

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:

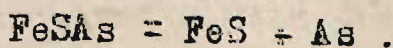


Po usunięciu kwasu chlorowodorowego i wody zapomocą ostrożnego odparowania otrzymamy czysty kwas fosforawy w postaci krystalicznej rozpuszczalnej w wodzie. Z zasadami daje sole - fosforyny. Nie udaje się jednak nigdy żeby metal zastępował więcej niż dwa atomy wodoru i dlatego uważa się zwykle kwas fosforawy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

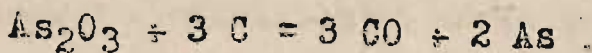
A R S E N , As.

Arsen w stanie wolnym występuje rzadko,

w postaci związków jest bardzo rozpowszechnionym: arsenopiryty - FeAsS , aurypigment - As_2S_3 , realgar As_2S_2 i inne; w małych ilościach znajduje się we wszystkich siarczках, a więc w blendzie cynkowej, pirycie; dlatego prawie zawsze handlowy kw. siarkowy zawiera arsen. Arsen może być otrzymany z arsenopiryty przez prażenie bez dostępu powietrza, przy czem arsen sublimuje:



W praktyce częściej jednak otrzymują arsen z arsenitu - As_2O_3 przez prażenie z węglem:



W laboratorium przerabiamy tę metodę otrzymywania arsenu w sposób następujący: do szklanej rurki wsypujemy mieszaninę sproszkowanych As_2O_3 i węgla drzewnego i ogrzewamy ją na palniku; węgiel redukuje trójtlenek arsenu do arsenu, który sublimuje i osiada na zimnej części rurki pod postacią metalicznego lustra.

Własności fizyczne arsenu. Arsen podobnie do fosforu występuje w kilku odmianach alotropijnych. Arsen metaliczny jest to ciało kruche barwy stal.

wo-szarej; ogrzany sublimuje się i wydziela charakterystyczną woń czosnku. Po tym zapachu można poznać najmniejsze ilości arsenu. Para takiego arsenu szybko ochładzana daje drugą odmianę - żółtą, pod wielu względami przypominającą fosfor bezbarwny; rozpuszcza się ona w siarczku węgla, fosforyzuje na powietrze i jest odmianą nietrwałą.

Własności chemiczne arsenu. Arsen spala się w powietrzu na stały trójtlenek As_2O_3 . Z chlorcami, z siarką i z wielu metalami łączy się bezpośrednio. Rozcieńczony kwas azotowy utlenia arsen do kwasu arsenawego - H_3AsO_3 , zaś kwas azotowy stężony do kwasu arsenowego - H_3AsO_4 .

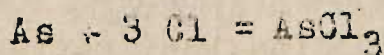
Arsenowodór /arsenjak/ AsH_3 . Arsen ze zwykłym wodorem nie łączy się, jednak wodór in statu nascendi t.j. w moment wydzielania się redukuje jakiegokolwiek związku arsenu do arseniaku. Arsenowodór związek nietrwały, podczas ogrzewania rozkłada się na swe składniki. Na własności arsenu łączenia się z wodorem in statu nascendi i na nietrwałości otrzymanego AsH_3 oparta jest metoda wykrywania arsenu, metoda ta, znana pod nazwą metody Marsh'a, pozwala wykryć z całą pow-

nością najmniejsze ślady arsenu. Próbę Marsh'a wykonać możemy w sposób następujący: do grubościennej erlenmejerki wrzucamy wolny od arsenu cynk i badaną na arsen substancję /żołądek, kiszeki i t.p./. Zapomocą wkraplacza spuszczaemy trochę kwasu siarkowego, cynk wypiera wodór z kwasu, wodór redukuje związki arsenu do arsenjaku, arsenjak z erlenmejerki przechodzi przez rozszerzoną w jednym miejscu rurkę szklaną i wydostaje się nazewnątrz; gdy ogrzewać będziemy rozszerzenie rurki, to AsH_3 rozłoży się na arsen i wodór, mieszaninę tę zapalamy u wylotu /spala się tylko H_2 /. Wewnątrz płomienia wodorowego znajduje się para wolnego arsenu, osiada ona w postaci nalotu metalicznego brunatno-czarnego na zimnej miseczce porcelanowej, wprowadzonej do płomienia. Nalot taki powstaje jeszcze i wówczas, gdy w naczyniu, wytwarzającym gaz, znajdują się ślady związku arsenowego. Tę nadzwyczaj czułą reakcję należy wykonać z wielką ostrożnością. Ponieważ prawie wszystkie odczynniki, a mianowicie cynk i kwas handlowy zawierają często nieznaczne ślady arsenu,

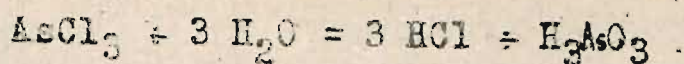
w razie ujęcia ich do próby Marsh'a stwierdzoneby zawsze obecność arsenu, chociaż przedmiot badany byłby całkowicie wolny od niego. Chcąc przeto uniknąć omyłki, należy się najpierw upewnić, zapomocą próby, że wodór całkowicie wolny jest od arsenu. Próba Marsh'a stosuje się w medycynie sądowej /w przypadkach otrucia/. Komplikuje nieco sprawę ta okoliczność, że analogiczne lustro w identycznych warunkach dają związki antymonu, jednak lustro arsenowe zmywa kwas azotowy lub podchloryn, a lustro antymonowego te związki nie zmywają.

Arsenowodór jest nadzwyczaj trujący: wdychanie nawet ilości nieznacznych może już wywołać objawy otrucia. Od amonjaku różni się bardziej niż fosforjak, gdyż nie łączy się z kwasami chlorowcowodorowymi.

Związki arsenu z chlorowcami. Arsen łączy się gwałtownie z chlorem na trójechlorek arsenu:



Jest to ciecz bezbarwna, która w stocunku do wody zachowuje się analogicznie do PCl_3



Związki tlenowe arsenu. Arsen tworzy dwa tlenki - trójtlenek As_2O_3 i pięciotlenek As_2O_5 które zachowują się prawie wyłącznie jako bezwodniki kwasowe. Trójtlenek powstaje z arsenu przez spalanie go na powietrzu. Trójtlenek, zwany arszénikiem, jest silną trucizną; w wodzie rozpuszcza się trudno.

Kwasy arsenu. Utlenianie arsenu lub też arszéniku stężonym kwasem azotowym prowadzi do otrzymania kwasu orto-arsenowego H_3AsO_4 . Podczas ogrzewania stopniowo się odwadnia; najpierw powstaje kwas pyroarsenowy $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ potem metaarsenowy HAsO_3 . Metaarsenowy kwas prażony traci wodę i przechodzi w pięciotlenek arsenu As_2O_5 , który z wodą daje z powrotem kwas.

Wolny kwas arsenawy H_3AsO_3 nie jest znany, znany jest tylko w postaci bezwodnika - As_2O_3 jest to kwas trójkwasowy.

Siarczki arsenu. Z pośród znanych siarczków arsenu ważne są dwa: trójsiarczek As_2S_3 i pięciosiarczek As_2S_5 . Siarkowodór wytrąca z rozpuszczalnych związków arsenawych /w których arsen jest trójwartościowy/ trójsiarczek arse-

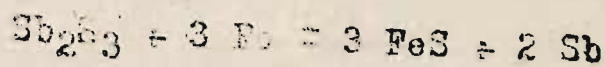
nu, ze związków arsenowych /arsen pięciowartościowy/ otrzymujemy pięciosiarczki. Siarczki te wytrącają się tylko z kwaśnych roztworów; roztwory obojętne dają miast osadów zmetalcenie, roztwory zalkalizowane nie dają wogóle żadnego osadu. Tłomaczmy to w sposób następujący:

Gdy przez alkaliczny roztwór związków arsenu przepuszczamy strumień siarkowodoru, to obok siarczków arsenu powstaje i siareczek sodu Na_2S /ewentualnie K_2S lub $\text{NH}_4/2\text{S}$ / Siarczki arsenu tworzą z tymi siarczkami alkalicznymi rozpuszczalne związki, zwane siarkosolami - siarkoarseniny - Na_3AsS_3 lub siarkoarseniany - Na_3AsS_4 . Siarkosole należy uważać za pochodne siarkokwasów H_3AsS_3 i H_3AsS_4 . Siarkosole pod wpływem kwasów przechodzą w odpowiednie siarkokwasy, które odrazu rozkładają się na siarkowódór i odpowiedni siareczek arsenu.

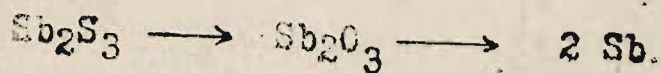
A N T Y M O N , Sb

Antymon znajduje się w przyrodzie rzadko w stanie rodzimym, w nowszych czasach znaleziono w Australii większe ilości metalu. Najważniejsze ze związków antymonu, jak i arsenu są siarkowe

Antymonit - Sb_2S_3 . Z tego minerału możemy otrzymać antymon przez stopianie z żelazem bez dostępu powietrza.



lub też w sposób analogiczny do otrzymywania arsenu z As_2S_3 t.j. trójtlenek antymonu prażemy w powietrzu i utworzony biały tlenek redukuje mocno ogrzewając go z węglem:



Własności. Znany kilka odmian antymonu, z których najważniejszą jest odmiana metaliczna. Antymon metaliczny jest biały, krystaliczny, kruchy, topi się w temp 630° , c.wł. 6. W zwykłej temperaturze nie zmienia się, ogrzewany na powietrzu spala się na trójtlenek /biały dym/. Bywa używany w stopach z innymi metalami do wyrobów czcionek, do odlewów i t.d. Pierwiastek łączy się bezpośrednio z chlorowcami w sposób analogiczny do arsenu. Kwas azotowy, zależnie od stężenia i temperatury, utlenia go na trójtlenek lub na kwas antymonowy H_3SbO_4 .

Antymonjak SbH_3 . Rozpuszczalny związek anty

monu pod wpływem wodoru w moment wydzielania się przechodzi w antymonowódór /antymonjak/
 SbH_3 . Antymonowódór, gaz, łatwo skraplający się wrzający w temp -18° , przechowywać można go bez zmian tylko w niższych temperaturach. Antymonjak dysocjuje łatwiej, niż arsenowódór; po wprowadzeniu w płomień antymonowodorowy zimnej miseczki porcelanowej otrzymujemy lustro antymonowe. Własności antymonowodoru przypominają pod każdym względem arsenowódór.

Związki chlorowcowe antymonu. Ze współdziałania chloru z antymonem otrzymujemy dwa chlorki - trójdychlorek i pięciochlorek antymonu - SbCl_3 i SbCl_5 . Trójdychlorek antymonu tworzy duże, miękkie kryształy i bywa nazywany zwykłe masłem antymonowym. Pięciochlorek antymonu ciecz, zabarwiona zwykle na żółto przez chlor powstający z rozkładu SbCl_5 na SbCl_3 i Cl_2 .

Tlenki antymonu. Przez spalanie antymonu w ściśle odpowiadającej ilości tlenu otrzymujemy trójtlenek antymonu Sb_2O_3 ; utlenianie antymonu kwasem azotowym również prowadzi do otrzymania tego tlenku. Jest to ciało białe, w wodzie nierozpuszczalne. Temu tlenkowi odpowiada wodorotlenek

nek $\text{Sb}/\text{OH}/_3$, materję stosunkowo nietrwałą.



$\text{SbO}/\text{OH}/$ - kwas met. antymonowy - ma dwoisty charakter: kwasowy w stosunku do słabych zasad i zasadowy w stosunku do mocnych kwasów.

Sb_2O_3 poprzez $\text{Sb}/\text{OH}/_3$ możemy wyprowadzić szeregi związków, soli antymonowych, SbCl_3 - chloran antymonowy, $\text{Sb}/\text{NO}_3/_3$ azotan i t.d. W tych związkach antymon odgrywa rolę metalu. Wzór kwasu metaantymonowego $\text{SbO}/\text{OH}/$, porównany ze wzorem wodorotlenku sodowego $\text{Na}/\text{OH}/$, mówi nam, że grupa atomów SbO - odgrywa w kwasie met. tę samą rolę, jaką Na w wodorotlenku. Rodnik SbO nazywa się antymonylem. Znane sole, w których ten rodnik występuje, np. emetyk /winian antymonylo-potasowy/ $\text{COOK}/\text{CHOH}/_2 \cdot \text{COOSbO}$.

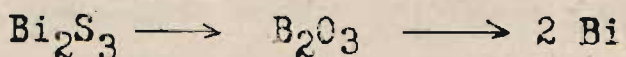
Prowadząc utlenienie antymonu energicznie otrzymujemy pięciotlenek Sb_2O_5 lub jego pochodne. Ten tlenek stapiany z NaOH daje sól odpowiadającą kwasowi antymonowemu H_3SbO_4 z czego wnosiśmy, że pięciotlenek antymonu ma kwasowy charakter.

Siarczki antymonu. Siarkowodór z roztwor

soli antymonowych strąca trójsiarczek w postaci proszku pomarańczowo-czerwonego, zaś z roztworu soli, w których antymon jest pięciowartościowy, strąca pięciosiarczek, zewnętrznie podobny do trójsiarczku. Z siarczkami alkalicznymi tworzą siarczki antymonu rozpuszczalne siarkosole - siarkoantymoniny i siarkoantymoniany. Kwasy rozkładają siarkoantymoniany z wytrąceniem pięciosiarczku antymonu

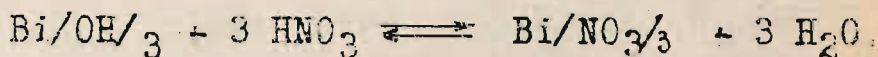
B I Z M U T . Bi

W stanie wolnym spotykamy nader rzadko; najważniejszą rudą bismutową jest bismutyn /błyszcz bismutowy/ Bi_2S_3 . Bismut metaliczny otrzymujemy przez prażenie bismutynu i redukcję powstałego trójtlenku za pomocą węgla w wysokiej temperaturze:

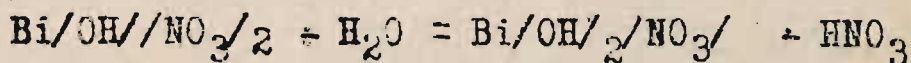
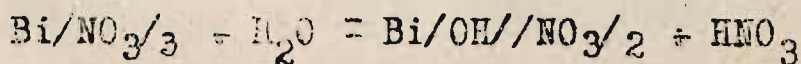


Bismut jest to metal kruchy, barwy czerwono-białej, lśniący, topi się w temp. 271° . Na powietrzu zachowuje się obojętnie. Z azotem daje BiO_3 z kwasem azotowym daje azotan bismutowy $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ z kwasem siarkowym na gorąco - siarczek bismutu.

wy $\text{Bi}_2/\text{SO}_4/3$. Używa się go do stopów łatwo topli-
 mych - stop Rosego składający się z bizmutu,
 ołowiu i cyny, topi się w temp. $93,8^\circ$, stop
 Woods z bizmutu, ołowiu, cyny i kadmu, topi się
 w $60,5^\circ$. Stopy podobne stosowane bywają jako
 zatyczki bezpieczeństwa do kotłów parowych. Biz-
 mut nie daje z wodorem połączeń. Trójtlenek biz-
 mutu ma charakter wyraźnie zasadowy, odpowia-
 dający mu wodorotlenek $\text{Bi}/\text{OH}/3$ z kwasem azotowym
 daje azotan bizmutu.



Azotan bizmutu ciało stałe, krystaliczne,
 które pod wpływem wody przechodzi szereg zmian:



Sole bizmutu w tej reakcji powstające różnią
 się zasadniczo od znanych już nam typów soli
 wogóle: nie są one ani solami kwaśnymi, ani też
 solami obojętnymi. Obok grupy kwasowej w tej so-
 li występuje grupa OH o zasadowym charakterze,
 dlatego też nazywamy te sole zasadowymi. Wypro-
 wadzić takie zatyczki możemy z zasady, czyli wody

rotlonku, przez kolejne zastąpienie grupy OH grupą kwasową. Różnica między solą kwaśną a zasadową polega na tym, że gdy w soli kwaśnej mamy jeszcze wodory zdolne do wymiany na metal, to w soli zasadowej mamy wodorotleny zdolne do wymiany na resztę kwasową, np. w kwaśnym siarczanie sodowym NaHSO_4 wodór może być zastąpiony drugim atomem sodowym i otrzymamy wtedy sól obojętną siarczan sodowy Na_2SO_4 . w zasadowym zaś azotanie bizmutawym $\text{Bi}/\text{OH}/\text{NO}_3/2$ grupa wodorotlenowa może być zastąpiona resztą kwasową NO_3 i otrzymujemy wtedy obojętny azotan bizmutu $\text{Bi}/\text{NO}_3/2$. Wiemy, że kwas jednozasadowy nie daje soli kwaśnych, analogicznie soli zasadowych dać nie może taka zasada MoOH , która ma tylko jeden wodorotlen. Z formalnego więc punktu widzenia sole zasadowe moglibyśmy otrzymać ze wszystkich zasad, które mają więcej niż jeden wodorotlenów, np. $\text{Ca}/\text{OH}/2$, $\text{Al}/\text{OH}/3$. Praktyka jednak wykazuje, że nie wszystkie zasady tego typu dają sole zasadowe. Przez suszenie $\text{Bi}/\text{OH}/2\text{NO}_3$ otrzymamy sól wzoru BiONO_3 , sól ta, tlenoazotan bizmutawy, jest również zasadową, gdyż powstaje przez suszenie soli zasadowej. BiONO_3 stosowany jest w lecznictwie. Przez Bi/O znany jeszcze

pieciotlenek bizmutu, który można otrzymać drogą energicznego utlenienia bizmutu. Pochodnych tego tlenku nie znamy.

Bizmut tworzy trójsiarczek Bi_2S_3 , który można otrzymać przez bezpośrednie połączenie pierwiastków, lub też przez działanie siarkowodoru na sole bizmutawe. W roztworach siarczków alkalicznych BiS_3 nie rozpuszcza się, różniąc się tym od siarczków antymonu i arsenu. Siarczek bizmutu - ciało czarne.

Przegląd grupy azotowców.

	N	P	As	Sb	Bi
cięż. atom.	14,01	31	75	120,2	208
temp. topn.	-210,5	44,5	subl.	630	260
temp. wrzenia	-195,7	290	450	1440	1420
gęstość	1,0265	1,82	5,727	6,6178	9,78
	/-252°/	/20°/	/14°/		

Jak widać z powyższej tabelki jeden tylko z pośród azotowców jest gazem, wszystkie inne są ciałami stałymi. Temperatura wrzenia wzrasta naogół wraz ze wzrostem ciężarów atomowych. Pierwszy i drugi niemetal, metalami są arsen

w odmianie metalicznej, a antymon i bizmut zawsze. Pierwsze cztery dają połączenia wodoro-
we typu XH_3 , które powstają przez bezpośrednie
połączenie pierwiastków, przyczem amonjak pod
działaniem iskry elektrycznej, a PH_3 , AsH_3 i
 SbH_3 pod wpływem wodoru in statu nascendi. Wo-
dorowe połączenia azotowców są to gazy, w wodzie
rozmaicie rozpuszczalne - amonjak dobrze, inne
coraz gorzej. Słabnącej zdolności rozpuszczania
się tych gazów, towarzyszy również słabnąca za-
sadowość ich wodnych roztworów, amonjak silna
zasada, $SbH_3 + H_2O$ nie wykazuje już wcale włas-
ności zasady. Azotowce tworzą dwa typy połączeń
tlenowych - X_2O_3 i X_2O_5 . Tlenki azotu mają cha-
rakter wybitnie kwaśny, fosforu również, kwaso-
wość trój tlenku arsenu jest już mniej wyraźna,
gdy pięciotlenek arsenu jest jeszcze wyraźnym
bezwodnikiem, Sb_2O_3 ma już charakter raczej za-
sadowy niż kwasowy, gdy Sb_2O_5 utrzymuje jeszcze
charakter kwasowy. Bi_2O_3 wyraźna zasada, Bi_2O_5
zupełnie pochodnych nie daje. Z powyższego wi-
dad, że w miarę zwiększania się cięż. atomowego
azotowców tlenowa połączenia typu X_2O_3 zmieniają
się z kwasowych w zasadowe i bezwodnikowe.

zaś w połączeniach typu X_2O_5 charakter kwasny zanika.

WĘGIEL, C

Węgiel znajduje się w przyrodzie w stanie wolnym i związanym przytem w tak wielkich ilościach i pod tak rozmaistą postacią, że chemja związków węglowych jest dziedziną niezwykle obszerną i złożoną, to też wydziela się ja z chemji ogólnej i traktuje oddzielnie pod nazwą chemji organicznej. Pomimo tego musimy zapoznać się chociażby z zasadniczymi własnościami tego pierwiastka, jak również musimy omówić zasadnicze związki węglowe, mające duże znaczenie czy to w życiu codziennym, czy też w przemyśle.

Zo związków węglowych niezmiernie rozpowszechnionym jest węglan wapniowy $CaCO_3$ - sól kwasu węglowego pod postacią minerału wapienia /skały wapienne/. Kreda i marmur pod względem chemicznym są tym samym węglanem wapniowym. Minerał dolomit jest węglanem magnezowowapniowym $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Jeżeli pominiemy związki organiczne, związki składające się z C, H, O₂ i