodzie się nie rozpuszcza, więc przyswajając go rośliny nie mogą. Przerabianie takiego nierozpuszczalnego fosforanu w rozpuszczalny za pomocą kwasu siarkowego jest istotą fabrykacji superfosfatu, jednego z bardzo cennych nawozów sztucznych.



Mieszanina siarczanu wapniowego z rozpuszczalnym pierwszorzędowym fosforanem wapniowym nosi nazwę superfosfatu. Procentowa zawartość fosforu w superfosfacie jest różna, zależnie od składu materiału wyjściowego, wobec czego wartość superfosfatu ocenić można dopiero na podstawie wyników analizy.

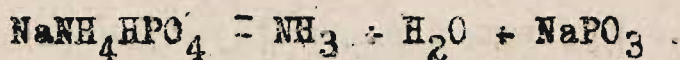
Kw. pyrofosforowy $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Kwas ten tworzy się przy ogrzewaniu kwasu ortofosforowego; jest on czterozasadowy, można w nim przeto podstawić

przez metal cztery atomy wodoru; znamy jednak tylko dwa szeregi jego soli: sól normalną np. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, oraz sole, w których metal podstawia tylko połowę atomów wodoru - $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Soli, w którychby jeden lub trzy atomy wodoru zastąpione były metalem, nie udało się otrzymać. Kwas pyrofosforowy wykazuje dążność do łączenia się z wodą.

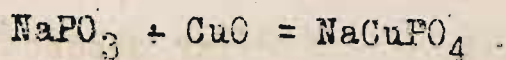
Kwas metafosforowy HPO_3 Kwas pyrofosforowy prażony traci wodę i przechodzi w kwas meta, dalsze prażenie którego nie wywołuje już odwadniania, czyli tą drogą nie możemy przejść od HPO_3 do P_2O_5 . W handlu spotyka się w postaci pałeczek.

Sól sodowa kw. metafosforowego, metafosforan sodowy, stapiana z tlenkami metalicznymi, daje związki o charakterystycznym zabarwieniu. Tę własność zużytkowujemy przy analizie jakościowej - przy wykrywaniu pierwiastków za pomocą t.zw. perły fosforowej. Jako materiał, którego używa się do wytworzenia perły, bierzemy w tym wypadku sól kwaśną sodowocanonową kw orto-fosforowego - $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$. Perłę otrzymuje się w sposób następujący: bardzo cienki drucik

platynowy, 3 cm długi, wtopiony w koniec zatopionej rurki szklanej, należy rozżarzyć i szybko zanurzyć do soli fosforowej, trzymanej w bliskości płomienia; nieco soli przywiera wówczas do drucika. Przez ponowne ogrzanie i zanurzenie w soli otrzymujemy dostatecznej wielkości szklistą perłę. Kwaśny fosforan sodowo-amonowy rozkłada się w żarze płomienia według równania:



Amonjak i woda ulatnia się, a metafosforan sodowy pozostanie na druciku w postaci szklistej perły. Aby substancję analizowaną stopić razem z metafosforanem, celem otrzymania perły, barwa której mówi nam będzie o rodzaju pierwiastka, zawartego w substancji - zwiłzamy nieco perłę szklistą i dotykamy drobno sproszkowanej substancji, potem wprowadzamy do płomienia palnika. Gdy np. badaną substancją będzie miedź pod postacią jakiegś soli, to płomień przede wszystkim przeprowadzi tę sól w tlenek miedzi, a potem z CuO i NaPO_3 utworzy perłę zabarwioną na zielono.



NaCuPO_4 - ortofosforan sodowomiedziowy.

A więc gdy perła fosforowa barwi się od substancji na zielono, to w tej substancji jest miedź.

Wykrywanie kwasów fosforowych. Jakakolwiek rozpuszczalna sól kwasu ortofosforowego daje z roztworem azotanu srebrnego AgNO_3 żółty osad fosforanu srebra. Roztwory soli kwasów pyrofosforowego i metafosforowego dają z azotanem srebrnym osady białe. Z powyższego wiadać, że zapomocą azotanu srebra nie możemy wykrywać kwasów pyro- i metafosforowych, gdyż dają one osady jednakowo zabarwione. W tym celu posiłkujemy się inną reakcją. Wolny kwas metafosforowy ścina białko, zaś wolny kwas pyrofosforowy białka nie ścina. Na kwasy fosforowe, a zwłaszcza na kwas orto doskonałym odczynnikiem jest molibdenian amonu zakwaszony kwasem azotowym - $\text{NH}_4/2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$, pod wpływem którego z roztworów kwasów fosforowych wytrąca się po ogrzaniu żółty krystaliczny osad fosforanu molibdenoamonowego $\text{NH}_4/\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$. Żółte zabarwienie, które może powstać przy przerabianiu

tej reakcji, nie dowodzi obecności kw. fosforowych w substancji; miarodajnym dla obecności tych kwasów jest tylko żółty osad.

Odczynnikiem często stosowanym na kwas ortofosforowy jest również mieszanina magnezowa $/\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 + \text{MgCl}_2/$, która wytrąca z bardzo rozcieńczonych roztworów biały krystaliczny fosforan magnezowo-amonowy - $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Kwas fosforawy - H_3PO_3 . Kwas ten można otrzymać hydrolizując trójtlenek fosforu:



Po usunięciu kwasu chlorowodorowego i wody zapomocą ostrożnego odparowania otrzymamy czysty kwas fosforawy w postaci krystalicznej rozpuszczalnej w wodzie. Z zasadami daje sole - fosforyny. Nie udaje się jednak nigdy żeby metal zastępował więcej niż dwa atomy wodoru i dlatego uważa się zwykle kwas fosforawy za dwuzasadowy.

A R S E N , As.

Arsen w stanie wolnym występuje rzadko,