

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ.—Σύνθεσις τῶν φωσφορικών ἀλάτων τοῦ Ἀρσενικοῦ, ὑπὸ κκ. Σ. Μ. Χόρς καὶ Σ. Μπέτση. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἀλεξ. Χ. Βουρνάζου.

II

Ὡς ἐν προηγουμένη ἀνακοινώσει (*Πρακτικά Ἀκαδ. Ἀθηνῶν*, 3, 1928, σ. 216) ἀναφέρομεν, τὸ ὀρθοφωσφορικὸν Ἀρσενικὸν διαλύεται τελείως βραζζόμενον μετὰ μεγάλης περισσείας ὕδατος.

Τοιοῦτου διαλύματος ἐμετρήθη ἡ ἡλεκτρικὴ ἀγωγιμότης, τὰ δὲ ἀποτελέσματα ἀναγράφομεν κατωτέρω ἐν τῷ πίνακι Α.

Ἐκ τῆς μετρήσεως καταφαίνεται ὅτι τὸ ὀρθοφωσφορικὸν Ἀρσενικὸν ἐλάχιστα λινίζεται ὑδρολυόμενον κατὰ τὸ πλεῖστον, καθ' ὅσον αἱ εἰς διαφόρους ἀραιώσεις ἀντιστοιχοῦσαι μοριακαὶ ἀγωγιμότητες, πλησιάζουσι πρὸς τὰς τοῦ ὀρθοφωσφορικοῦ ὀξέος ὀλίγον ὑπολειπόμεναι αὐτῶν.

Πρὸς σύγκρισιν ἀναγράφομεν ἐν τῷ αὐτῷ πίνακι τὰς εὐρεθείσας ἀγωγιμότητας τοῦ AsPO_4 καὶ τὰς τοῦ H_3PO_4 , τὰς τελευταίας ταύτας ληφθείσας ἐκ τῆς βιβλιογραφίας (*Abegg's, Handbuch der Anorg. Chemie*, III. 3, σ. 441, Leipzig, 1907).

Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο ἐν δοχείῳ, οὗ τὰ ἡλεκτρόδια δὲν εἶχον ἐπιπλατινωθῆ, καθ' ὅσον τὸ τριδύναμον Ἀρσενικὸν παρουσίᾳ σπογγώδους πλατίνης ὀξειδοῦται τάχιστα πρὸς πενταδύναμον, καθισταμένης ἀδυνάτου οἰκσδήποτε μετρήσεως (*Zawidzki, Ber. d. Deutsch Chem. Gessell.* 36, 1903, σ. 1429).

ΠΙΝΑΞ Α

ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

AsPO_4 καὶ H_3PO_4 $t = 25^\circ$

$\frac{1}{10^3 \cdot \eta}$	= v =	256	512	1024
AsPO_4	$\mu =$	277,6	305,25	326,96
H_3PO_4	$\mu =$	279	317	341

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ ὀρθοφωσφορικὸν Ἀρσενικόν, τὸ ὁποῖον τήκεται μόνον ἐν λίαν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ τῇ βοηθείᾳ φουσητήρος, σχαζόμενον πρὸς As_2O_3 καὶ HPO_3 , τὸ ὄξινον αὐτοῦ περίπλοκον $4\text{AsPO}_4 \cdot 3\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ὡς ἐν τῇ ἰδίᾳ ἀνακοινώσει ἀναφέρομεν, τήκεται εὐκόλως περὶ τοὺς 400° μεταβαλλόμενον μετὰ τὴν ψύξιν εἰς ὑαλώδη μάζαν.

Διὰ περαιτέρω θερμάνσεως τῆς ὑαλώδους μάζης, τῇ βοηθείᾳ λύχνου Teclu , ἐπέρχεται ἔκλυσις ἀτμῶν ἐκ HPO_3 , ἣτις ἐξακολουθεῖ, ἕως οὗ παραμείνῃ ὑπόλειμμα

ἐξ ὀρθοφωσφορικοῦ Ἀρσενικοῦ ἐμφανιζόμενον μικροσκοπικῶς εἰς μεγάλους πρισματικούς κρυστάλλους.

Ἡ ἀνάλυσις τῆς ἀμέσως μετὰ τὴν τήξιν λαμβανομένης υαλώδους μάζης ἔδειξεν αὔξησιν τῆς εἰς Ἀρσενικὸν καὶ Φωσφόρον περιεκτικότητος, τῆς μεταξὺ αὐτῶν ἀναλογίας παραμενούσης τῆς αὐτῆς πρὸς τὴν τοῦ ἀρχικοῦ ἄλατος, τὴν δὲ σύστασιν τοῦ σώματος πλησιάζουσιν πρὸς τὴν τοῦ τύπου $2AsPO_4 - 3HPO_3$

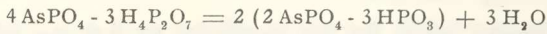
Οὐσίας: γρ. 0.60624 : 0.15408 As (41.108 κ. ε. $J \frac{K}{10}$)

Οὐσίας: γρ. 0.2156 : 0.20392 $Mg_2P_2O_7$

Ὑπολογισθὲν As = 25.84 % P = 26.74 %

Εὐρεθὲν As = 25.41 » P = 26.18 »

Ἐκ τούτου συμπεραίνομεν ὅτι κατὰ τὴν τήξιν ἐπέρχεται ἀπώλεια ὕδατος, τοῦ πυροφωσφορικοῦ δξέος μεταβαλλομένου εἰς μεταφωσφορικὸν δξύ, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Αἱ κατὰ τὰ διάφορα στάδια τῆς θερμάνσεως τῆς υαλώδους μάζης γενομένη ἀναλύσεις παρουσιάζουσι μέχρι τινὸς αὐξανόμενην τὴν εἰς Ἀρσενικὸν καὶ Φωσφόρον περιεκτικότητα, εἶτα δὲ ὀλίγον κατ' ὀλίγον ἐλαττωμένην τὴν εἰς Φωσφόρον τοιαύτην μεταβαλλομένης τῆς μεταξὺ αὐτῶν ἀναλογίας βαθμιαίως, ἕως οὗ καταλήξῃ εἰς τὴν τοῦ ὀρθοφωσφορικοῦ Ἀρσενικοῦ.

Ὀλίγον πρὸ τῆς παύσεως τῆς ἐξόδου τῶν ἀτμῶν τοῦ HPO_3 , ἡ σύστασις τοῦ σώματος πλησιάζει πρὸς τὴν τοῦ τύπου $AsPO_4 - HPO_3$.

Οὐσίας: γρ. 0.1885 : 0.054983 As (14.67 κ. ε. $J \frac{K}{10}$)

Οὐσίας: γρ. 0.2127 : 0.1825 $Mg_2P_2O_7$

Ὑπολογισθὲν As = 29.98 % P = 24.81 %

Εὐρεθὲν As = 29.17 » P = 23.90 »

Μετὰ τὴν παῦσιν τῆς ἐκλύσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ HPO_3 παραμένουσιν ὡς ὑπόλειμμα ἐν τῷ πυθμένι τοῦ χωνευτηρίου καὶ ἐπὶ τῶν ἐσωτερικῶν παρειῶν αὐτοῦ ὡς ἐξάχνωμα κρυστάλλοι ὀρθοφωσφορικοῦ Ἀρσενικοῦ.

Ἐν τῷ παρὰ πόδας πίνακι Β ἀναγράφομεν τὰ ἀποτελέσματα τῶν κατὰ τὰ διάφορα στάδια τῆς θερμάνσεως γενομένων ἀναλύσεων

		ΠΙΝΑΞ Β		
Ἀνάλυσις		As %	P %	Σχέσις As : P
Ἀριθ. 1)	$4AsPO_4 \cdot 3H_4P_2O_7$ πρὸ τῆς θερμάνσεως	24.32	25.30	1 : 2,52
» 2)	Ἀμέσως μετὰ τὴν τήξιν ($2AsPO_4 \cdot 3HPO_3$)	25.41	26.18	1 : 2,49
» 3)	Περαιτέρω θέρμανσις τῆς υαλώδους μάζης	25.97	26.36	1 : 2,45
» 4)	Ὅμοίως	26.91	27.24	1 : 2,44
» 5)	Ὅμοίως	27.89	26.65	1 : 2,30
» 6)	Ὅμοίως ($AsPO_4 \cdot HPO_3$)	29.17	23.90	1 : 1,97
» 7)	Ὑπόλειμμα ($AsPO_4$)	43.54	18.55	1 : 1,02