

niem amoniaku na chlorek siarki, lub chlorek fosforowy. Siarek azotu przez *Soubeiran'a* odkryty, ma wyrażenie S_3N . Fosforek azotu, co do składu jeszcze nie dobrze znany, odznacza się obojętnością względem odczynników; jest nierozpuszczalny w wodzie i alkaliach. Z nadmiarem wodnianów alkalicznych topiony, wywołuje amoniak, zostawia fosforan bez chlorków.

Związki fosforu, arszeniku i antymonu.

306. Ciała te łączą się z wieloma metaloidami, niekiedy w kilku stosunkach. Fosfor już w temperaturze zwyczajnej łączy się z kwasorodem, wydaje dymy białe, (kwas fosforowy) zapachu czosnkowego; z pomocą ciepła ukwasorodnia się wyżej z silnym fenomenem ognia, tworzy kwas fosforyczny.

Arszenik i antymon, nie okazują widocznego działania w temperaturze zwyczajnej; lecz przy pomocy ciepła zapalają się, wydają kwas arszenikowy i antymonowy, które następnie można zamienić na kwas arszenowy i antymonowy.

Kwasy fosforu.

307. Fosfor wydaje z kwasorodem:

Kwas fosforyczny PO_5 . (Ac. phosphorique. Phosphorsaure).

Kwas fosforowy PO_3 . (Ac. phosphoreux. Phosphorigesaure).

Kwas podfosforowy PO . (Ac hypophosphoreux. Unterphosphorige saure).

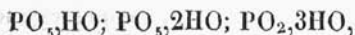
Niedokwas fosforu P.O. (Oxide de phosphore. Phosphoroxyd).

308. **Kwas fosforyczny**, znajduje się w naturze obficie, zawsze z zasadami połączony; z wapnem tworzy *fosforit*, minerał pospolity w Saxonii, Hiszpanii i t. d. W organizmie zwierzęcym jest nadzwyczaj upowszechniony; znajduje się w urynie i wszystkich sokach zwierzęcych; kości powstają głównie z fosforanu wapna; ziarna szczególniej roślin zbożowych, zawierają fosforan wapna i magnezyi.

Kwas fosforyczny jest stały; tylko w wysokiej temperaturze ulatuje. Może być w stanie bezwodnym; lecz raz z wodą połączony, już jej nieopuszcza; nawet w najwyższych stopniach ciepła, zatrzymuje około 11,2% wody, której kwasoród jest $\frac{1}{5}$ kwasorodu kwasu. Po stopieniu wydaje szkło białe, przezroczyste, na długie nitki wyciągalne. Posiada smak kwaśny, przyjemny, niegryzący; przyciąga wilgoć z powietrza; łatwo rozpuszcza się w wodzie. Jeżeli zawiera wapno lub inne materye obce: po stopieniu staje się trudno rozpuszczalnym albo zupełnie własność tę traci.

309. **Kwas fosforyczny** należy do silnych kwasów; w drodze mokrej ustępuje kwasowi siarczanemu, saletrzanemu, solnemu: lecz je wypędza w wysokich temperaturach, ponieważ jako bardzo mało lotny, ciągle swoją masą działa. Uważanie związków które kwas fosforyczny wydaje z wodą, i zachowanie się fosforanów w wyższych temperaturach, doprowadziło do poznania trzech odmiennych stanów, w których kwas fosforyczny może się znajdować. Od dawna wiadano, że kwas fosforyczny zwyczajny nie działa na białko; prze-

ciwnie świeżo wypalony, z roztworów jego strąca kłaczkę białą, równie łatwo jak kwas saletrany. *Clarke* uważał, że fosforan sodu zwyczajny, który sole srebra strąca żółto, po wypaleniu daje osad biały; lecz myląc się w swojej analizie wprowadził do nauki pojęcie izomeryi, która wyjaśnia, że ciała mając skład zupełnie jednaki, mogą mieć własności odmienne. Dopiero *Graham* ścisłymi doświadczeniami okazał, że kwas fosforyczny i fosforan sodu, po wypaleniu mają skład inny niż przed wypaleniem; ich więc działanie na białko i sole srebra musi być innem. Według niego, kwas fosforyczny daje z wodą trzy związki, —



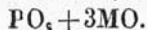
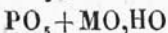
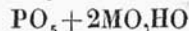
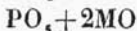
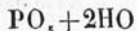
nazwane: k. metafosforyczny, parafosforyczny i fosforyczny.

Kwasy te okazują skłonność, do łączenia się z odpowiednią liczbą equivalentów czyli atomów zasad, które w części mogą być zastąpione przez wodę, przejmującą także w tych związkach rolę zasady. Połączenia ztąd wynikające, ogólnie wyrażają następujące wzory:

Metafosforany.

Parafosforany.

Fosforany.



Z tych wzorów widzimy, że 1 eq. kwasu tworząc sól obojętną, może nasycać więcej niż 1 eq. zasady;

Liebig zastosował to do wielu kwasów organicznych i wprowadził do nauki rozróżnienie kwasów jedno, dwu, trzy i t. d. atomowych.

310. Dawno znany kw. fosforyczny zwyczajny, (^cfosforyczny) otrzymany z kości albo fosforu, tworzy się we wszystkich sposobach wyrobienia bez pomocy wyższych stopni ciepła. Nie strąca białka; po zobojętnieniu amoniakiem, daje w solach srebra osad żółty; w solach metalicznych zobojętnia 3 eq. zasady; w solach alkaliów, woda może zastępować jeden albo dwa atomy alkali.

Przez czas niejaki do $+212,5^{\circ}$ ogrzany, traci $\frac{1}{2}$ wody, zamienia się na kwas pyrofosforyczny (^bfosforyczny. *Berz*) w postaci gęstego syropu. Na białko niedziałą; amoniakiem nasycony, z solami srebra daje osad biały; z zasadami we wszystkich okolicznościach tworzy sole, zawierające 2 eq. zasady; niekiedy 1 eq. zastępuje woda.

Obadwa poprzedzające kwasy, do czerwoności wypalone, zatrzymują 1 eq. wody, przechodzą w kwas metafosforyczny (^afosforyczny) sklisty, c. g. 2,0, który się topi w miernym żarzeniu, wydaje gęste dymy białe, niegryzące; w naczyniach zamkniętych dopiero w ogniu białości ulatuje. Dymy białe fosforu palącego się w powietrzu lub kwasorodzie suchym, są także kw. metafosforycznym bezwodnym; w krótko przyciągając wilgoć zamienia się w kwas metafosforyczny ciekły, który z solami srebra daje osad biały; w roztworach białka osadza gęste kłaczki białe; w solach baryfy strąca osad biały.

311. Trzy te modyfikacje kwasu fosforycznego, jedno w drugie przechodzą. Kwas metafosforyczny rozpuszczo-

ny, przybierając atomy wody, przechodzi w kwas para-fosforyczny, następuje fosforyczny; co w zagotowaniu spieszniój następnie. Przemian tych doznają i w związkach. Fosforan $\text{PO}_5 + 2\text{NaO}, \text{H}_2\text{O}$, w którym eq. kwasu nasycza 2 eq. zasady nielotniejszej np. sody, trzeci eq. wody: przez wypalenie przechodzi w para-fosforan. Jeżeli kwas jest połączony z 1 at. zasady stałej i z 2 at. wody ($\text{PO}_5, \text{NO}, 2\text{H}_2\text{O}$), przejdzie w metafosforan. Odwrotnie, meta-fosforan np. sody, stopiony z 1 albo 2 eq. tej zasady, zamieni się na para-albo metafosforan sody.

312. Do wyrobienia kwasu fosforycznego kilka podano sposobów.

Kwas bezwodny otrzymują tylko przez spalanie fosforu, w suchym kwasorodzie lub powietrzu. Najdogodniejszy aparat przedstawia fig. 95. Na taflę szklaną *s. s.* stawia się dnem do góry tygelek porcelanowy *b.* na nim małą miseczkę *c* z kawałkiem fosforu; wszystko pokrywa dzwon *B*, z szyją obszerną, w której za pomocą korka utwierdza się rurka *r* prosta, dosyć obszerna i rurka *m*, połączona z rurką osuszającą i z gazometrem kwasoród zawierającym. Fosfor na miseczce zapalony, przez dotknięcie drótem ogrzanym, w ciągłym strumieniu kwasorodu przybywającego rurką *m*, całkowicie zamienia się w kwas fosforyczny. Z powodu żywej kombusty dzwon mocno się ogrzewa; dla tego świeże kawałki fosforu, dodają się po niejakiem czasie przez rurkę *d*, dopóki zamierzona ilość niezostanie spalona. Rurka *d* w ciągu kombusty jest zatknięta korkiem. Kwas fosforyczny pokrywa ściany dzwonu, w postaci materyi białej, kłaczkowatej; prędko zebrany, zachowują w naczyniach szczelnie zamkniętych.

Kwas fosforyczny z wodą, otrzymują przez gotowanie fosforu z kwasem saletrzanym. Bierze się zwykle na 1 cz. fosforu, 13 cz. kwasu saletrzanego c. g. 1,20. Ogrzewając je w retorcie, opatrzonej odbieralnikiem oziębionym, wywiązują się dymy czerwone i wkrótce fosfor znika. Gdyby użyto kwasu mocniejszego, działanie może być tak gwałtowne, że gazy niezdołając wyjść szyją, rozsadzają retortę z wybuchnieniem, zawsze niebezpiecznym; kwas słabszy działa powoli; część jego ulatuje bez działania na fosfor. Gdy największa część kwasu przejdzie do odbieralnika, potrzeba działanie wstrzymać, rozciek do retorty przełożyć (*), potem dalej ogrzewać. Doprowadziwszy rozciek w retorcie do gęstości syropu, przelęwa się go do miseczki platynowej; ponieważ zagęszczenie kwasu i oddalenie wody z kw. saletrzanym, wymaga silniejszego ciepła, w którym kwas fosforyczny zacząłby na szkło działać.

313. Korzystniejsze jest wyrobienie kw. fosforycznego z kości, biało wypalonych. Kości głównie powstają z fosforanu wapna, z małą ilością węgla wapna fosforanu magnezyi i śladami kw. fluorycznego. Oblane 3—4 cz. wody i $\frac{9}{10}$ kw. siarczanego c. g. 1,85, po 12 god. dodawszy 5—6 cz. wody, gotuje się przez czas niejaki, albo zostawia 1—2 doby, niezaniebując częstego mieszania. Rozciek od gypsu odcedzony (k. 94) i wszystkie popłuczyny razem zebrane, parują się w misce platynowej, dodając ostrożnie kroplami kwasu siarczanego, dopóki gyps osiada; utworzoną przez to białą

(*) Postępowanie to nazywa się *kolobacyą*.

zarobę, rozléwa się wodą; gyps przez płótno cedzii myje. Wszystkie rozcieki razem do gęstości syropowej odparowane, na nowo probują czy się gyps tworzy. W czasie parowania osiada fosforan magnezji kwaśny, w słupach jasnych, bezfarbnych. Niemożna go oddzielić przez filtrowanie, dla tego podawano ażeby kwas rozpuszczać w alkoholu, który nie rozpuszcza fosforanu magnezji; jednak i po takiem oczyszczeniu, kwas fosforyczny nieco téj soli zatrzymuje. Następującem postępowaniem, *Gregory* otrzymuje kwas zupełnie czysty. Po oddaleniu wapna kwasem siarczanym, rozciek paruje do gęstości syropu i dla wypędzenia nadmiaru kwasu siarczanego lekko żarzy. Pozostałe szkło kw. fosforycznego, rozpuszcza w wodzie wrzącej, na nowo paruje, utrzymując roztwór przez $\frac{1}{2}$ god. w temp 315° , w której kwas zaczyna z parą wody uchodzić. Nagle fosforan magnezji oddziela się w proszku białym i kwas zamąca; w czasie stygnięcia kw. fosforyczny nieforemnie krystalizuje; w wodzie rozpuszczony, zostawia sól magnezji, chociaż przed parowaniem wszystko było rozpuszczalne. Kwas na nowo rozpuszczony, jest czysty; gdyby jeszcze sól magnezji zawierał, potrzeba go powtórnie odparować i w $+315^{\circ}$ wypalić.

Postępowanie *Gregorego* ma za sobą ważną korzyść, że kwas szklisty po pierwszym wypaleniu jest bezfarbny; ponieważ kwas siarczany ukwasorodnia ślady materji organicznój; na platynę niedziała. Przeciwnie, kwas fosforyczny przez wypalenie fosforanu amoniaku otrzymany, ma czarne plamy i mocno platynę nagryza. Wypalenie téj soli jest robotą uciążliwą; ponieważ mocno się pieni, wymaga długiego i mocnego ognia; przez

to część kwasu redukuje się kosztem amoniaku i platynę nagryza. Fosforan amoniaku o którym tu mowa, otrzymujemy strącając węglanem amoniaku, roztwór kości w kw. siarczanym, od gipsu oddzielony.

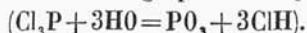
314. Kwas fosforyczny jest pierwiastkiem ważnym w organizmie zwierzęcym; znajduje się we krwi, w mięsie, urynie i t. d. Człowiek dorosły, ma w 9—12 funt fosforanu wapna, czyli $2\frac{1}{4}$ —3 funtów kwasu fosforycznego, albo 1— $1\frac{1}{2}$ funta fosforu. Organizm zwierzęcy otrzymuje go z pokarmów roślinnych, do których dostaje się z gruntów. Jeżeli rola nie zawiera fosforanów, ziarna niemogą się rozwinąć, chociaż wegetacja jest bujną. Pomnażając ilość tych soli, zbiór ziarna staje się obfitszym. Dla tego użycie kości mielonych za nawóz na grunta, jest ważnem w rolnictwie zastosowaniem. (obacz: Listy o chemii *Licbiga*. List 23 i następne).

315. Kwas fosforowy tworzy się bezpośrednio, przez spalenie fosforu w powietrzu, w temperaturze zwyczajnej; albo z pomocą ciepła przy utrudnionym jego przystępie. Nakoniec, otrzymują go w rozkładzie chlorku fosforowego przez wodę.

Kwas bezwodny można wyrobić w aparacie fig. 96. Rurka *AA* $\frac{1}{2}$ cala średnicy, 10 cali długa, w końcu włoskowo wyciągnięta, łączy się rurką *b* z naczyniem *N*, z którego woda wypływając kruczkiem *k*, utrzymuje słaby strumień powietrza. Umieściwszy w rurce *AA* kawałek fosforu, ogrzewa się go lampką, i otwiera kruczek o tyle, że woda wypływa kroplami. Fosfor paląc się w tak utrudnionym przystępie kwasorodu, wydaje kw. fosforowy bezwodny, który osiada w dalszej części rurki.

Kwas bezwodny jest proszkowaty, biały, lotny; od ciepła przez zagęszczenie wilgoci wywiązanego, w powietrzu zapala się dobrowolnie, i w kwas fosforyczny przechodzi. Łatwo się rozpuszcza w wodzie; jeżeli ma do mieszany kw. fosforyczny, zostawia kłaczki, które się czas niejaki w rozcieku utrzymują.

Kwas fosforowy z wodą połączony, tworzy się w rozkładzie chlorku fosforowego przez wodę:



Jeżeli jój niewiele użyto, kwas solny uchodzi; w przeciwnym razie, potrzeba go przez parowanie oddalić. Można także kwas fosforowy wprost wyrobić, prowadząc strumień chloru, do fosforu oblanego wodą, w naczyniu wysokiem do $+40^\circ$ — 50° ogrzaną (fig. 52). Chlor stykając się z fosforem, tworzy chlorek fosforowy, który się natychmiast rozkłada, na kw. fosforowy i solny. Lecz tą drogą trudno otrzymać kwas czysty; ponieważ nadmiar chloru w obecności wody, zamienia kw. fosforowy na fosforyczny.

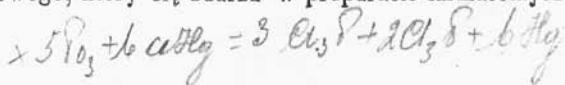
316. Zostawiając fosfor na działanie powietrza, w temperaturze zwyczajnej, ulatują dymy białe, zapachu czosnkowego, które z wilgocią powietrza zagęszczają się na rozciek gęsty, kwaśny, zawierający kwas fosforowy. Chcąc go zebrać z większej ilości, potrzeba przęciki fosforu umieścić w rurkach szklanych, w jednym końcu zwężonych (fig. 98) i ułożyć w lejku umieszczonym na flaszcy (fig. 99). Urządzenie to pokrywa się dzwonem, ażeby wstrzymać pył bez zatamowania przystępu powietrza. W téj powolnej kombustyi, zbiera się dosyć znaczna ilość kwasu fosforowego, gdy aparat zostaje w wilgotném miejscu, np. w piwnicy. Prę-

ciki fosforu dlatego umiesza się w rurkach, ażeby zapobiedz ich zetknięciu, któreby mogło być powodem zapalenia się fosforu, od ciepła w powolnej kombustyi nagromadzonego. Rozciek we flaszy zebrany, jest czystym kw. fosforowym; lecz w zetknięciu z powietrzem częściowo przechodzi w kwas fosforyczny i coraz więcej go zawiera. Taką mieszaninę w pewnym stosunku, *Dulong* uważał za kwas oddzielny, *fosfatycznym* (Ac. phosphatique) zwany.

317. Roztwor kw. fosforowego powolnym ciepłem parowany, ścina się w kryształy równoległościennie, które zawierają 1 at. wody, w ogrzaniu topnieją, następnie rozkładają się na kwas fosforyczny i fosfor:



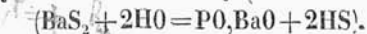
który w chwili wywiązywania rozkłada część wody, wydaje kw. fosforyczny i fosfowodor. W dowolnym przystępie powietrza, zamienia się stopniowo na kw. fosforyczny, szczególnie gdy jest rozcieńczony, dla tego potrzeba go ile można zagęścić i w naczyniach szczelnych zamknąć. To dążenie do przejścia w kwas fosforyczny jest powodem, że zabiera kwasoród wielu kwasorodkom i łatwe do redukcji zamienia na mele, co szczególnie z pomocą ciepła w krótkce następuje. Sublimat redukuje na calomel, nawet na merkuryusz ($5\text{P}\text{O}_3 + 6\text{ClHg} = 3\text{P}\text{O}_5 + 6\text{ClHg}_2 + 2\text{Cl}_3\text{P}$); rozkłada sole złota. Z kwasem siarkowym, mianowicie przy pomocy ciepła, zamienia się na kwas fosforyczny z oddzieleniem siarki. Działanie to, podaje sposób wykrycia w kwasie fosforycznym obecności kwasu fosforowego, który się zdarza w preparacie farmaceutycz-



nym i czyni go trującym. (*Weigel* i *Krug*); jeżeli zawiera kwas arsenikowy, opada siarczyk arsenikowy.

Kw. fosforowy wodnisty, zawiera 3 eq. wody; gdy się łączy z zasadami, dwa jęj equiv. ustępują; trzeci zostaje przy fosforonie (*Wurtz*).

318. Kwas podfosforowy, (*Unterphosphorigesäure*). Gotując siarek baryum z fosforem, tworzy się pod fosforon baryty i siarkowodor który uchodzi:

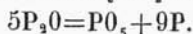


Oddzieliwszy barytę kwasem siarczanym, roztwor ostróżnym parowaniem zagęszczony, zostawia kwas podfosforowy, w postaci rozcieku bezbarwnego, konsystencji syropowej. Niemożna z niego całkowicie oddalić wody, ponieważ silniejszym ogrzaniem rozkłada się, na kw. fosforyczny i gaz fosfowodorowy, dobrowolnie zapalny. Chciwie przyciąga kwasoród, prędko redukuje kwasorodki metaliczne i przechodzi w kw. fosforyczny. Ogrzany z kw. siarczanym, zamienia go na kw. siarkowy, z oddzieleniem siarki. Własność ta odróżnia go od kwasu fosforowego. Z siarczanem miedzi gotowany, oddziela miedź metaliczną, przytęm wywiązuje wodor; jeżeli działanie odbywa się w temperaturze mało podniesionej, zamiast miedzi metalicznej, opada jęj związek z wodorem, przez *Wurtza* odkryty.

Sole jęgo z alkaliarni, ziemiami alkalicznemi i kwasorodkami niektórych metallów, po największej części krystalizują; łatwo je otrzymać, rozkładając podfosforon baryty siarczanami rozpuszczalnymi. Wszystkie jęgo sole zawierają wodę, której bez rozkładu nieopuszczają. Według doświadczeń *Wurtza*, skład ich przedstawia wzór ogólny: $\text{MO}, 2\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_3$. Odnacza się

tém szczególniej, że zasady które z innemi kwasami fosforu tworzą sole nierozpuszczalne, dają z nim związki rozpuszczalne.

319. **Niedokwas fosforu**, daje dwie modyfikacye, *czerną* i *żółtą*. *Czerwona*, tworzy się paląc fosfor bezpośrednio w powietrzu, albo pod wodą (k. 56); lecz temi sposobami otrzymany, nigdy nie jest czysty; zawsze zawiera nadmiar fosforu, od którego można go uwolnić naftą lub siarczkiem węgla, albo mieszaniną kwasu siarczanego z jodanem sody. Pozostały niedokwas, obmyty wodą alkali zaostrzoną, jest proszkiem czernym, bez zapachu; w ciemności nieświeci; niezmienia się w temperaturze wrzenia merkuryusza, wyżej rozkłada się, na kwas fosforyczny i fosfor:



Niedokwas w modyfikacyi żółtej, odkrył *Léverrier*; okazał jego zdolność łączenia się z zasadami i kwasem fosforycznym. Otrzymał go, wystawiając roztwór fosforu w chlorku fosforowym, na działanie powietrza pod wpływem światła. W krótkce tworzy się na dnie rozcieku, warstewka żółta, złożona z fosforanu fosforu ($P_2O_5 + P_2O$). Związek ten rozpuszcza się w wodzie, nadaje jej kolor żółty; lecz ogrzewając roztwór do $+80^\circ$, osiada proszek żółty, *wodnian fosforu* ($P_2O_5 \cdot 2H_2O$) który bardzo łatwo traci wodę w próżni, nawet w temperaturze zwyczajnej; dla tego chcąc ten związek otrzymać, potrzeba go wodą wrzącą wymyć; alkoholem bezwodnym osuszyć, następnie eterem wypłukać. Choć wodnian niedokwasu fosforu, jest tak łatwy do rozkładu: jednak w wodzie wrzącej dopiero po 48 god. częściowo się zamienia.

Czysty niedokwas fosforu w próżni wysuszony, tworzy ziarna czerwone, niekiedy krystaliczne, bez smaku i zapachu; cięższe od wody; łatwo się rozciéra na proszek czyżykowy; nierozpuszcza się w alkoholu i w eterze. W suchém powietrzu i w kwasorodzie nie ulega zmianie; w ciemności nieświeci; w powietrzu wilgotném ukwasorodnia się kosztem wody, wyziewa zapach fosfowodoru. W próżni bez kwasorodu, wytrzymuje $+300^{\circ}$ bez zmiany; lecz powyżej wrzenia merkuryusza traci fosfor, zostawia kw. fosforyczny doskonale biały. Nawet w powietrzu, dopiero w tym stopniu palić się zaczyna. Z kwasem siarczanym ogrzany, wywiązuje kw. siarkowy; z kw. saletrzanym przechodzi w kwas fosforyczny. Chlor wydaje z nim chlorek fosforu i kwas fosforyczny. Z solami 2 żelaza, wydaje fosforan 1 $\frac{1}{2}$ żelaza. Wodnian lub niedokwas fosforu słabo ogrzany, łączy się z zasadami; okazuje więc naturę kwasową. Roztworem potażu, sody i amoniaku, nadaje kolor czarny, który pochodzi od związku z niedokwasem fosforu; kwasy powracają kolor żółty, zabierając alkali. To zachowanie odróżnia niedokwas fosforu od fosforku wodoru, z którym ma wiele podobieństwa.

320. Fosforan niedokwasu fosforu, rozkłada się od wody, dla tego potrzeba go wymyć eterem, dla zabrania kwasu solnego, potem rozpuścić w alkoholu, który zostawi fosfor; nakoniec z roztworu alkoholowego strącić eterem, wycisnąć i w próżni nad kwasem siarczanym wysuszyć. Związek ten ma kolor pomarańczowy; łatwo się rozciéra na proch, bez zapachu, z słabym smakiem. W alkaliach rozpuszcza się na roztwor cie-

mno-brunatny, tworząc zapewne sól podwójną. Skład fosforanu fosforu oznaczono $\text{PO}_5, \text{P}_2\text{O}$; lecz zachodzi pytanie: czy w istocie nie jest on PO_2 , którego 3 eq. wydają 1 eq. kwasu fosforycznego i 1 eq. niedokwasu fosforu ($3\text{PO}_2 = \text{PO}_5 + \text{P}_2\text{O}$)?

321. Skład kwasu fosforycznego wynajdujemy: oznaczając ile kwasu wydaje, ściśle odważona ilość fosforu, kwasem saletrzanym ukwasorodnionego. Do tego używa się drogi, wskazanej dla oznaczenia kwasu siarczanego (k. 247).

Ilość kwasorodu w kw. fosforowym, obliczono ze składu chlorku odpowiedniego (Cl_3P), który się z wodą rozkłada, na kwas fosforowy i solny. Ponieważ w tej zamianie kwasoród wstępuje w miejsce chloru, łatwo przeto wynaleść ich ilości sobie odpowiadające (obacz: chlorek fosforowy).

Nakoniec, z pod fosforonu barytę można obliczyć, skład kwasu podfosforowego.

Z danych analizy tych związków, znajdujemy:

w kw. podfosforowym: fosforu 100 kwasorodu 25,00

„ fosforowym „ 100 „ 75,00

„ fosforycznym „ 100 „ 125,00

Kwasoród w tych związkach zrówną ilością fosforu połączony, jest w stosunku liczb: 1: 3: 5. Najpodobniej do prawdy, w kwasie podfosforowym 1 eq. fosforu jest połączony z 1 eq. kwasorodu; następne więc są połączeniem: 1 eq. fosforu z 3 i 5 eq. kwasorodu; wzory więc dla nich będą: PO , PO_3 i PO_5 .

Ze składu któregokolwiek z tych związków, możemy obliczyć equivalent fosforu:

$$\left. \begin{array}{l} 25,00 : 100 = 100 : x \\ \frac{75,00}{3} : 100 = 100 : x \\ 125,00 : 100 = 100 : x \\ \frac{5}{5} \end{array} \right\} x=400.$$

Obliczając wartość liczebną, dla equivalentów tych kwasów, otrzymamy:

dla kwasu podfosforowego, $P_0 = 400 + 100 = 500$

„ fosforowego, $P_0 = 400 + 300 = 700$

„ fosforycznego, $P_0 = 400 + 500 = 900$.

Takie same wartości podają doświadczenia, nad składem ich soli czynione; możemy więc te equivalenty za ustalone uważać.

W teoryi atomistycznej dano kwasom fosforu wyrażenia: P_2O_3 i P_2O_5 ; w tej postaci odpowiadają wzoróm dla kwasów azotu przyjętym: N_2O_3 i N_2O_5 , które się opierają na stosunkach objętości obu gazów połączonych. W kwasach fosforu, nie możemy bezpośrednio doświadczeniem okazać, czy z 3 lub 5 objętościami kwasorodu, także 2 ob. pary fosforu są połączone, ponieważ nieznamy ich w stanie gazu; jednak rachunkiem daje się to sprawdzić.

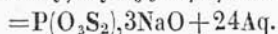
Wiadomo że ciężkości gatunkowe gazów, są w stosunku ciężaru ich atomów; ponieważ kwas fosforowy zawiera 300 kwasorodu, na 400 fosforu: więc wadze 3 ob. kwasorodu będzie odpowiadać waga pary fosforu, która wyraża pewną jej objętość. A zatem:

$$\begin{aligned} 300 : 400 &= 1,1056 \times 3 : x \\ \text{ząd: } x &= 4,4224. \end{aligned}$$

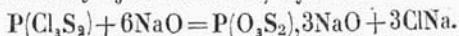
wyraża wagę pary fosforu, połączonej w kwasie fosforowym z wagą trzech objęt. kwasorodu. Ilość ta bardzo mało się różni, od ciężkości gatunkowej pary fosforu, doświadczeniem znalezioną $= 4,326$. Z tego wnosimy: że w kwasie fosforowym 3 ob. kwasorodu, są połączone z 1 ob. pary fosforu. Chcąc przeto pozostać wiernym przypuszczeniu teorii atomistycznej: że równe objętości gazów, zamykają równą liczbę atomów, należy przyjąć dla kwasu fosforowego wzór $= \text{PO}_3$. Atom fosforu, powinien być równy equivalentowi; lecz przyjmują wartość jego dwa razy mniejszą $= 200$.

322. Kwasoród kwasu fosforycznego, może być w części siarką zastąpiony; ztąd tworzy się kwas **tiofosforyczny** $\text{P}(\text{O}_3\text{S}_2)$, który z sodą wydaje połączenie, odpowiednie fosforanowi sody.

Ogrzewając w retortce kąpielą wodną, *tiochlorek fosforyczny* $= \text{P}(\text{Cl}_3\text{S}_2)$ (obacz chlorek fosforyczny) z nadmiarem sody, po przejściu wrzenia, gdy tiochlorek zniknie, roztwór w czasie stygnięcia krzepnie, na mnóstwo kryształów, które po kilkokrotném przekryształizowaniu z wody, wydają *tiofosforan sody*



Tworzenie się téj soli i kwasu, wystawia wzór:



Tiofosforan sody łatwo się rozpuszcza w wodzie wrzącej, krystalizuje z niej w tablice sześciokątne; działła alkaliczne. Chlor, brom, jod, rozkładają go natychmiast, uwalniając siarkę i zamieniają na fosforan sody. Najślabsze kwasy wyłączają kwas tiofosforyczny, któ-

ry w stanie odosobnionym łatwo się rozkłada, na kw. fosforyczny i siarkowodor:



dla tego przy wyrabianiu kwasu tiofosforycznego, potrzeba używać nadmiaru sody (*Wurtz*).

Kwasy arszeniku.

Arszenik wydaje dwa kwasy kwasorodowe:

kwas arszenikowy, AsO_3 . (*Arsenigesaure. Ac. arsenieux*).

kwas arszenny, AsO_5 . (*Arseniksaure. Ac. arsenique*).

323. Kwas arszenikowy, znajduje się w rzadkiej rudzie *Arsenikblüthe*; tworzy się bezpośrednio, paląc arszenik w powietrzu; przy prażeniu rud arsenikalnych cyny, kobaltu, niklu, i t. d. ulatuje w dymach białych, które w długich kanałach (*Giftfänge*), dodanych do pieców płomienistych, osiadają jako proszek biały, ciężki (*Giftmehl*). Z tego materiału, przez sublimację w naczyniach żelaznych, zamienia się na masę ciężką (c. g. 3,69—3,73), z wejrzenia do szkła podobną, z rozłamem muszlowym. Wkrótce jednak, te masy szkliste pokrywają się warstewką białą, nieprzezroczystą, i nabierają podobieństwa do emalii białej. Kawałki w ten sposób zmienione, często zachowują wewnątrz jądro zupełnie szkliste. Ta zmiana pochodzi, od przejścia ze stanu bezkształtnego w krystaliczny; nie dostrzegamy w niej różnicy co do wagi kwasu arszenikowego, lecz okazuje się w jego własnościach.

324. Kwas arsenikowy jest lotny; łatwiej od arseniku ulatuje, wydając dymy białe bez zapachu, jak o tém można się przekonać, rzucając go na cegłę rozpaloną; lecz na węglu rozżarzonym wyziewa zapach czosnkowy, ponieważ w części zostaje zredukowanym. W rurce zamkniętej topi się, na rozciek przezroczysty, bezbarwny. Pod zwyczajném ciśnieniem około $+200^{\circ}$, przechodzi w stan gazu, bez poprzedniego stopienia. Jego para ma c. g. 13,00; zagęszcza się na sublimat, złożony z wyraźnych oktaedrów przezroczystych, które łatwo można odróżnić pod mikroskopem, gdy nawet małe ilości kwasu arsenikowego ulotniono. W prażeniu rud arsenikalnych, tworzą się cienkie słupy, blasku perłowego. Z nasyconego roztworu w wrzącym ługu potażu, kwas arsenikowy zwolna osiada w kryształkach, które nigdy nie mają kształtu oktaedrow, ale zwykle słupów prostych rombowych. W tej postaci jest równokształtny z rudą Exitèle (kw. antymonowy); posiada jej pozór, blask i inne własności. Kryształy słupowe przesublimowane, przechodzą w oktaedry. Z tego okazuje się, że kwas arsenikowy jest dwukształtny, z kwasem antymonowym równokształtny. To tłumaczy, znany w mineralogii wypadek, dla czego antymon i arsenik zastępują się w rudach, nie zmieniając ich postaci.

325. Kwas arsenikowy powoli rozpuszcza się w wodzie; szczególniejszy kryształy pryzmatyczne muszą być długo z nią gotowane; taki roztwór nasycony, nie zaraz po ostygnięciu krystalizuje. Według doświadczeń *Bussy'ego*, kwas szklisty jest trzy razy rozpuszczalniejszy od emaliowego. W $+13^{\circ}$ litr wody roz-

puszcza 40 gram. sklistego; 12 — 13 gr. emaliowego. W przedłużoném gotowaniu z wodą, kwas emaliowy przechodzi w szklisty; wtenczas 1 litr wody wrzącej zabiera 100 gr. kwasu. Nawzajem, w roztworze oziębionym kwas szklisty zamienia się na emaliowy; dla tego roztwory kwasu arsenikowego, mogą współcześnie zawierać obiedwie jego modyfikacye. Sproszkowanie kwasu szklistego, zmniejsza jego rozpuszczalność, sprowadzając stan molekularny kwasowi emaliowemu właściwy.

Obficie rozpuszcza się w kwasach. Kw. arsenikowy sklisty, z gorącego roztworu w kw. solnym osiada w oktaedrach; każdy kryształ wydaje błyski światła, którego nie widać przy krystalizacyi kwasu emaliowego. Widocznie przeto, fenomen światła zależy od przejścia ze stanu bezkształtnego w krystaliczny. Kłócąc roztwór w flaszeczce, pomnaża się liczba kryształków i światło jest mocniejsze. Jeżeli roztwór powoli stygnie, błyski trwać mogą 48 godzin.

Kwas saletrzany, łatwiej jeszcze woda królewska lub chlorowa, zamieniają go na kwas arseniczny. Podobnie działają ciała kwasorodu łatwo odstępujące np. kwas chromny, mangany i t. d.

326. Rozmaite ciała łatwo redukują kwas arsenikowy. Z roztworu w kwasie solnym lub siarczanym, cynk i żelazo strącają arsenik w proszku czarnym, wywiązując wodor razem z arsenowodorem. Kwas fosforowy lub podfosforowy, razem z kwasem arsenikowym odparowane, zabierają mu kwasoród, przechodzą w kwas fosforyczny, oddzielają arsenik. Węgiel, wodor i niektóre metalle, z pomocą ciepła redukują

kwas arsenikowy, wywiązując arsenik, który ulatuje z właściwym zapachem. Wypalony z ziemiami alkalicznymi bezwodnymi, albo z węglanami alkaliów, wydaje arseniany i arsenik. Rozpuszcza się w roztworach alkaliów, niezobojętniając ich reakcyi alkalicznój; arseniony ztąd otrzymane (hepata arsenici), niekrystalizują; ich roztwory przyciągają z powietrza kw. węglany, osadzają kryształki słupowe kwasu arsenikowego. Roztwor amoniakalny rozkłada się w parowaniu. Kwas arsenikowy rozpuszcza się także w węglanach alkaliów, lecz się z nich oddziela.

Arseniany ziem alkalicznych, właściwych i kwasorodków metalicznych, są nierozpuszczalne w wodzie; lecz rozpuszczają się w silnych kwasach, po części w kwasie arsenikowym.

327. Zastosowania kwasu arsenikowego są liczne. Używają go w medycynie, na lekarstwo zewnętrzne; przepisują do użycia wewnętrznego, lecz z wielką przezornością. Często używają w fabrykacyi szkła; do wyrabiania farb metalicznych zielonych; do trucia myśli i szczurów; do wapnowania zboża w celu ochronienia od owadów i t. d. Starożytnym nie był znany; dopiero w wieku XI *Awicenna* pierwszą o nim wzmiankę czyni. Jest gwałtowną trucizną; że zaś ma kolor biały, smak słaby nieprzykry, jest używany do fabrykacyi i znajduje się w handlu dosyć obficie: najczęściej więc służy do wykonania zbrodniczych zamiarów na życie ludzi. Dla tego podajemy w krótkości, zachowanie się kwasu arsenikowego z odczynnikami, ażeby ułatwić zrozumienie metod, do wykrycia jego używanych.

328. Kwas arsenikowy daje z wapnem związek w wodzie nierozpuszczalny, lecz łatwo rozpuszczający się w słabym kwasie solnym, arsenikowym i w roztworach soli amoniakalnych, mianowicie w salmiaku. Dla téj przyczyny, roztwor wodny kwasu arsenikowego, niedaje osadu z chlorkiem calcium; lecz po zobojętnieniu amoniakiem, albo używając wody wapiennej, daje osad biały arsenionu wapna. Podobnie zachowuje się, z chlorkiem baryum i z wodą baryty. Octan ołowiu w roztworze przez amoniak zobojętnionym i niezbyt słabym, daje szczupły osad biały, w wodzie prawie zupełnie, w kwasie octowym i saletrzanym łatwo rozpuszczalny. Saletran srebra niestrąca roztworów kw. arsenikowego; lecz po zobojętnieniu amoniakiem, tworzy charakterystyczny osad żółty (arsenion srebra) do fosforanu srebra podobny, lecz łatwy do rozróżnienia zapomocą letroru. Arsenion srebra jest łatwo rozpuszczalny, w kwasie saletrzanym i amoniaku.— Z tych roztworów oddziela się po zobojętnieniu, jeżeli przez to nie zbyt wiele tworzy się saletranu amoniaku, który go zatrzymuje w roztworze. Chlornik żelaza, albo octan 2 żelaza, w roztworach kwasu arsenikowego zobojętnionych, dają osad brunatno-żółty, w nadmiarze kwasu octowego trudno, w amoniaku i jego węglanie łatwo rozpuszczalny. Wodnian 2 żelaza świeżo strącony, wilgotny, z roztworem kwasu arsenikowego digerowany, zamienia go w części na kwas arsenny, który z utworzonym kwasorodkiem albo kwasorodnikiem żelaza, wydaje związek nierozpuszczalny; rozciek nie zawiera ani śladów kwasu arsenikowego. Z roztworu arsenionów, wodnian że-

laza niezupełnie zabiera kwas arsenikowy, lecz go całkowicie strąca octan żelaza. Siarkowodor zażółca roztwory kwasu arsenikowego; za dodaniem kwasu solnego, oddziela się osad żółty, siarczku arsenikowego (S_3As). Strącenie jest zupełne, nieprzeszkadza mu obecność soli amoniakalnych i materii organicznych; dla tego siarkowodor jest najpewniejszym odczynnikiem do wykrycia arseniku (ob. niżej: siarczyk arsenikowy).

329. Kwas arszenny, tworzy się z kwasu arsenikowego, działaniem chloru lub wody królewskiej. Kwas arsenikowy (1 cz.) sproszkowany, gotuje się z 3 częśc. kwasu saletrzanego, $\frac{1}{4}$ kwasu solnego, dopóki nie dojdzie gęstości syropu; potem paruje się w tyglu platynowym i ogrzewa blisko czerwoności, dla odpędzenia kwasu saletrzanego. Pozostałość potrzeba rozpuścić w małej ilości wody, dla oddzielenia powróconego kwasu arsenikowego.

Kwas arszenny jest stały, biały, smaku kwaśnego, gryzącego; z powietrza wilgoć przyciąga i niekiedy tworzy kryształy łatwo rozpuszczalne, zawierające wodę, którą traci w dosyć niskiej temperaturze. Topi się w słabym ogniu; w mocniejszym traci kwasoród i przechodzi w kwas arsenikowy. Suchy kwas, powoli lecz zupełnie, rozpuszcza się w wodzie; roztwór stężony jest syropowaty. Z kwasem siarkowym zamienia się na kwas arsenikowy. Zynk i żelazo rozpuszcza, z wywiązaniem arsenowodoru. Siarkowodor w początku niezmienia roztworu kwasu arszennego; lecz po niejakiem czasie daje osad żółty, (S_3As). Po nasyceniu kw. arsenikowego przez alkali, saletran srebra strąca

w nim osad ceglasty. Arseniany alkaliczne są rozpuszczalne, inne nierozpuszczają się w wodzie, lecz w kwasach. Z alkaliarni (KO;NaO) tworzy trzy rzędy soli, podobnie jak kwas fosforyczny.

Kwas arszenny i wszystkie jego związki, są najsilniejszą trucizną.

330. Kwas tioarszenny, (A. sulfoxiarsenique). Prowadząc prędko strumień siarkowodoru, przez roztwór zimny i nasycony dwuarsenianu potażu: po niejakim czasie opada siarczyk arszenukowy; na dnie osiadają białe kryształki. Po zebraniu się pewnej ich ilości, potrzeba dodać potażu dla zaalkalizowania rozcieku, i dalej prowadzić strumień siarkowodoru, dopóki siarczyk arszenuku nienabędzie odcienia szarego. Rozciek odfiltrowany, wydaje w próżni kryształki, proszkiem żółtym zanieczyszczone, które po obmyciu wysuszone w bibule i w próżni, mają skład:



Bouquet i Cloez sądzą, że w tej soli potaż jest połączony z kwasem arszenuku, w którym siarka zastępuje część kwasorodu, podobnie jak w kwasie tiofosforycznym (k. 301).

Można także sól tę uważać, za związek arsenianu z siarko arsenianem:



albo za arsenian potażu, w którym siarkowodor zastępuje miejsce wody krystalizacyi:



Lecz obu tych sposobów wystawienia jej składu nie możemy przyjąć, ponieważ kwasy nie oddzielają z niej siarczyku arszenukowego, tylko czystą siarkę; sole zaś

ołowiu, niestrącają siarku ołowiu, ale osad biały, który dopiero po 2 — 3 godzinach czernieje. Najpodobniej więc do prawdy, jest w niej kwas osobny, który ma skład w pierwszym wzorze wyrażony; daje przykład zastępstwa ciał równokształtnych; jest nakoniec jednym z członków wiążących fosfor z arszenikiem.

Nieznamy kwasu tioarszennego w stanie odosobnionym, ponieważ wychodząc ze związków, rozkłada się na $\text{AsO}_3 + \text{S}_2$.

Kwasy antymonu.

Antymon wydaje dwa oznaczone związki z kwasorodem, mające własności kwasowe:

kwas antymonowy, SbO_3 (Ac. antimonieux. Antimonigesäure).

kwas antymonny, SbO_5 . (A. antimonique. Antimonsäure).

Oprócz nich, znamy związek sprzężony, który dawniej uważano za osobny stopień ukwasorodnienia = SbO_4 .

331. Kwas antymonowy, niedokwasem antymonu nazywamy, tworzy rzadką rudę *Exitèle*, *Weisspissglanzerz*. W laboratoriach otrzymują go kilkoma sposobami. Ogrzewając antymon w płomieniu zewnętrznym letrozu, ulatują dymy białe kwasu antymonowego (k. 99). Jeżeli to się odbywa w tyglu obszernym, pochyło ustawionym, na bokach jego zbierają się igielki białe, świetne (kwiat antymonowy). Kwas antymonowy tym sposobem otrzymany, zawiera kwas antymonny. Siarczyk antymonowy, w przystępie powietrza próżny, zamienia się na proszek popielaty (*Cinis antimo-*

ni) zawierający kwas antymonowy i zmienne ilości siarczku. Tworzy się także, działaniem kwasu siarczanego lub siarczanego, na antymon i siarczki antymonowy; w spaleniu antymonu z salétrą, w właściwej ilości bez nadmiaru użytą (na 37 cz. antymonu, 20 cz. saletry, 17 cz. dwusiarczanu potażu) zostaje po wymyciu i wygotowaniu wodą wrzącą. Nakoniec, najczystszy kwas antymonowy otrzymujemy, ługując wodą alkaliczną osad, z chlorku antymonowego przez wodę strącony.

332. Kwas drogą mokrą wyrobiony jest biały, proszkowaty. Kwiat antymonowy powstaje z kryształów pryzmatycznych, na których tkwią niekiedy drobne oktaedry; a zatem kwas antymonowy jest dwukszałtny, z kwasem arsenikowym równokształtny, z tą różnicą, że zwykle krystalizuje w słupy; kwas arsenikowy w oktaedry. Jednak można kwas antymonowy otrzymać w tej postaci, zostawiając proszek Algaro-tha (obacz. chlorek antymonowy) w zetknięciu z nadmiarem węglanu sody; po kilku dniach, zapomocą szkła powiększającego można w nim wyraźnie dostrzedz drobne oktaedry, wraz z kubokteadrami, nawet i słupami, które są zupełnie podobne do kryształków słupowych kwasu arsenikowego.

Kwas antymonowy z wodą połączony ma wzór: SbO_3, HO ; lecz zapewne tworzy z nią jeszcze inne związki, które się różnią własnościami. Kwas np. z chlorku antymonowego strącony węglanem sody, bardzo łatwo rozpuszcza się w alkaliach; przeciwnie strącony amoniakiem, jest nierozpuszczalny w potażu i w sodzie (*Frémy*). Bardzo mało rozpuszcza się

w wodzie; nieokazuje działania kwasowego. Łatwo się topi, krzepnie na masę krystaliczną, blasku jedwabnego; w mocnym ogniu ulatuje. Jest bardzo słabym kwasem; rozpuszcza się w ługach alkaliów, nawet mocno rozcieńczonych, lecz te związki są nietrwałe; często przez samo parowanie oddziela się kwas antymonowy bezwodny. Topiony z alkaliami w przystępie powietrza, zamienia się na kwas antymonny, który się z alkali łączy.

333. Kwas antymonowy z niektórymi kwasami wydaje związki solne, w których się zachowuje jak słaba zasada. Z kwasem saletrzanym mocnym na zimno digerowany, wydaje saletran: NO_2SbO_3 , w postaci łuszek krystalicznych. Woda łatwo go rozkłada; zostawia kwas antymonowy.

Z kwasem siarczanym tworzy kilka związków.

$\text{SbO}_3, 4\text{SO}_3 + \text{HO}$, tworzy się działaniem mocnego kw. siarczanego na proszek Algarotha. Woda gorąca rozkłada go na $2\text{SbO}_3, \text{SO}_3$.

Sól $\text{SbO}_3, 2\text{SO}_3$ tworzy się działaniem kwasu nordhauseńskiego, na kwas antymonowy.

Kwas siarczany stężony, z pomocą ciepła rozkłada siarczyk antymonowy (15 cz. Sb_2S_3 i 36 cz. SO_3, HO), oddziela siarkę: wywiązuje kwas siarkowy i zostawia kwas antymonowy, do wyrobienia emetyku zdolny. Jest to sposób tani (*Hornung*).

334. Kwas antymonny okazuje się w dwóch modyfikacjach, które odróżniono nazwiskami: *kwas antymonny* i *metaantymonny*; obadwa wydają sole, różne co do własności i składu.

Kwas antymonny otrzymują z antymonu, działaniem kwasu saletrzanego albo wody królewskiej, zawierającej nadmiar kwasu saletrzanego. Oddzielają go także kwasy, z antymonianu potażu.

Kwas metaantymonny (${}^m\text{SbO}_5$) w związku z wodą, opada przy rozkładzie chlorku antymonnego wodą.

Obadwa kwasy temi drogami otrzymane, mają postać proszku białego, który się bardzo mało rozpuszcza w wodzie; w obecności silnych kwasów, jest nierozpuszczalny; czerwieni papier lakmusowy. W zimnym roztworze potażu lub amoniaku, rozpuszcza się powoli; prędko w gorącym.

W wyższej temperaturze łatwo tracą wodę; pozostający kwas bezwodny, jest żółtawy; w czerwoności traci część kwasorodu, zostawia materię białą; nietopliwą, która jest kwasem sprzężonym:



dawniej była uważaną za osobny stopień ukwasorodnienia.

335. Kwas antymonny i metaantymonny różnią się nasycalnością, podobnie jak kwasy fosforyczne. Kwas antymonny nasycy jeden atom zasady; skład jego soli można wyrazić ogólnie: MO, SbO_5 ; Kw. metaantymonny jest dwuatomowy; jego sole mają wzór: $2\text{MO}, {}^m\text{SbO}_5$. Zabierając atom zasady z metaantymonianu, można go zamienić na antymonian; nawzajem antymonian wypalony z nadmiarem alkali, przechodzi w metaantymonian.

Obadwa kwasy mogą tworzyć sole kwaśne. Wzór dla antymonianów kwaśnych jest: $\text{MO} + \frac{1}{2}\text{SbO}_5$. metaantymonianów kwaśnych. $\text{MO} + {}^m\text{SbO}_5$.

Metaantymoniany kwaśne, widocznie są izomeryczne z antymoniami obojętnymi; to objaśnia przyczynę, dla której metaantymonian kwaśny, łatwo się zamienia na antymonian obojętny.

Antymoniany potażu, sody i amoniaku, są bezkształtne, galaretowe; soli sody nie strącają. Metaantymoniany są krystaliczne, w roztworach sody dają osad krystaliczny metaantymonianu sody (ob. sole potażu).

336. Skład kwasu arsenikowego oznaczył *Thenard*, paląc oznaczoną ilość arszeniku w nadmiarze kwasorodu. Z ubytku obliczył ilość kwasorodu, z arszenikiem połączanego.

100 cz. arszeniku w kwasie arsenikowym, zabierają 31,995 kwasorodu.

Lepiej jest do analizy użyć chlorku arsenikowego, który się z wodą rozkłada, na kwas arsenikowy i solny (obacz chlorek arsenikowy).

Ilość kwasorodu w kwasie arsenicznym, łatwo się wynajduje, oznaczając ile kwasorodu przybywa do kwasu arsenikowego, przy zamianie na kw. arseniczny.

W tym celu, 1 gram kwasu arsenikowego ogrzewa się z mocnym kwasem saletrzanym; odparowawszy roztwór blisko do suchości, dodaje się 10gr. kwasorodku ołowiu; mieszaninę zupełnie suszy i wypala. Powiększenie wagi kwasorodku ołowiu, pochodzi od kw. arsenicznego; odcinając od tej przewyżki, 1 gr. kwasu arsenikowego, reszta wyraża ilość przybyłego kwasorodu. Tym sposobem znaleziono w kwasie arsenicznym:

na 100 arszeniku, 53,327 kwasorodu.

Ilości kwasorodu w obu kwasach, z jednakową ilością arseniku połączone: 31,995 i 53,327, są w stosunku liczb 3 : 5. Gdyby przyjęto że kwas arsenikowy, jako najniższy stopień ukwasorodnienia, powstaje z 1 eq. arseniku i 1 eq. kwasorodu: w kwasie arsenicznym 1 eq. arseniku, byłby połączony z $1\frac{2}{3}$ eq. kwasorodu. W tém przypuszczeniu, atom albo equivalent arseniku byłby: 312,548; atom kwasu arsenikowego AsO_3 ; arsennego $\text{AsO}_4\frac{1}{3}$. Według wyobrażeń atomistycznych, takie wzory są z naturą rzeczy niezgodne, ponieważ niemożemy przyjąć ułamków w atomach; nie jest też podobnym do prawdy, ażeby się equivalenty w takich stosunkach łączyły. Nakoniec, przeciw przyjęciu takiego składu, przemawiają związki kwasów arseniku z zasadami. W arsenionach kwasoród kwasu ma się do kwasorodu zasady jak 3 : 1; to okazuje: że w 1 eq. kwasu arsenikowego są 3 eq. kwasorodu, najpodobniej do prawdy z 1 eq. arseniku połączone. W tém przypuszczeniu equivalent arseniku będzie:

$$\frac{31,995}{3} : 100 = 100 : x$$

$$x = 937,64 = \text{As.}$$

Equivalent czyli atom kwasu:

$$\text{arsenikowego} = 937,64 + 300 = 1237,74 = \text{AsO}_3.$$

$$\text{arsennego} = 937,64 + 500 = 1437,64 = \text{AsO}_4.$$

Można sprawdzić obrachunkiem, że equivalent kwasu arsenikowego zawiera 3 equiv. kwasorodu, na 1 eq. albo atom arseniku; czyli 3 ob. kwasorodu, są połączone z 1 ob. pary arseniku; ponieważ

$$300 : 937,64 = 3,163 \text{ (3 ob. O) : } x \text{ (ob. As.)}$$

ztąd otrzymujemy $x = 10,36 =$ ciężarowi 1 ob. pary arseniku, przez *Dumas* doświadczeniem oznaczonemu.

337. Podobnemi sposobami można oznaczyć, equivalent antymonu i jego związków.

Kwas antymonowy zawiera:

na 100 antymonu, 18,595 kwasor. czyli 15,68%

Kwas antymonny:

na 100 antymonu, 30,995 — czyli 23,661%.

Ilości te kwasorodu są w stosunku 3 : 5. W antymonianach, kwasoród kwasu ma się do kwasorodu zasady jak 3 : 1; najpodobniej więc do prawdy 3 eq. kwasorodu w kwasie antymonowym, albo 5 eq. w kw. antymonnym, są połączone z 1 eq. antymonu. Equivalent antymonu znajdziemy z proporcji:

$$15,68 : 84,32 = 300 : x$$

$$\text{albo } \frac{18,598}{3} : 100 = 100 : x$$

$$x = 1613,16 = \text{Sb.}$$

Zwykle przyjmują equivalent dwa razy mniejszy $= 806,5$ i wzory dla kwasów: Sb_2O_3 i Sb_2O_5 . Nieznając c. g. pary antymonu, nie możemy ocenić czyli te wzory, albo też SbO_3 i SbO_5 są rzeczywiście wyrażeniem ich składu; lecz uważając że kwas antymonowy jest równokształtny z kwasem arsenikowym; że związki antymonu i arseniku z wodorem, chlorem, siarką i t. d. są do siebie nadzwyczaj zbliżone: podobniejszem jest do prawdy, że atomy związków antymonu, zawierają także po jednym jego equivalencie; i że wzory kwasu antymonowego i antymonnego są: SbO_3 i SbO_5 ; w tej bowiem postaci, odpowiadają wzorom kwasu arsenikowego i arsenicznego.