

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. V, 1.

SECTIO AA

1950

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej U. M. C. S. w Lublinie
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Krystyna HUBICKA

**Studia elektrometryczne nad strącaniem arseninów
miedzi, ołowiu, cynku, kadmu i glinu.**

**Електрометрические исследования осаждения
арсенидов меди, свинца, цинка, кадмия
и алюминия.**

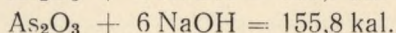
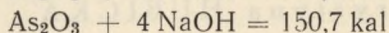
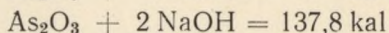
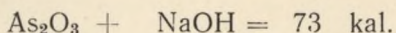
**Electrometric studies on precipitation of cupric, plumbic,
cadmic and aluminium arsenites.**

Arszenik rozpuszcza się nieco w wodzie, tworząc roztwór kwasu arsenawego, który barwi słabo papierek lakmusowy na czerwono i słabo przewodzi prąd elektryczny. Kwasu arsenawego w stanie wolnym nie udało się dotąd otrzymać, wszelkie próby zagęszczania, lub wymrażania jego roztworów dawały wynik negatywny.

Pierwsze prace nad budową kwasu arsenawego zawdzięczamy Crafftowski (1) i Bloxamowi (2), z których pierwszy na podstawie otrzymanych estrów, a drugi na podstawie otrzymanych soli, przypisywali mu wzór $\text{As}(\text{OH})_3$, czyli formę orto, a zarazem trójzasadowość.

Odmienny pogląd na budowę kwasu arsenawego reprezentował P. Walden (3), który, opierając się na regule Ostwalda (4) zasadowości kwasów, stwierdził, że przewodnictwo roztworów metaarseninu sodowego zmienia się wraz z rozcieńczeniem tak, jak przewodnictwo soli kwasów dwuzasadowych. P. Walden wysnuł z tego wniosek, że kwas arsenawy jest kwasem dwuzasadowym, posiada wzór: $\text{HO}-\text{O}-\text{As}=\text{As}-\text{O}-\text{OH}$ i że należy go nazwać kwasem dwumetaarsenawym. Z wysokiej wartości przewodnictwa drobinowego roztworu Na_3AsO_3

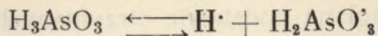
i niewielkiego zwiększania się tegoż wraz z rozcieńczeniem wywnioskował, że sole typu Me_2AsO_3 należy uważać za sole zasadowe kwasu dwumetaarsenawego i przypisał im wzór $\text{Me}_2(\text{AsO}_2)_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$. Za poglądem Waldena przemawiały, wyznaczone przez Thomsena (5), anormalne zmiany cieplne występujące przy zadawaniu roztworów As_2O_3 wodorotlenkiem sodowym, a mianowicie:



Należy tutaj wspomnieć o pracy F. Auerbacha (6), który twierdził, że jony AsO'_2 tworzą w roztworach wodnych z drobinami HAsO_2 kompleksowe aniony $\text{HAS}_2\text{O}'_4$, przy czym podkreślał on, że jednozasadowy kompleksowy kwas $\text{H} \cdot \text{HAS}_2\text{O}'_4$ nie jest identyczny z mylnie, jego zdaniem, sformułowanym wzorem tego kwasu przez Waldena.

Dowodem pozornie uzasadniającym poglądy zarówno Waldena, jak i Auerbacha, co do złożonej natury kwasu arsenawego, są dwie sole uzyskane przez Pasteura (7), mianowicie $\text{K}_2\text{As}_2\text{O}_4$ i KHAS_2O_4 .

J. Zawidzki (8) jednak, obalił pogląd P. Waldena, wykazując, że autor ten popełnił w swej pracy zasadniczy błąd, a mianowicie nie uwzględnił hydrolizy badanych arseninów, która ma kolosalne znaczenie i musi być wzięta pod uwagę przy pomiarach przewodnictwa. Zawidzki powtarzając krytycznie pomiary Waldena i dołączając do nich swoje własne doszedł do wniosku, że kwas arsenawy jest kwasem, zawierającym jeden atom arsenu w drobinie, oraz, że jest to kwas jednozasadowy. Związkowi temu Zawidzki przypisywał wzór H_3AsO_3 , czyli taki sam, jaki przypisywali mu wcześniej Crafft i Bloxam, oraz dysocjację przebiegającą według równania:



Słuszność dowodu Zawidzkiego, na występowanie jednego atomu arsenu w drobinie kwasu arsenawego, znalazła swoje poparcie w pracach późniejszych badaczy.

H. Biltz (9) na drodze pomiarów ebulioskopowych oznacza ciężar drobinowy kwasu arsenawego jako równy 133 jednostkom atomowym. L. Bruner i St. Tołoczko (10), badając ciepło rozpuszczalności As_2O_3 w wodzie, doszli do wyników wskazujących na to, że kwas, który powstaje przez hydratację As_2O_3 zawiera w swej drobinie $\frac{1}{2} \text{As}_2\text{O}_3 + x \text{H}_2\text{O}$, a zatem jeden atom arsenu.

A. Miolatti i E. Mascetti (11) na drodze pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego roztworów arseninu sodowego dochodzą dla tej soli do wzoru NaAsO_2 i do tegoż wzoru dla niej dochodzi na innej drodze F. Schreinemaker (12). W końcu należy tutaj wymienić W. Böttgera (13), który miareczkując potencjometrycznie As_2O_3 w roztworze wodnym za pomocą NaOH udawadnia, że w drobinie kwasu arsenawego musi być jeden atom arsenu.

Pozostałaby niewyjaśniona sprawa budowy soli Pasteura, z których jedna przemawia za koncepcją Waldena, zaś druga za koncepcją Auerbacha.

Sprawę tą, jak będzie podane niżej, wyjaśnili R. Cernatescu i A. Mayer (14) wykazując, że sole te rzeczywiście istnieją (ich istnienie było podawane w wątpliwość przez Stavenhagena (15)), a roztwory ich wykazują inne przewodnictwo właściwe, niż stechiometrycznie odpowiednio dobrane roztwory KOH i As_2O_3 . Badaczom tym udało się nawet uzyskać w postaci krystalicznej sól $\text{K}_2\text{As}_2\text{O}_4$, którą Pasteur otrzymał w postaci oleju.

Zresztą sole Pasteura nie są jedynymi przedstawicielami soli kwasu arsenawego, czy poprawniej mówiąc kwasów arsenawych, które zawierają więcej niż jeden atom As w drobinie i raczej przypadkowo były dowodem wywodów Waldena, czy Auerbacha. Tego typu soli znamy więcej, np. sole o wzorze $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{10}\text{As}_4\text{O}_{11} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6\text{As}_4\text{O}_9 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, otrzymane przez F. Schreinemakera, względnie $\text{K}_2\text{As}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ otrzymana przez Pasteura, lub $\text{NaH}_2(\text{AsO}_2)_3$ uzyskane przez E. Szemjakina (16). Nie wspominam tutaj o solach arseninowych metali ciężkich, które mają wzory bardziej skomplikowane, ze względu na możliwość, że w ich wypadku mamy do czynienia z mieszaninami zdefiniowanych arseninów *), względnie arseninów i wodorotlenków metali.

Badania F. Fehéra i Morgensterna (17) rzucają pewne światło na zagadnienie zasadowości kwasu arsenawego. Widmo ramanowskie roztworu $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$ jest anaiogeniczne z widmem roztworu Natrium metaarsenicosum, f-my Merck i bardzo mało się zmienia z dodatkiem NaOH , co wskazuje na jednozasadowy charakter kwasu arsenawego i pokrywa się z wywodami Zawidzkiego i Schreinemakera. Z drugiej strony jednak widmo roztworu Na_3AsO_3 pokrywa się z widmem rama-

*) C. Reichard podaje np. wzory takie, jak: $\text{Sn}^{\text{IV}}_7 \text{As}_2\text{O}_{17}$ i $\text{Mn}_5\text{As}_2\text{O}_8$.

nowskim wspomnianego arseninu, co wskazuje, że mamy tutaj do czynienia z równowagą między formą trójzasadową — orto kwasu arsenawego, a jednozasadową formą meta.

Pierwszą stałą dysocjacji kwasu arsenawego, oprócz Zawidzkiego wyznaczyli i inni badacze jak np. W. S. Hughes (18) H. T. Britton i P. Jackson (19), Anderson (20), Wood (21), Cernatescu i Mayer. Wartość jej zależnie od metody pomiaru waha się w granicach od $2,1 \cdot 10^{-9}$ do $6 \cdot 10^{-13}$. Na ogół przyjmuje się wartość podaną przez Brittona $k_1 = 5,5 \cdot 10^{-10}$

Na drodze badań widma adsorpcyjnego P. Goldfinger i Schweinitz (22) obliczyli drugą stałą dysocjacji dla kwasu arsenawego, jako równą $K_2 = 5 \cdot 10^{-14}$. Trzeciej stałej dysocjacji nie udało się dotąd wyznaczyć nikomu. W związku z tym mogłoby się nasunąć przypuszczenie, że kwas arsenawy posiada budowę analogiczną do kwasu fosforawego. Tak jednak nie jest, bowiem widmo ramanowskie jego roztworów nie wykazuje zupełnie frekwencji 2000 cm^{-1} która wskazywałaby na bezpośrednie łączenie się As z wodorem (As—H). Koncepcja zatem, że kwas arsenawy ma budowę $\text{H}_2(\text{HAsO}_3)$ nie wchodzi w rachubę.

Bardzo ciekawe światło na budowę kwasu arsenawego rzucają pomiary H. Brinzinger (23) oznaczania ciężaru drobinowego jonów metodą dializy. Ołóż Brinzinger wyznaczył ciężar drobinowy jonu arseninowego jako równy 179 jednostkom atomowym, co odpowiadałoby jonowi o budowie $(\text{As}(\text{OH})_6)^{3-}$, względnie jonowi o budowie $(\text{As}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O}_2)^-$. Muszę zaznaczyć, że nieznaną mi jest praca B. Stehlika (24) o budowie kwasu arsenawego, o której znalazłam tylko krótką wzmiankę w Chemical Abstracts.

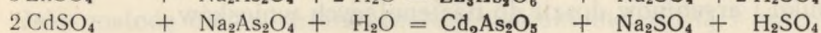
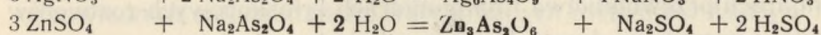
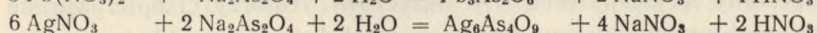
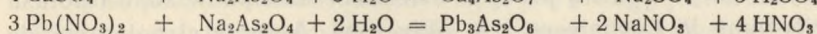
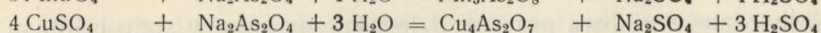
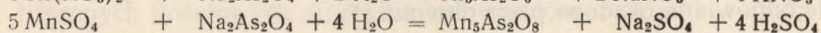
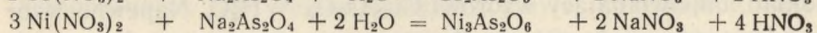
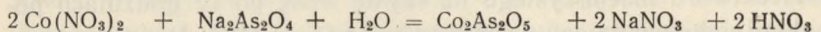
Własności arseninów sodowych i potasowych, oraz reakcje jakie one dają z jonami niektórych metali znajdujemy w pracach Cernatescu i Mayera oraz Reicharda.

Reichard usiłował na podstawie reakcji strąceniowych zachodzących między arseninami, a roztworami soli niektórych metali wyświetlić budowę kwasu arsenawego. W pierwszej (25) ze swych prac zajmował się reakcjami zachodzącymi między roztworami soli KHAs_2O_4 , którą nazywał kwaśnym arseninem potasu, a roztworami soli kilkunastu metali. W drugiej (26) swej pracy zajmuje się reakcjami zachodzącymi pomiędzy roztworami metaarseninu sodowego, a roztworami soli takich, jak: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , SnCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 , CuSO_4 ,

FeSO_4 , MnSO_4 , HgCl_2 , SnCl_4 , AgNO_3 . W trzeciej (27) swej pracy używa Reichard jako odczynnika osadotwórczego Na_3AsO_3 .

Bezpośrednio z tematyką niniejszej rozprawy łączą się dwie ostatnie prace Reicharda i im należy poświęcić nieco uwagi.

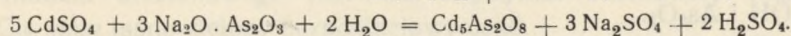
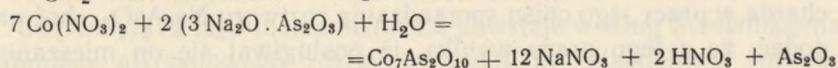
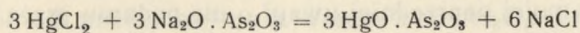
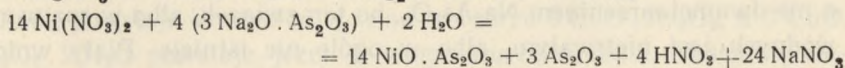
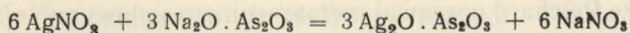
Reakcje, jakie, zdaniem Reicharda, zachodzą pomiędzy roztworami metaarseninu sodowego, a roztworami, zawierającymi jony poszczególnych metali, dadzą się oddać równaniami:



Reichard opierając się na pracy Waldena przypisuje metaarseninowi wzór $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_4$, co zresztą nie zmienia sensu równań.

Niestety trzeba podkreślić, że prace Reicharda cechuje brak ścisłości w opisach czynności analitycznych. Reichard nie podaje w ogóle stężeń używanych roztworów, temperatury, w jakiej reakcje przebiegały, sposobów przyrządzania roztworów Na_3AsO_3 i metaarseninu sodu. Nie podaje zupełnie, jak oznaczał powstałe w reakcjach kwasy, jak przemywał osady, co ze względu na skłonność tychże do hydrolizy jest bardzo ważne.

W pracy, w której jako czynnika osadotwórczego użył Na_3AsO_3 Reichard dochodzi do następujących równań:



Te same uwagi krytyczne, które nasunęły się przy rozpatrywaniu poprzedniej pracy dotyczą również i tej. W reakcjach tych ma powstać w niektórych wypadkach wolny arsenik, ale jak on był oznaczony, nie podano.

Zdumiewająca jest zgodność pomiędzy wynikami analiz, a danymi teoretycznymi, co tym bardziej jest dziwne, że osady były bezpostaciowe, o dużej zdolności adsorpcyjnej, skłonne, jak wszystkie sole kwasów słabych, do hydrolizy, oraz skłonne również do utlenienia.

Działaniem siarczanu miedzi na roztwór Na_3AsO_3 Reichard otrzymuje osad, który po dekantacji (a niewiadomo nawet, czy nie po krystalizacji, bo w pracy Reicharda jest to dość mgliście opisane) i po zmianie roztworu macierzystego na czystą wodę po 12 godzinach posiada skład, odpowiadający wzorowi $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Napewno wzór ten nie odpowiada osadowi pierwotnemu.

Najbardziej wnikliwą pracę w dziedzinie arseninów sodu i potasu zawdzięczamy R. Cernatescu i A. Mayerowi. Autorzy ci opierając się na pomiarach przewodnictwa i na pomiarach krioskopowych roztworów arseniku i arseninów doszli do następujących wniosków.

1. Przy zobojętnianiu za pomocą KOH lub NaOH roztworów As_2O_3 tworzą się metaarseniny KAsO_2 , względnie NaAsO_2 .
2. Przewodnictwo i obniżenie punktu krzepnięcia roztworu NaAsO_2 jest takie samo, jak odpowiedniego roztworu $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$.
3. $\text{K}_2\text{As}_2\text{O}_4$ jest solą odmienną od KAsO_2 , ich roztwory różnią się przewodnictwem elektrolitycznym równoważnikowym i obniżeniem punktu krzepnięcia.
4. Chcąc otrzymać sól sodową, odpowiednik $\text{K}_2\text{As}_2\text{O}_4$ otrzymuje się tylko NaAsO_2 , mimo analogicznych warunków syntezy.
5. Roztwór K_3AsO_3 nie jest identyczny z roztworem $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{KOH}$, na co wskazuje przewodnictwo równoważnikowe.

Cztery pierwsze wnioski, wysnute z pracy Cernatescu i Mayera upewniają nas, że Reichard operował metaarseninem sodowym NaAsO_2 , a nie dwumetaarseninem $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_4$, bo ten związek, albo w roztworach wodnych jest nietrwałym, albo w ogóle nie istnieje. Piąty wniosek podkreśla znaczenie mojej poprzedniej uwagi o nie podaniu przez Reicharda w pracy jego opisu sporządzania roztworu Na_3AsO_3 , choć należy dodać, że z jego pracy wynika, iż posługiwał się on mieszaninami NaOH i As_2O_3 .

W związku z pracami Reicharda wskazującymi na jednorodność, powstałych przy zadawaniu arseninami alkalicznymi soli metali, osadów wyłania się problem zastosowania arseninów do celów analizy ilościowej. Można by bowiem w sposób łatwy i szybki oznaczyć jodometrycznie w strąconym arseninie arsen, a co za tym idzie i dany metal. Problem

ten o tyle miałby znaczenie, że arseniny są trudnorozpuszczalne, a tym samym wytrącanie ilościowe danego metalu byłoby praktycznie całkowite, a fakt, że przy strącaniu arseninów w niektórych przypadkach pojawia się w roztworze As_2O_3 , a w innych nie, dawałby możliwość oznaczania metali obok siebie.

Tematem niniejszej pracy było rozwiązanie zagadnienia, czy istotnie przez zadawanie roztworów soli metali arseninami otrzymuje się osady o zdefiniowanym składzie, a w przypadku stwierdzenia ich jednorodności, jako dalsze następstwo, było opracowanie metod analitycznych ilościowych strącania tych osadów.

Jako podstawę doświadczeń wzięto pod uwagę jednorodność arseninów miedzi, ołowiu, cynku, glinu i kadmu, powstałych z roztworów odpowiednich soli działaniem trzech różnych roztworów As_2O_3 w NaOH . Jako metodę badań obrano analizę konduktometryczną i potencjometryczną, oraz analizę ilościową powstałych osadów.

Przed rozważaniem samej metodyki pomiarów i oznaczeń należy pokrótce scharakteryzować metody otrzymywania poszczególnych arseninów wspomnianych metali.

Arseniny miedzi

Z prac Bloxama i Fittiga (28) wynika, że przez zadanie soli miedziowej roztworem arseninu sodowego, czy też potasowego, powstaje jasno-zielony osad, noszący nazwę zieleni Scheelego, o składzie oscylującym między wzorem $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Reichard otrzymał jasno-zielony osad o składzie $5\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, zadając nadmiar CuSO_4 roztworem Na_3AsO_3 . Stavenhagen podaje w swej pracy, że działaniem alkoholowego roztworu CuCl_2 na takiż roztwór K_3AsO_3 powstaje brudno-żółty osad o wzorze $3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, a $3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powstaje, jeżeli w temperaturze wrzenia miesza się roztwór soli miedziowej z roztworem 2 cz. As_2O_3 w 8 cz. Na_2CO_3 .

$\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metaarsenin Cu powstaje według Stavenhagena działaniem alkoholowego roztworu As_2O_3 na alkoholowy roztwór CuCl_2 , jako jasno-zielony bezpostaciowy osad.

Arseniny ołowiu

Ortoarsenin ołowiu — $\text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2$ bezwodny można otrzymać według Reicharda działaniem metaarseninu sodowego na nadmiar

roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ortoarsenin Pb jednowodny otrzymał Stavenhagen (29) działaniem K_3AsO_3 na rozcieńczony roztwór $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Metaarsenin ołowiu $\text{Pb}(\text{AsO}_2)_2$ można otrzymać działaniem na gorąco nasyconego roztworu As_2O_3 w amoniaku (Filhol, 30), na roztwór soli ołowiu.

A r s e n i n y c y n k u

Ortoarsenin cynku $\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$ otrzymuje się, jeśli roztwór ZnSO_4 zadany amoniakiem i dużą ilością NH_4Cl zadamy na zimno nasyconym roztworem As_2O_3 (Bloxam, 31). Związek ten powstaje też w postaci białych igieł, jeżeli roztwór ZnSO_4 zadamy KHAs_2O_4 (Reichard), albo działaniem 50% alkoholowego roztworu K_3AsO_3 na ZnCl_2 .

Metaarsenin cynku $\text{Zn}(\text{AsO}_2)_2$ powstaje według Averyego, 32) w sposób następujący: roztwór As_2O_3 w NaOH zobojętnia się H_2SO_4 wobec fenoloftaleiny i miesza z gorącym roztworem ZnSO_4 .

A r s e n i n y g l i n u

Arsenin glinu, według Reicharda, o składzie AlAsO_3 , strąca się jako osad galaretowaty z nasyconego na zimno roztworu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, działaniem KHAs_2O_4 . Związek ten jest nieco rozpuszczalny w wodzie.

A r s e n i n y k a d m u

Ortoarsenin kadmu $\text{Cd}_3(\text{AsO}_3)_2$ otrzymał Stavenhagen (33), działając na alkoholowy roztwór CdCl_2 , zadany kilkoma kroplami kwasu octowego, K_3AsO_3 . Biały osad łatwo rozpuszczalny w amoniaku i kwasach.

Arsenin kadmu: 2CdO , As_2O_3 powstaje według Reicharda działaniem roztworu KHAs_2O_4 , albo metaarseninu sodu na nadmiar CdSO_4 . W podobnych warunkach powstaje jednak również zasadowy arsenin o wzorze 5CdO , As_2O_3 .

Część doświadczalna

Do pomiarów konduktometrycznych służył przyrząd na prąd zmienny z sieci firmy Braci Ruhstrat z Getyngi. Dokładny opis tego aparatu podają w swej książce Jander i Pfundt (34). Jako przyrządu zerowego użyto galwanometru na prąd zmienny wyżej wymienionej

firmy. Opis takiego galwanometru podają prace Weibela (35), i Gólnowa (36). Naczyńko służące do pomiarów przewodnictwa, zrobione ze szkła i zaopatrzone w dwie, blisko siebie umieszczone elektrody platynowe, pokryte czernią platynową, zanurzałam w termostacie wodnym o temperaturze 25°C, mieszając badany roztwór mieszadłem o napędzie elektrycznym, obracającym się z szybkością około 200 razy na minutę. Zamiast odczytów mostka brano tylko pod uwagę wychylenia galwanometru, które są proporcjonalne do zmian przewodnictwa elektrolitu. Drugie ramię mostka tworzyła opornica dekadowa, na której przed każdym pomiarem ustalono wysokość oporu w ten sposób, by opór na mostku wynosił około 500 ohmów, przy wskazówce galwanometru, znajdującej się w środku skali, to jest na podziałce 10.

Miareczkowania potencjometryczne przeprowadzono przy pomocy potencjometru pH—Meter 22 firmy Radiometer z Kopenhagi, używając elektrody nasyconej kalomelowej oraz szklanej. Miareczkowane roztwory mieszano, jak uprzednio.

Do oznaczeń konduktometrycznych, potencjometrycznych, oraz dla sporządzenia większych ilości osadów do analiz ilościowych, posługiwano się następującymi roztworami:

0,1 n azotan miedzi o $f = 1,01$ sporządzony z Cuprum nitricum puriss. cryst. Mercka,

0,1 n azotan ołowiu o $f = 1,003$ z Plumbum nitricum purum cryst. Mercka,

0,1 n siarczan cynku o $f = 9828$ z Zinksulfat reinst Scheringa i drugi roztwór o $f = 0,9951$ z Zinksulfat D. A. B. VI Kahlbauma,

0,1 n siarczan kadmu o $f = 1,076$, sporządzony z Cadmiumsulfat Mercka,

0,1 n chlorek glinu o $f = 0,982$, sporządzony z Aluminium chloratum pur. Mercka.

Roztwory As_2O_3 uzyskano przez odważenie odpowiednich ilości tegoż z preparatu p. a. firmy Kahlbaum i rozpuszczenie w wyliczonych ilościach cm^3 1 n NaOH takich, że stosunki stechiometryczne $As_2O_3 : NaOH$ wynosiły 1:2, 1:4, i 1:6. Tak sporządzone roztwory w kolbach miarowych rozcieńczano wodą destylowaną do 1000 cm^3 , otrzymując roztwory 0,1 n w przeliczeniu na arsen.

Roztwory 0,1 n $As_2O_3 + 2 NaOH$ posiadały miana: $f = 0,9825, 1,02, 1,016, 1,01,$

Roztwory 0,1 n $As_2O_3 + 4 NaOH$ posiadały miana: $f = 1,008, 1,032, 1,007,$

Roztwory 0,1 n $As_2O_3 + 6 NaOH$ posiadały miana: $f = 1,016, 1,032, 0,9931.$

Do pomiarów konduktometrycznych i potencjometrycznych brano po 2 cm³ roztworów wymienionych soli (w przypadku miareczkowań konduktometrycznych mieszaniną 0,1 n $As_2O_3 + 2 NaOH$ brano 1 cm³), rozcieńczano 20—30 cm³ wody destylowanej przegotowanej i przy ciągłym mieszaniu miareczkowano, posługując się mikrobiuretą, za pomocą jednego z trzech alkalicznych, wyżej podanych, roztworów As_2O_3 .

Wyniki poszczególnych miareczkowań oddają poniższe tabele i wykresy. Należy podkreślić, że wszystkie pomiary, zarówno konduktometryczne, jak i potencjometryczne, przy zachowaniu tych samych warunków doświadczalnych, były powtarzalne. Każde miareczkowanie powtarzano kilkakrotnie. We wszystkich przypadkach od pierwszych kropli roztworów strącających wytrącały się bezkształtne osady. Ilości zużytych cm³ odczynnika strącającego przeliczano na równoważne względem roztworu miareczkowanego.

Konduktogramy, a osobno potencjogramy poszczególnych miareczkowań są ułożone według użytego roztworu strącającego. Na wszystkich konduktogramach spotykamy się z dwoma załamaniami i jeżeli drugie załamania odpowiadają końcom danych reakcji, pierwsze wyznaczają nam punkty koagulacji wytrąconych bezkształtnych osadów. Skoki wartości pH na potencjogramach we wszystkich wypadkach występują przy tej samej ilości zużytych cm³ odczynnika strącającego, co odpowiednie załamania na konduktogramach z tym, że jak wyżej zaznaczono do miareczkowań konduktometrycznych za pomocą roztworu $As_2O_3 + 2 NaOH$ brano po 1 cm³ badanych roztworów, natomiast do oznaczeń potencjometrycznych po 2 cm³.

Przy użyciu jako odczynnika strącającego roztworu 0,1 n ($As_2O_3 + 2 NaOH$) na konduktogramach, jak i potencjogramach miareczkowań roztworów soli glinu, cynku, miedzi i kadmu drugie załamanie, względnie skoki wartości pH występują przy 3 cm³, względnie (na potencjo-

**Konduktometryczne miareczkowania za pomocą
0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$.**

Tablica 1

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 1 cm^3 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, rozcieńczo-
nego 20 cm^3 H_2O i miareczkowanego 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$ w t. 25°C.

cm^3 0,1 n As_2O_3 + 2 NaOH	Wchylenie galwanometru	cm^3 0,1 n As_2O_3 + 2 NaOH	Wchylenie galwanometru
0	10	2,67	7,35
0,1	9,15	2,72	7,35
0,5	8,8	2,81	7,42
0,97	8,45	2,91	7,70
1,46	8,05	3,15	8,60
1,94	7,7	3,40	9,45
2,43	7,4	3,88	11,15
2,52	7,38		

Wykres 1



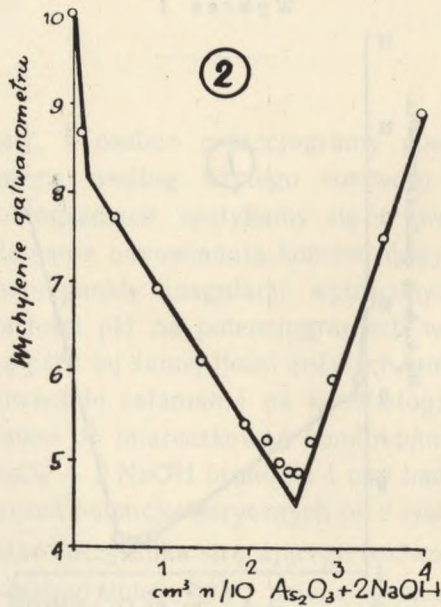
Miareczkowanie konduktometryczne 1 cm^3 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
roztworem 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$.

Tablica 2

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 1 cm³ 0,1 n $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, rozcieńczonego 20 cm³ H_2O i miareczkowanego 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$ w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$	Wychylenie galwanometru
0	10	2,35	4,95
0,10	8,65	2,45	4,85
0,49	7,7	2,55	4,85
0,98	6,9	2,70	5,2
1,47	6,1	2,94	5,9
1,96	5,4	3,50	7,5
2,21	5,1	3,92	8,9

Wykres 2



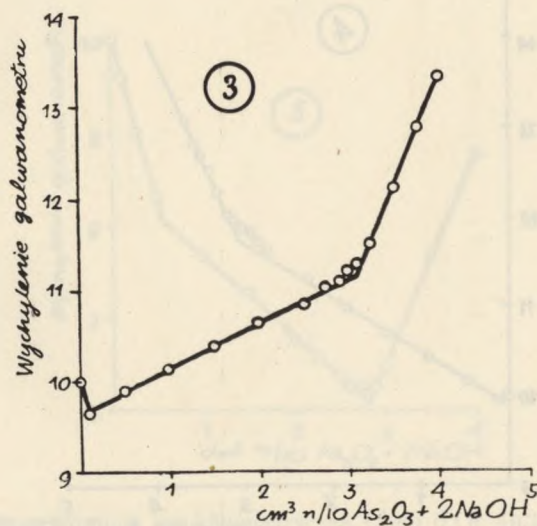
Miareczkowanie konduktometryczne 1 cm³ 0,1 n $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ roztworem 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$.

Tablica 3

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 1 cm³ 0,1 n ZnSO₄, rozcieńczonego 20 cm³ H₂O i miareczkowanego 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	2,9	11,1
0,1	9,65	3	11,2
0,5	9,9	3,1	11,3
1	10,15	3,25	11,52
1,5	10,4	3,5	12,12
2	10,65	3,75	12,8
2,5	10,85	4	13,35
2,75	11,05		

Wykres 3



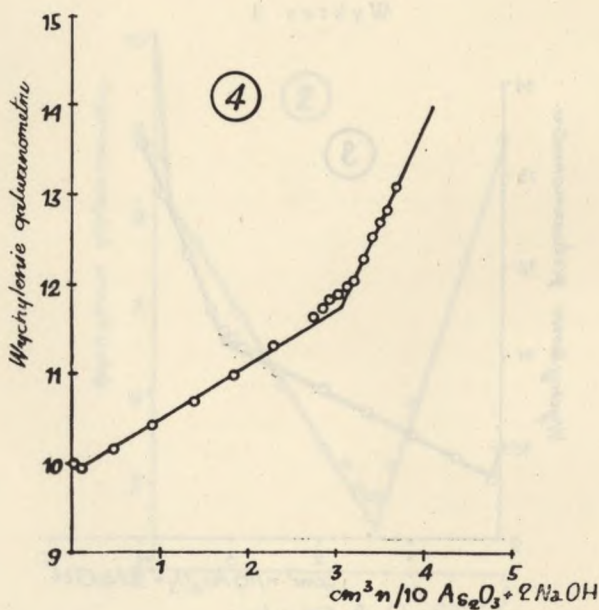
Miareczkowanie konduktometryczne 1 cm³ 0,1 n ZnSO₄ roztworem 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH.

Tablica 4

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 1 cm³ 0,1 n CdSO₄, rozcieńczonego 20 cm³ H₂O i miareczkowanego 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	2,91	11,85
0,09	9,95	3,00	11,9
0,46	10,15	3,09	12
0,91	10,42	3,18	12,05
1,37	10,7	3,28	12,3
1,82	11	3,37	12,55
2,26	11,28	3,46	12,7
2,73	11,65	3,55	12,85
2,82	11,75	3,64	13,1

Wykres 4



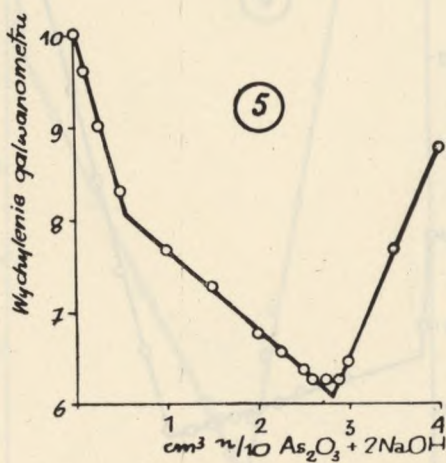
Miareczkowanie konduktometryczne 1 cm³ 0,1 n CdSO₄
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH.

Tablica 5

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 1 cm³ 0,1 n AlCl₃, rozcieńczonego 20 cm³ H₂O i miareczkowanego 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	2,5	6,35
0,1	9,6	2,6	6,25
0,25	9	2,75	6,25
0,5	8,30	2,9	6,25
1	7,65	3	6,45
1,5	7,25	3,5	7,65
2	6,75	4	8,75
2,25	6,55		

Wykres 5



Miareczkowanie konduktometryczne 1 cm³ 0,1 n AlCl₃,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH.

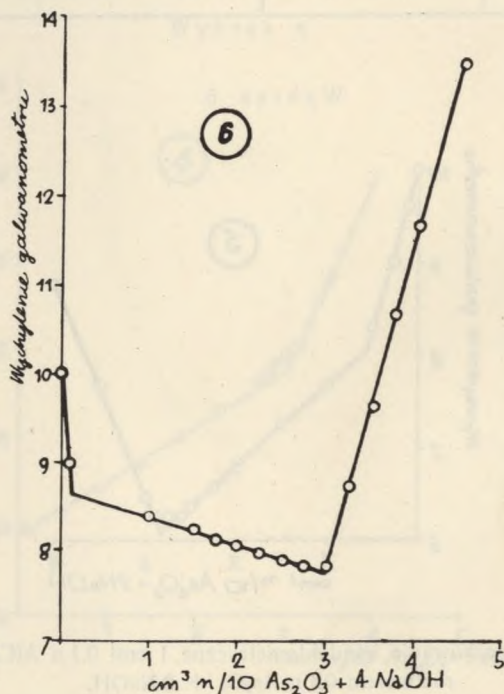
Konduktometryczne miareczkowania za pomocą 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$.

Tablica 6

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, rozcieńczonych 30 cm³ H_2O i miareczkowanych 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$.

cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$	Wychylenie galwanometru
0	10	2,75	7,85
0,1	9	3	7,85
1	8,4	3,25	8,75
1,5	8,25	3,50	9,65
1,75	8,15	3,75	10,7
2	8,1	4	11,7
2,25	8	4,5	13,5
2,5	7,9		

Wykres 6



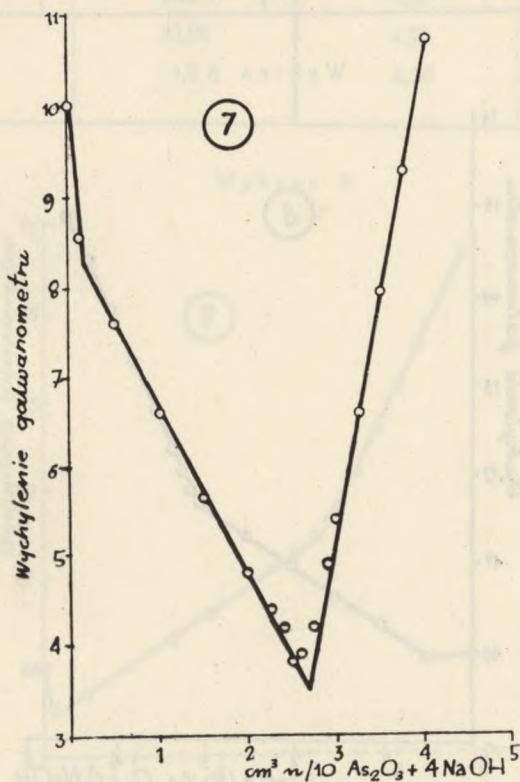
Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ roztworem 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$.

Tablica 7

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	2,6	3,9
0,1	8,55	2,75	4,2
0,5	7,6	2,9	4,9
1	6,6	3,0	5,4
1,5	5,65	3,25	6,6
2	4,8	3,5	7,95
2,25	4,4	3,75	9,3
2,4	4,2	4	10,75
2,5	3,8		

Wykres 7



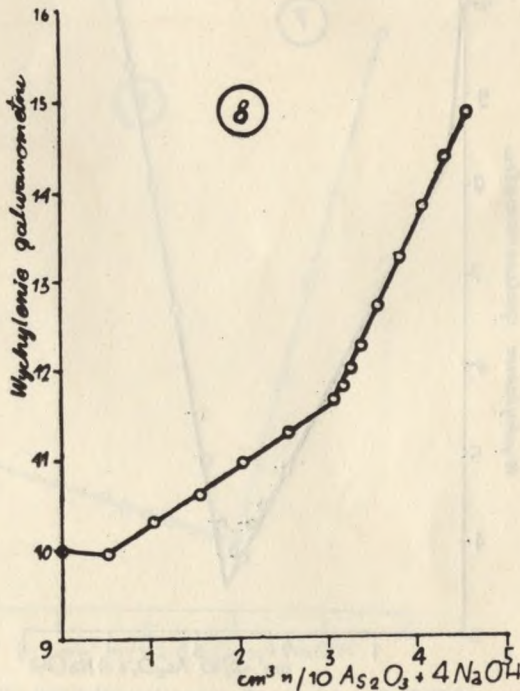
Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂ roztworem 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH.

Tablica 8

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	3,24	12
0,51	9,95	3,34	12,25
1,01	10,3	3,44	12,45
1,52	10,6	3,80	13,25
2,03	10,95	4,05	13,8
2,53	11,3	4,31	14,35
3,04	11,65	4,56	14,85
3,14	11,8	5,07	15,85

Wykres 8



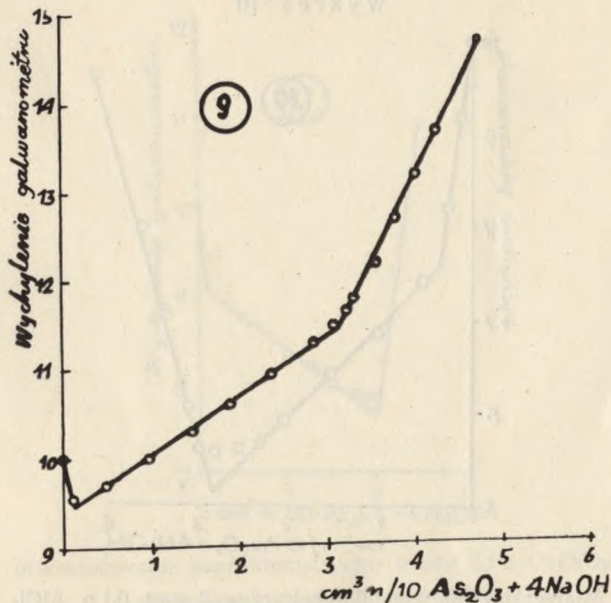
Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH.

Tablica 9

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n CdSO₄, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	3,06	11,5
0,09	9,55	3,20	11,65
0,47	9,7	3,27	11,8
0,94	10	3,53	12,2
1,46	10,3	3,76	12,7
1,88	10,6	4,00	13,2
2,35	10,95	4,23	13,7
2,82	11,3	4,70	14,7

Wykres 9



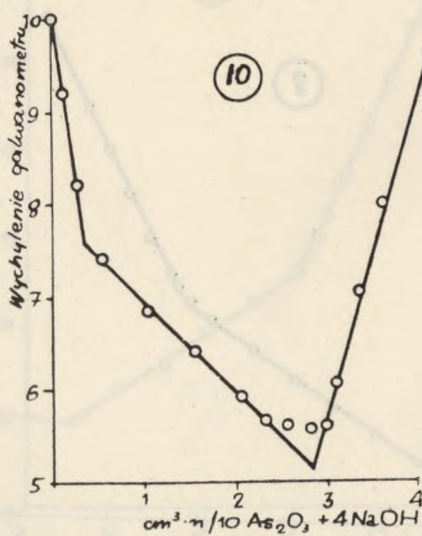
Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n CdSO₄ roztworem 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH.

Tablica 10

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n AlCl₃, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	2,58	5,6
0,1	9,2	2,83	5,55
0,25	8,2	2,99	5,6
0,52	7,4	3,09	6,05
1,03	6,85	3,35	7,05
1,55	6,4	3,61	8
2,06	5,9	4,12	9,65
2,32	5,65		

Wykres 10



Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n AlCl₃ roztworem 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH.

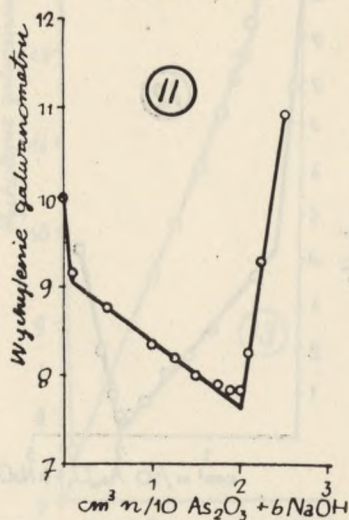
**Konduktometryczne miareczkowania za pomocą
0,1 n $As_2O_3 + 6 NaOH$.**

Tablica 11

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n $Cu(NO_3)_2$ rozcieńczonych 20 cm³ H_2O i miareczkowanych 0,1 n $As_2O_3 + 6 NaOH$ w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n $As_2O_3 + 6 NaOH$	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n $As_2O_3 + 6 NaOH$	Wychylenie galwanometru
0	10	1,75	7,9
0,1	9,15	1,9	7,85
0,5	8,75	2	7,85
1	8,35	2,1	8,25
1,25	8,2	2,25	9,3
1,5	8,0	2,5	10,95

Wykres 11



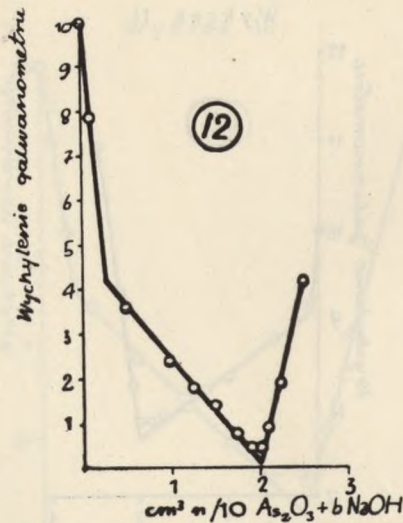
Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n $Cu(NO_3)_2$ roztworem 0,1 n $As_2O_3 + 6 NaOH$.

Tablica 12

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂, rozcieńczonych 20 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	1,75	0,75
0,1	7,85	1,9	0,45
0,5	3,60	2	0,45
1	2,40	2,1	0,90
1,25	1,80	2,25	1,9
1,5	1,20	2,5	4,2

Wykres 12



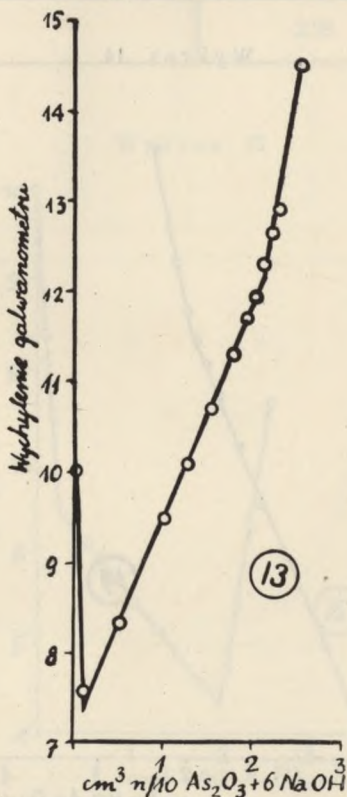
Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH.

Tablica 13

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄, rozcieńczonych 20 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	1,9	11,70
0,1	7,55	2	11,95
0,5	8,30	2,1	12,30
1	9,45	2,2	12,65
1,25	10,05	2,25	12,90
1,5	10,70	2,5	14,50
1,75	11,30		

Wykres 13



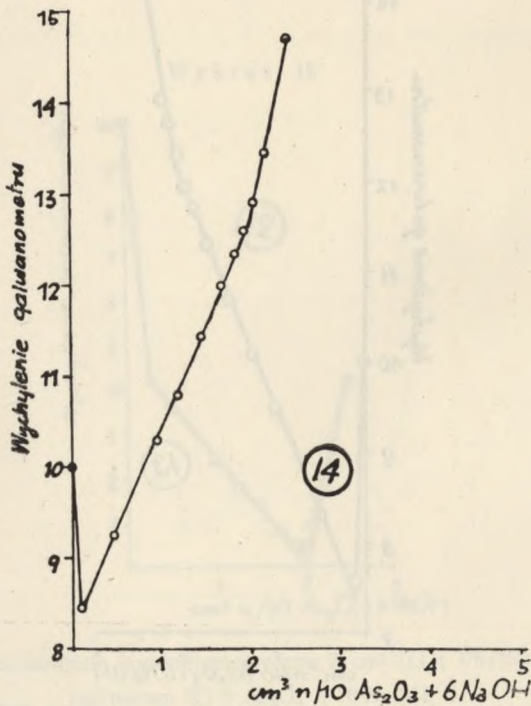
Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄ roztworem 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH.

Tablica 14

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n CdSO₄, rozcieńczonych 20 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	1,68	12
0,1	8,45	1,82	12,35
0,48	9,25	1,92	12,6
0,96	10,3	2,02	12,9
1,20	10,8	2,16	13,45
1,44	11,45	2,40	14,7

Wykres 14



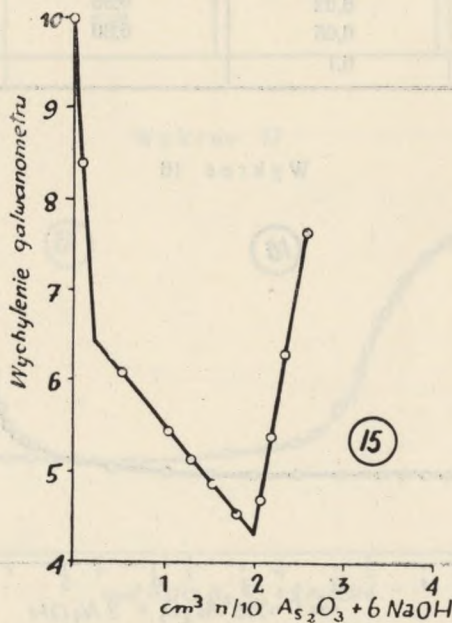
Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n CdSO₄
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH.

Tablica 15

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm³ 0,1 n AlCl₃, rozcieńczonych 20 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH w t. 25°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	Wychylenie galwanometru	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	Wychylenie galwanometru
0	10	1,75	4,20
0,1	8,40	1,81	4,55
0,52	6,1	1,97	4,6
1,03	5,45	2,07	4,7
1,29	5,15	2,17	5,4
1,55	4,9	2,33	6,3
		2,59	7,65

Wykres 15



Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 n AlCl₃
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH.

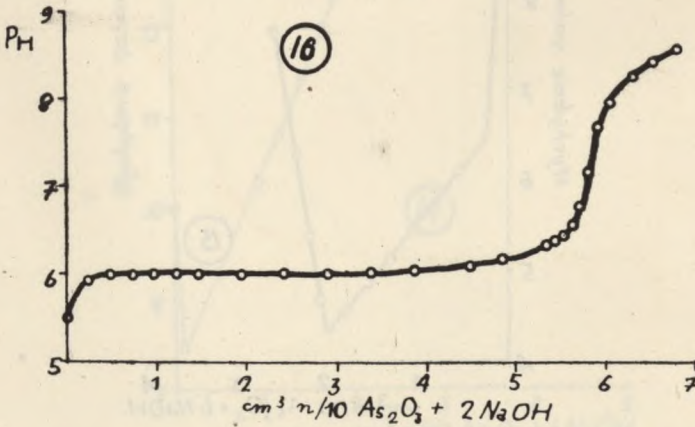
**Miareczkowania potencjometryczne za pomocą
0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$.**

Tablica 16

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, rozcieńczonych 30 cm³ H_2O i miareczkowanych 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$ w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$	P_H	cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$	P_H
0	5,5	4,86	6,18
0,24	5,92	5,35	6,32
0,49	6	5,44	6,38
0,73	6	5,54	6,42
0,97	6	5,64	6,56
1,22	6	5,73	6,75
1,46	6	5,83	7,2
1,94	6	5,93	7,65
2,43	6	6,08	7,95
2,91	6	6,32	8,24
3,40	6,02	6,56	8,4
3,88	6,05	6,80	8,52
4,37	6,1		

Wykres 16



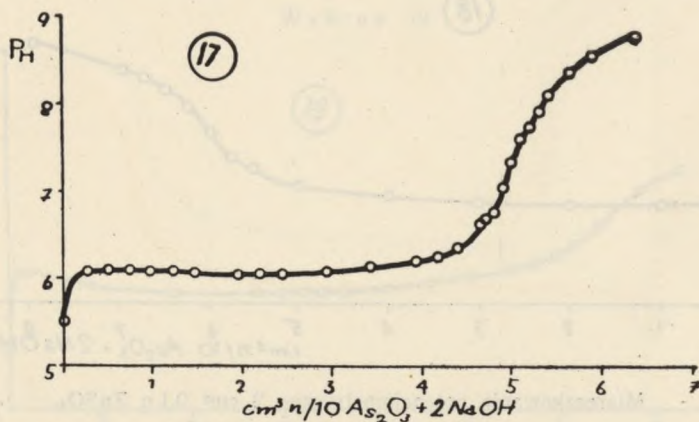
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
roztworem 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$.

Tablica 17

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	P _H
0	5,5	4,66	6,62
0,25	6,08	4,70	6,68
0,49	6,10	4,80	6,75
0,74	6,10	4,90	7,05
0,98	6,08	4,99	7,32
1,23	6,07	5,09	7,6
1,47	6,06	5,19	7,72
1,96	6,05	5,29	7,90
2,21	6,05	5,39	8,08
2,45	6,05	5,64	8,35
2,94	6,08	5,88	8,52
3,43	6,12	6,37	8,75
3,92	6,20		
4,17	6,25		
4,41	6,35		

Wykres 17



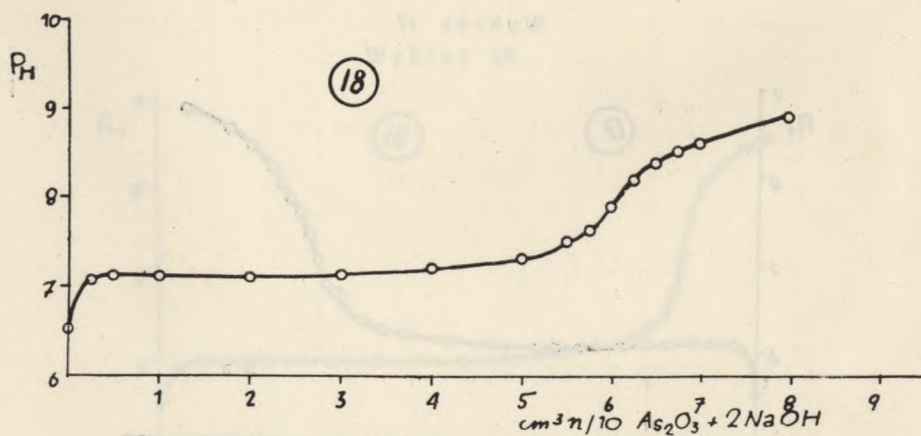
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH.

Tablica 18

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	P _H
0	6,5	5,5	7,5
0,25	7,05	5,75	7,62
0,5	7,1	6	7,9
1	7,1	6,25	8,2
2	7,1	6,5	8,4
3	7,12	6,75	8,52
4	7,2	7	8,62
5	7,3	8	8,92

Wykres 18



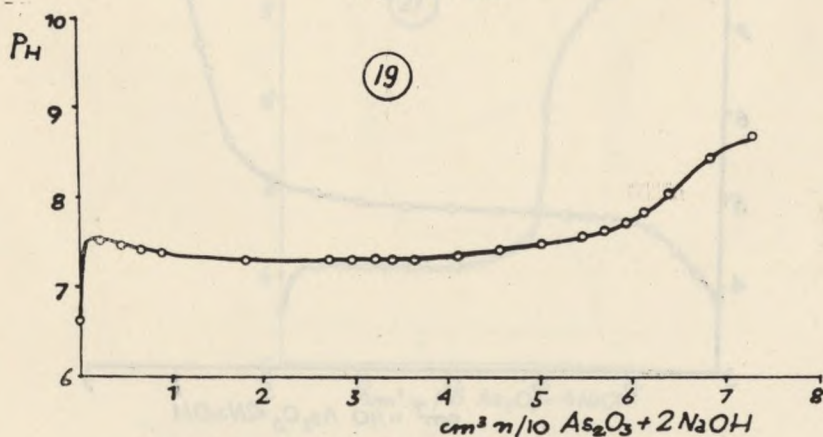
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH.

Tablica 19

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n CdSO₄, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	P _H
0	6,62	5,02	7,48
0,23	7,5	5,48	7,55
0,46	7,45	5,71	7,61
0,68	7,40	5,94	7,70
0,91	7,38	6,16	7,82
1,83	7,30	6,39	8,02
2,74	7,30	6,85	8,40
2,97	7,30	7,30	8,65
3,20	7,30		
3,42	7,30		
3,65	7,30		
4,11	7,35		
4,57	7,40		

Wykres 19



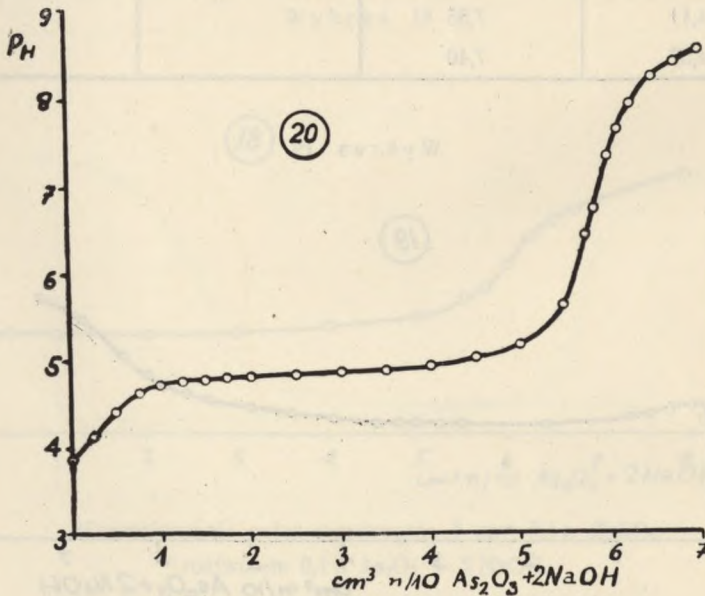
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n CdSO₄,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH.

Tablica 20

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n AlCl₃, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 2 NaOH	P _H
0	3,85	4	4,90
0,25	4,10	4,50	5
0,50	4,40	5	5,15
0,75	4,60	5,50	5,60
1	4,70	5,75	6,40
1,25	4,75	5,85	6,70
1,50	4,75	6	7,30
1,75	4,80	6,10	7,60
2	4,80	6,25	7,90
2,50	4,80	6,50	8,20
3	4,85	6,75	8,35
3,50	4,85	7	8,50

Wykres 20



Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n AlCl₃,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH.

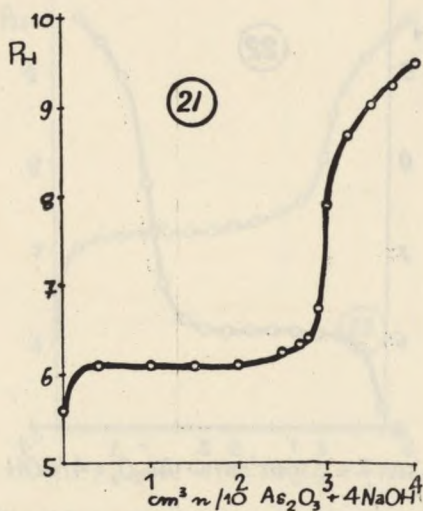
**Miareczkowania potencjometryczne za pomocą
0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$.**

Tablica 21

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, rozcieńczonych 30 cm³ H_2O i miareczkowanych 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$ w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$	P_H	cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$	P_H
0	5,60	2,8	6,42
0,4	6,10	2,9	6,75
1	6,10	3	7,91
1,5	6,10	3,25	8,70
2	6,12	3,5	9,02
2,5	6,25	3,75	9,25
2,7	6,35	4	9,5

Wykres 21



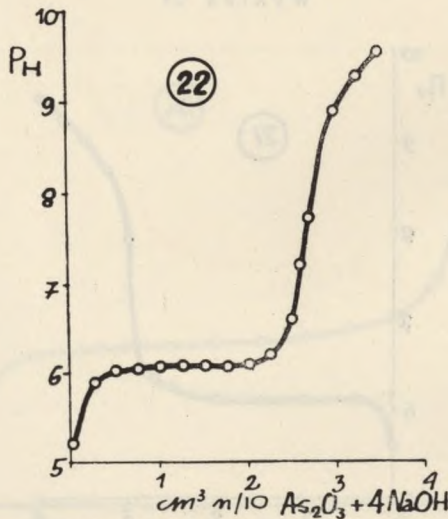
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ roztworem 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$.

Tablica 22

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	P _H
0	5,22	2	6,10
0,25	5,9	2,25	6,2
0,5	6,02	2,5	6,6
0,75	6,05	2,6	7,2
1	6,08	2,7	7,7
1,25	6,09	3	8,90
1,5	6,08	3,25	9,28
1,75	6,08	3,5	9,55

Wykres 22



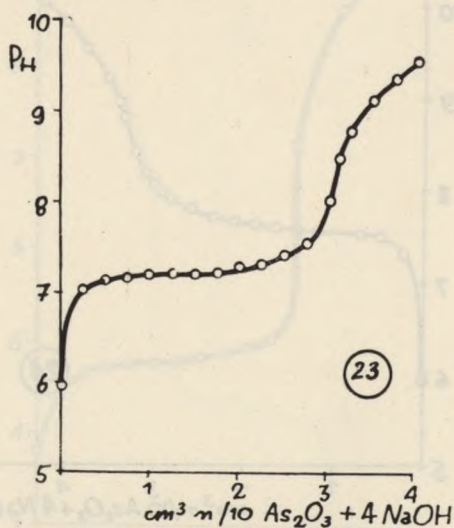
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂ roztworem 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH.

Tablica 23

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	P _H
0	5,95	2,28	7,30
0,25	7,02	2,53	7,40
0,51	7,12	2,79	7,52
0,76	7,15	3,04	8
1,01	7,18	3,14	8,48
1,27	7,20	3,29	8,75
1,52	7,20	3,55	9,10
1,77	7,20	3,80	9,35
2,03	7,28	4,05	9,52

Wykres 23



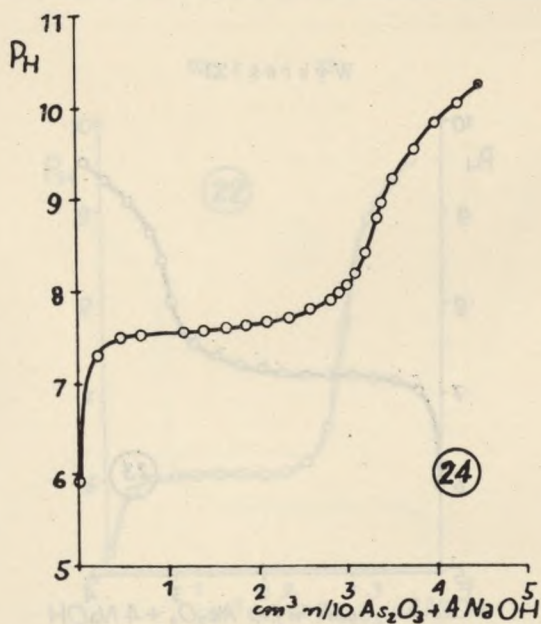
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH.

Tablica 24

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n CdSO₄, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	P _H
0	5,92	2,81	7,90
0,23	7,30	2,90	7,98
0,47	7,50	3	8,07
0,70	7,52	3,09	8,20
0,94	7,52	3,19	8,42
1,17	7,56	3,28	8,70
1,40	7,58	3,37	8,95
1,64	7,60	3,51	9,22
1,87	7,62	3,75	9,55
2,11	7,67	3,98	9,82
2,34	7,70	4,22	10,05
2,58	7,80	4,45	10,25

Wykres 24



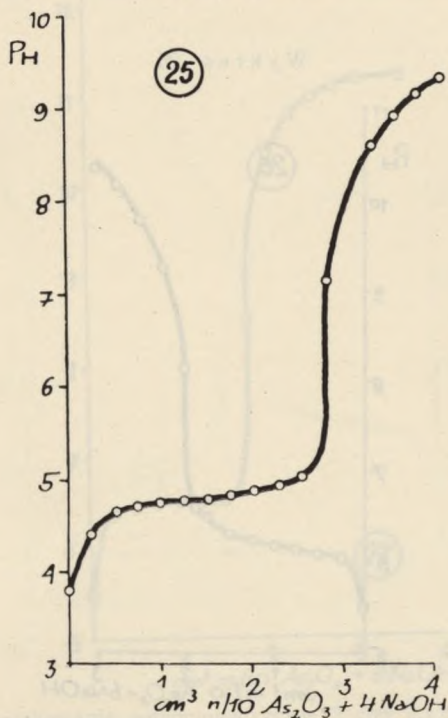
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n CdSO₄,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH.

Tablica 25

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n AlCl₃, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 4 NaOH	P _H
0	3,80	2,32	4,92
0,26	4,40	2,58	5,03
0,52	4,65	2,85	7,15
0,77	4,70	3,35	8,58
1,03	4,75	3,61	8,90
1,29	4,75	3,86	9,15
1,55	4,78	4,12	9,30
1,80	4,82	4,64	9,50
2,06	4,88	5,15	9,78

Wykres 25



Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n AlCl₃,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH.

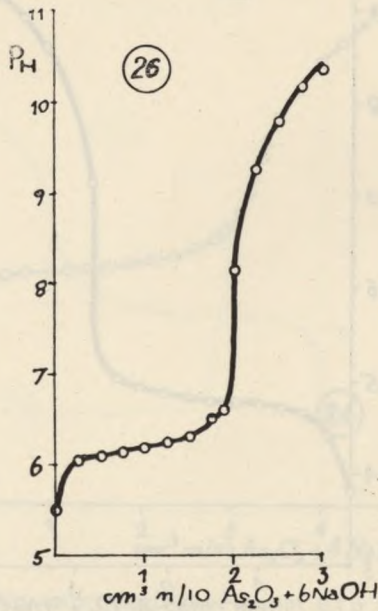
**Miareczkowania potencjometryczne za pomocą
0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaOH}$.**

Tablica 26

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, rozcieńczonych 30 cm³ H_2O i miareczkowanych 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaOH}$ w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaOH}$	P_H	cm ³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaOH}$	P_H
0	5,49	1,75	6,50
0,25	6,05	1,90	6,85
0,5	6,10	2	8,15
0,75	6,15	2,25	9,25
1	6,20	2,5	9,80
1,25	6,25	2,75	10,18
1,5	6,32	3	10,38

Wykres 26



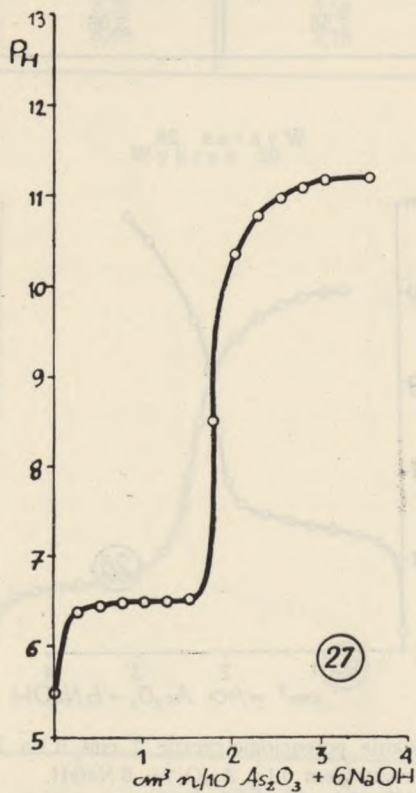
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ roztworem 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaOH}$.

Tablica 27

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	pH	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	pH
0	5,48	1,75	8,52
0,25	6,4	2	10,38
0,5	6,46	2,25	10,8
0,75	6,5	2,5	11
1	6,5	2,75	11,1
1,25	6,6	3	11,2
1,5	6,7	3,5	11,23

Wykres 27



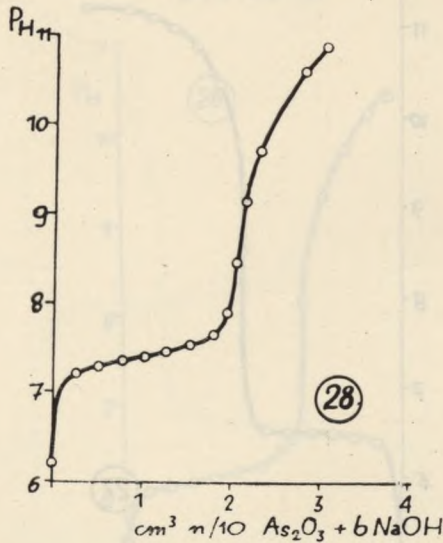
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂ roztworem 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH.

Tablica 28

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	pH	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	pH
0	6,2	1,79	7,65
0,26	7,2	1,94	7,9
0,51	7,28	2,04	8,45
0,77	7,35	2,14	9,12
1,02	7,40	2,30	9,70
1,28	7,45	2,81	10,60
1,53	7,55	3,06	10,85

Wykres 28



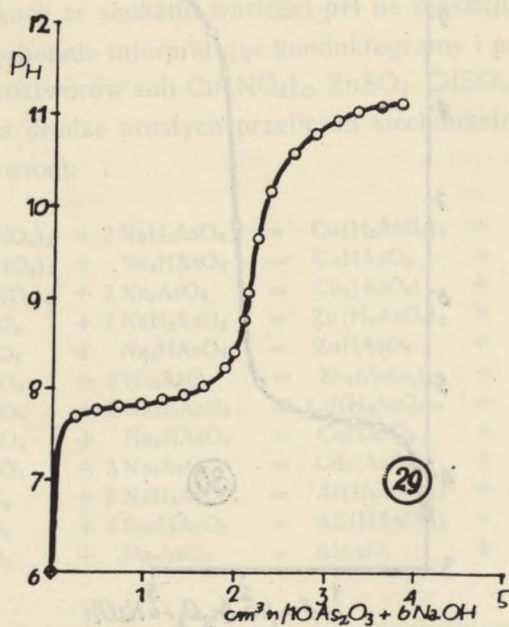
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n ZnSO₄,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH.

Tablica 29

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n CdSO₄, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	P _H
0	6	2,08	8,75
0,24	7,68	2,12	9,05
0,47	7,75	2,22	9,65
0,71	7,79	2,36	10,18
0,94	7,82	2,60	10,58
1,18	7,88	2,83	10,8
1,42	7,92	3,07	10,95
1,65	8,02	3,30	11,05
1,88	8,22	3,54	11,10
1,98	8,40	3,78	11,15

Wykres 29



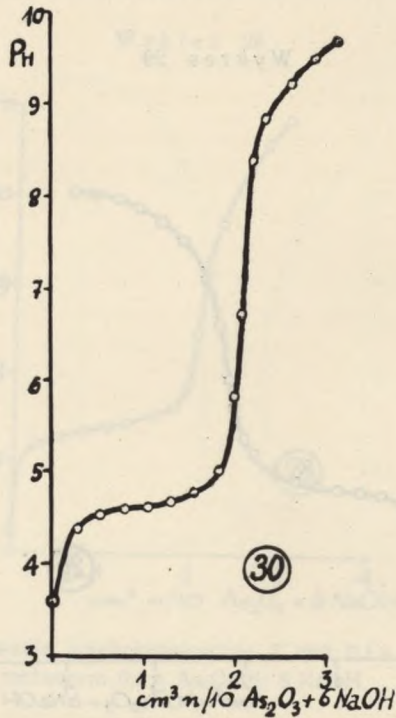
Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n CdSO₄,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH.

Tablica 30

Wyniki miareczkowania potencjometrycznego 2 cm³ 0,1 n AlCl₃, rozcieńczonych 30 cm³ H₂O i miareczkowanych 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH w t. 20°C.

cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	P _H	cm ³ 0,1 n As ₂ O ₃ + 6 NaOH	P _H
0	3,60	1,97	5,82
0,26	4,40	2,07	7,7
0,52	4,55	2,17	8,4
0,78	4,6	2,33	8,85
1,03	4,65	2,59	9,22
1,29	4,7	2,85	9,5
1,55	4,8	3,11	9,69
1,81	5,02		

Wykres 30



Miareczkowanie potencjometryczne 2 cm³ 0,1 n AlCl₃,
roztworem 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH.

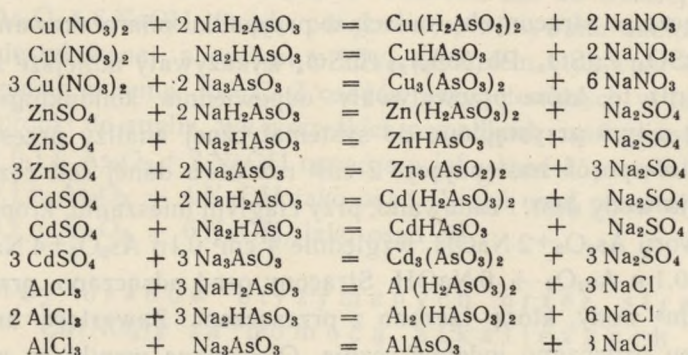
gramach) 6 cm³ dodanego odczynnika strącającego. Na konduktogramach miareczkowań roztworu Pb(NO₃)₂ drugie załamanie występuje przy 2,5 cm³ dodanego roztworu (As₂O₃ + 2 NaOH), a na potencjogramach przy 5 cm³.

Przeprowadzając identyczne miareczkowania przy użyciu jako roztworu strącającego 0,1 n (As₂O₃ + 4 NaOH) stwierdzono, że konduktogramy wykazują drugie załamanie przy 3 cm³, a odpowiedni skok pH występuje również przy 3 cm³. Odmienne przedstawia się znowu konduktogram i potencjogram miareczkowania roztworu Pb(NO₃)₂, które wykazują, że koniec reakcji zachodzi przy 2,75 cm³.

Na koniec konduktogramy i potencjogramy miareczkowań roztworów powyższych soli za pomocą roztworu 0,1 n (As₂O₃ + 6 NaOH) wyznaczają koniec reakcji przy 2 cm³.

Przechodząc do interpretacji konduktogramów i potencjogramów: uderza nas fakt, że załamania występują przy tej samej ilości odczynnika strącającego. Pewne większe odchylenia daje tylko roztwór Pb(NO₃)₂. Załamania na konduktogramach pokrywają się we wszystkich wypadkach ze skokami wartości pH na potencjogramach.

Zbyt pochopnie interpretując konduktogramy i potencjogramy miareczkowań roztworów soli Cu(NO₃)₂, ZnSO₄, CdSO₄, i AlCl₃ moglibyśmy dojść na drodze prostych przeliczeń stechiometrycznych do następujących równań:

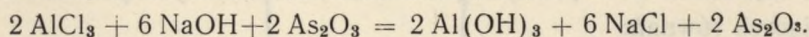
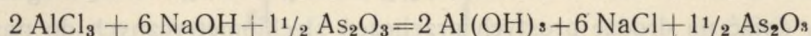
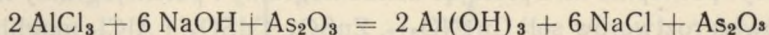


Na konduktogramach i potencjogramach miareczkowań roztworu Pb(NO₃)₂ roztworami As₂O₃ w NaOH załamania i skoki wartości pH

występują wcześniej niż wymagałyby reakcje, których produktami byłyby sole $\text{Pb}(\text{H}_2\text{AsO}_3)_2$ i PbHAsO_3 , co wskazuje, że w tych warunkach powstają mieszaniny soli.

Analiza przesączy

Jak wspomniano reakcje powyższe wynikają z interpretacji konduktogramów i potencjogramów. Interpretacja ta jednak budzi zastrzeżenia w przypadku miareczkowania soli glinu. Wiadomo bowiem, że jon glinowy daje z solami sodowymi słabych kwasów, na skutek hydrolyzy, wodorotlenki. Aby przekonać się, czy w rzeczywistości powstają te sole glinu, na które wskazują konduktogramy, wytrącone osady odsączono, a przesącze zmiareczkowano 0,1 n roztworem jodu. Okazało się, że prawie cała ilość As_2O_3 znajdowała się w przesączu, co wskazuje bezspornie na to, że przy miareczkowaniu soli glinu alkalicznym roztworem As_2O_3 wytwarza się wodorotlenek glinu. Wypadek ten podkreśla wybitnie, że nie należy bez zastrzeżeń wierzyć analizie konduktometrycznej, reakcje bowiem, które interpretowano według powyższych równań przebiegały w istocie następująco:



Przesącze po strąconych osadach w przypadku miareczkowań roztworów CdSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 wykazywały mniejsze zużycie As_2O_3 niż to, które przewidywały odpowiednie konduktogramy, w związku z tym przystąpiono do systematycznej analizy przesączy, postępując w sposób następujący: 2 cm³ roztworu danej soli rozcieńczano 20 cm³ wody dest. i zadawano, przy ciągłym mieszaniu, kroplami, 7 cm³ roztworu $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH}$, względnie 4 cm³ 0,1n $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NaOH}$, lub 3 cm³ 0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaOH}$. Strącony osad odsączano, przemywano 50 cm³ wody, którą łączono z przesączem. Zawartość arsenu w przesączu oznaczano jodometrycznie. Otrzymane wyniki są zestawione w poniższej tabelce. Każde strącenie powtarzano kilkakrotnie, przy czym ilości As oznaczone w przesączach były bardzo zbliżone, w tabelce podano więc średnie z kilku oznaczeń.

cm ³ 0,1 n soli	cm ³ arseninu 0,1 n	cm ³ arseninu 0,1 n w przesączu	cm ³ arseninu 0,1 n w osadzie
1,96 AlCl ₃	7,11 As ₂ O ₃ +2NaOH	6,85	0,26
1,96 AlCl ₃	4,13 As ₂ O ₃ +4NaOH	3,91	0,22
1,96 AlCl ₃	3,10 As ₂ O ₃ +6NaOH	3,00	0,10
2,01 Pb(NO ₃) ₂	7,11 As ₂ O ₃ +2NaOH	4,82	2,29
2,01 Pb(NO ₃) ₂	4,13 As ₂ O ₃ +4NaOH	2,19	1,94
2,01 Pb(NO ₃) ₂	3,10 As ₂ O ₃ +6NaOH	1,31	1,79
2,02 Cu(NO ₃) ₂	7,11 As ₂ O ₃ +2NaOH	5,00	2,11
2,02 Cu(NO ₃) ₂	4,13 As ₂ O ₃ +4NaOH	2,32	1,81
2,02 Cu(NO ₃) ₂	3,10 As ₂ O ₃ +6NaOH	1,83	1,27
1,99 ZnSO ₄	7,11 As ₂ O ₃ +2NaOH	5,44	1,67
1,99 ZnSO ₄	4,13 As ₂ O ₃ +4NaOH	2,57	1,56
1,99 ZnSO ₄	3,10 As ₂ O ₃ +6NaOH	2,01	1,09
2,15 CdSO ₄	7,11 As ₂ O ₃ +2NaOH	3,99	3,12
2,15 CdSO ₄	4,13 As ₂ O ₃ +4NaOH	1,50	2,63
2,15 CdSO ₄	3,10 As ₂ O ₃ +6NaOH	1,09	2,01

Analiza osadów

Aby otrzymać większe ilości osadów postępowano w sposób następujący. Brano trzy próbki po 100 cm³ roztworów 0,1 n badanych soli i do próbki pierwszej dodawano 350 cm³ 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH, do drugiej 200 cm³ 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH, zaś do trzeciej 150 cm³ 0,1 n As₂O₃+6 NaOH. Osady odsączano, przemywano około 100 cm³ wody destylowanej, a następnie 95% alkoholem etylowym i suszono kilka godzin w temp. 150°C. Z osadów przygotowanych w ten sposób brano próbki do analiz. We wszystkich wypadkach osad powstały działaniem 0,1 n As₂O₃ + 2 NaOH oznaczam jako osad I, powstały działaniem 0,1 n As₂O₃ + 4 NaOH jako osad II, zaś osad powstały działaniem 0,1 n As₂O₃ + 6 NaOH, jako osad III.

Analizy osadów otrzymanych przez strącanie Cu(NO₃)₂ za pomocą alkalicznych roztworów As₂O₃

Analizy na miedź.

Około 0,1 g poszczególnych osadów zadaje stęż. HNO₃, odparo-

wuję do suchości, pozostałość rozpuszczam w rozc. HCl, dodaję KJ i miareczkuję tiosiarczanem.

Osad I: średnio 36,26^o/_o Cu

Osad II: średnio 36,85^o/_o Cu

Osad III: średnio 42,86^o/_o Cu

Analizy na arsen.

Arsen po uprzednim utlenieniu osadu oznaczano w postaci arsenianu amonowomagnezowego. Otrzymano następujące wyniki:

Osad I: średnio 38,94^o/_o arsenu

Osad II: średnio 34,55^o/_o arsenu

Osad III: średnio 29,70^o/_o arsenu

Według powyższych analiz skład osadów przedstawia się więc następująco:

Osad I: 36,26^o/_o Cu, 38,94^o/_o As, co odpowiada stos. atom. 1:0,9,

Osad II: 36,85^o/_o Cu, 34,55^o/_o As, co odpowiada stos. atom. 1:0,8,

Osad III: 42,86^o/_o Cu, 29,70^o/_o As, co odpowiada stos. atom. 1:0,6.

Zatem osad I jest mieszaniną CuHAsO₃, względnie Cu₂As₂O₅ oraz Cu₃(AsO₃)₂, osad II jest mieszaniną Cu₃(AsO₃)₂ + CuHAsO₃ + arsenin zasadowy, zaś osad III będzie mieszaniną Cu₃(AsO₃)₂ i arseninu zasadowego.

Analizy osadów otrzymanych przez strącanie roztworu Pb(NO₃)₂ za pomocą alkalicznych roztworów As₂O₃

Ołów oznaczono we wszystkich próbkach jako siarczan, arsen zaś jodometrycznie.

Osad I: średnio 62,32^o/_o Pb, 18,71^o/_o As, co odpowiada stos. atomowemu 1:0,8,

Osad II: średnio 62,74^o/_o Pb, 15,57^o/_o As, co odpowiada stos. atomowemu 1:0,7,

Osad III: średnio 69,64^o/_o Pb, 12,89^o/_o As, co odpowiada stos. atomowemu 1:0,5.

Osad I będzie zatem mieszaniną zasadowego ortoarseninu i PbHAsO₃, osad II jest to prawie czysty Pb₃(AsO₃)₂, zaś osad III jest mieszaniną Pb₃(AsO₃)₂ i arseninu zasadowego.

Analizy osadów, powstałych przez strącanie
 $ZnSO_4$ za pomocą alkalicznych
 roztworów As_2O_3

Cynk oznaczano we wszystkich próbkach przez strącenie go jako $ZnNH_4PO_4$, zaś w przesączach oznaczano arsen jodometrycznie.

Osad I: średnio 38,55% Zn, 36,01% As, co odpowiada stos. atomowemu 1:0,8,

Osad II: średnio 40,69% Zn, 31,47% As, co odpowiada stos. atomowemu 1:0,7,

Osad III: średnio 44,63% Zn, 25,05% As, co odpowiada stos. atomowemu 1:0,5.

Osad I będzie więc mieszaniną $Zn_3(AsO_3)_2$ i $ZnHAsO_3$, osad II to prawie czysty $Zn_3(AsO_3)_2$, zaś osad III to mieszanina $Zn_3(AsO_3)_2$ i arseninu zasadowego.

Analizy osadów otrzymanych przez strącanie
 roztworu $CdSO_4$ za pomocą alkalicznych
 roztworów As_2O_3

Kadm oznaczono we wszystkich próbkach jako $Cd_2P_2O_7$, zaś arsen w odrębnych próbkach jodometrycznie.

Osad I: 37,90% Cd, 39,79% As, co odpowiada stos. atom. 1:1,6,

Osad II: 49,07% Cd, 29,44% As, co odpowiada stos. atom. 1:0,9,

Osad III: 52,46% Cd, 24,46% As, co odpowiada stos. atom. 1:0,7.

Osad I jest więc mieszaniną $Cd(AsO_2)_2$ i $CdHAsO_3$, osad II jest mieszaniną $Cd_3(AsO_3)_2$ i $CdHAsO_3$, zaś osad III będzie to $Cd_3(AsO_3)_2 + CdHAsO_3$.

Otrzymane wyniki różnią się zupełnie od tych, które otrzymał Reichard, względnie od tych, których na podstawie pracy Reicharda można się było spodziewać. W pierwszym rzędzie potencjogramy nie wykazują przy zastosowaniu jako odczynnika strącającego $Na AsO_2$ pojawiania się wolnych kwasów, trudno nawet dopatrzeć się go przy miareczkowaniu tą solą roztworu azotanu ołowiu.,

We wszystkich przypadkach w przesączach znajdował się wolny As_2O_3 , który, jako bezwodnik słabego kwasu, bardzo mało wpływał na kształt i przebieg krzywych potencjometrycznych. We wszystkich wypadkach może z wyjątkiem ołów II wytrącały się mieszaniny arseninów normalnych, względnie normalnych i zasadowych. Porównanie

składu osadów otrzymanych przez Reicharda i w tej pracy podaje poniższa tabelka. Reichard używał wprawdzie nadmiaru soli danego metalu i to mogłoby uzasadnić jego wyniki, jednak nie we wszystkich przypadkach.

2 NaOH + A ₂ O ₃		6 NaOH + A ₂ O ₃	
Reichard	Otrzymałam	Reichard	Otrzymałam
Cu ₄ As ₂ O ₇	Cu ₂ As ₂ O ₅ + Cu ₃ (AsO ₃) ₂	Cu ₂ As ₂ O ₅	Cu ₃ (AsO ₃) ₂ + ars. zas.
Pb ₃ (AsO ₃) ₂	Pb(AsO ₃) ₂ + PbHAsO ₃	--	Pb ₃ (AsO ₃) ₂ + ars. zas.
Zn ₃ (AsO ₃) ₂	Zn ₃ (AsO ₃) ₂ + ZnHAsO ₃	--	Zn ₃ (AsO ₃) ₂ + ars. zas.
Cd ₂ As ₂ O ₅	Cd(AsO ₂) ₂ + CdHAsO ₃	Cd ₅ As ₂ O ₈	Cd ₃ (AsO ₃) ₂ + CdHAsO ₃

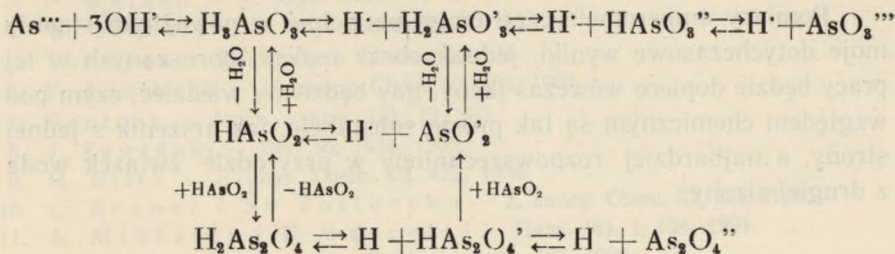
Prace Reicharda są cytowane w podręcznikach Mellora, Gmelina, Abegga i Frienda.

Niejednorodność powstałych osadów pociąga za sobą niemożliwość zastosowania arseninów w analizie ilościowej.

Pozostałyby do omówienia wnioski, dające się wysnuć zarówno z pomiarów, jak i zebranej na początku pracy literatury, wnioski dotyczące dysocjacji kwasu arsenawego. Poza wymienionymi powyżej wieloarseninami sodu, czy potasu, wskazującymi na zdolności samokompleksyjne jonów arseninowych znamy sole takie, jak: NaAsO₂ i Na₃AsO₃, względnie KAsO₂ i K₃AsO₃, nie znamy natomiast soli Na₂HAsO₃ i NaH₂AsO₃, czy ich potasowych odpowiedników. Fakt ten mógłby przemawiać za tym, że kwas arsenawy występuje tylko w formie meta, albo w trójpodstawnej formie orto; tak jednak nie jest na co wskazują takie sole, jak NH₄H₂AsO₃, której istnienie wykazał Schreinemaker i de Baat (37), oraz sole Ba(H₂AsO₃)₂ i BaHAsO₃ · 2 H₂O, otrzymane przez Storyego i Andersona (38). Na trójstopniową dysocjację kwasu arsenawego wskazują liczne jedno-, dwu- i trójpodstawne arseniny trudnorozpuszczalne, gdzie te trzy jony kwasu arsenawego: H₂AsO₃' , HAsO₃'' i AsO₃''' są ze sobą w równowadze, wskazują na to wyniki analiz osadów otrzymanych w tej pracy.

Arsen jest typowym amfoterem i dlatego jego połączenia wodoro-
tlenowe obok charakteru kwasowego wykazują charakter zasadowy,
przemawia zatem fakt tworzenia przez As_2O_3 połączeń z kwasem
octowym, borowym. Poza tym As_2O_3 jest łatwiej rozpuszczalny w kwa-
sach, niż w czystej wodzie.

Łącząc wywody Zawidzkiego, Auerbacha, Cernatescu i Mayera,
otrzymać możemy następujący schemat dysocjacji tego kwasu:



Schemat ten nie uwzględnia zupełnie hydratacji jonowej, która
bezsprzecznie musi mieć duży wpływ na dysocjację, ale poza danymi
Brintzingera, odnoszącymi się do jonu AsO_3''' innych danych brak.

Z pracy tej możemy wysnuć następujące wnioski:

1. Wbrew poglądom Reicharda przy zadawaniu roztworów soli
Cu, Pb, Zn, Cd i Al metaarseninem sodowym nie powstają
wolne kwasy.
2. Produktem reakcji między roztworami alkalicznymi As_2O_3
a solami metali są mieszaniny różnych arseninów, a w przesą-
cach znajdujemy wolny nadmiar arszeniku.
3. Analiza konduktometryczna zawodzi w wypadku stosowania
jako odczynnika strącającego soli silnych zasad i słabych
kwasów, konduktogram bowiem w tych wypadkach wyznacza
silna zasada, powstała wskutek hydrolizy.
4. Ze względu na to, że, przy zadawaniu roztworów soli metali
roztworami As_2O_3 w NaOH, strącające się arseniny nie są
jednorodne, nie można przez oznaczenie w nich arsenu wy-
ciągnąć wniosków, co do ilości znajdującego się w nich da-
nego jonu metalicznego.

W każdym razie wyniki tej pracy wskazują bezsprzecznie na fakt
skomplikowanych równowag jonów arseninowych w roztworach alka-

licznych As_2O_3 , równowag, w których udział biorą nie tylko jony, ale prawdopodobnie i sam As_2O_3 .

Dotychczasowe moje wyniki nad strącaniem arseninów metali powinny być uzupełnione pomiarami amperometrycznymi, które mogłyby jednoznacznie wykazać momenty zupełnego związania danego jonu metalicznego w osad nierozpuszczalny, oraz wykazać ilości związanego w osadzie As_2O_3 , a tym samym ilości As_2O_3 pozostałe w roztworze. Pomiary te będą treścią mej pracy następnej.

Pomiary amperometryczne mogą uzupełnić w poważnym stopniu moje dotychczasowe wyniki, jednak obraz reakcji, poruszanych w tej pracy będzie dopiero wówczas jasny, gdy będziemy wiedzieć, czym pod względem chemicznym są tak proste substancje, jak arsenik z jednej strony, a najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie związek woda z drugiej strony.

Praca ta została wykonana w I Zakładzie Chemicznym U. J. w Krakowie.

W czasie wykonywania niniejszej pracy korzystałam ze stypendium Sekcji Naukowej Komisji Popierania Twórczości Naukowej i Artystycznej za co instytucji tej w tym miejscu pragnę złożyć wyrazy podziękowania.

L I T E R A T U R A

1. Craffts — Ann. d. Chem. 118, 86, 1861.
2. Bloxam — J. Chem. Soc. 15, 281, 1862.
3. P. Walden — Z. phys. Chem. 2, 50, 1888.
4. W. Ostwald — Z. phys. Chem. 1, 74, 1887.
5. Thomsen — Thermochem. Unters. 2, 234.
6. F. Auerbach — Z. anorg. Chem. 37, 362, 1903.
7. Pasteur — Journ. pharm. (3), 13, 395.
8. J. Zawidzki — Ber. 36, 1434, 1903.
9. H. Biltz — Z. phys. Chem. 19, 422, 1896.
10. L. Bruner i St. Tołłoczko — Z. anorg. Chem. 37, 455, 1903.
11. A. Miolatti i E. Mascetti — Gazz. (3), 1, 124, 1901.
12. Schreinemaker — Rec. Trav. chim. 39, 427, 1920.
13. Böttger — Z. phys. Chem. 24, 293, 1897.
14. R. Cernatescu i A. Mayer — Z. phys. Chem. A. 160, 305, 1932.
15. Stavenhagen — Journ. prakt. Chem. 51, 6, 1854.
16. E. Szemjakin — Žurnal chim. 6, 228, 1928.
17. F. Fehér i Morgenstern — Z. f. allg. u. anorg. Chem. 232, 169, 1937.
18. W. S. Hughes — J. Chem. Soc. London, 481, 1928.
19. H. T. Britton i P. Jackson — J. Chem. Soc. London, 1048, 1934.
20. Anderson — J. Am. Soc. 45, 1102, 1923.
21. Wood — J. Chem. Soc. London, 93, 415, 1908.
22. P. Goldfinger i Schweinitz — Z. phys. Chem. B 19, 219, 1932.
23. B. Brintzinger — Z. f. anorg. Chem. 222, 317, 1935.
24. B. Stehlik — Comm. de trav. chim. de Tschéch. 14, 241, 1949, Chem. Abstracts 44, 2882, 1950.
25. C. Reichard — Ber. 27, 1020, 1894.
26. C. Reichard — Ber. 31, 2166, 1898.
27. C. Reichard — Chem. Ztg. 26, 1142, 1902.
28. Fittig — Z. Chem. 416, 1870.
29. Stavenhagen — J. prakt. Chem. 159, (2), 51, 1895, 33.
30. Filhol — J. Pharm. Chim. (3), 14, 1848, 331.
31. Bloxam — J. chem. Soc. 15, 296, 1862.
32. Avery — J. Am. Soc. 28, 1163, 1906.
33. Stavenhagen — J. prakt. Chem. (2), 51, 51, 1895, 22.
34. Jander i Pfundt — Leitfähigkeitstirationen u. Leitfähigkeitsmessungen, 1928.
35. Weibel — Bureau of Standarts 14, 1, 23, 1918.
36. Golnow — Chem. Ztg. 55, 827, 1931.
37. Schreinemaker i de Baat — Proc. Akadem. Amsterdam, 17, 111, 1915.
38. Story i Anderson — J. Chem. Soc. 46, 533, 1926.

Р Е З Ю М Е

Изучение реакций возникающих при прибавлении по каплям в раствор солей: свинца меди, цинка, кадмия и алюминия раствора As_2O_3 в $NaOH$ в котором отношение $NaOH$ к As_2O_3 являлось как 2:1, 4:1 и 6:1, было проведено путем потенциметрических и кондуктометрических измерений. Анализ полученных осадков доказал, что почти во всех случаях имеем смесь разных арсенитов данного металла включая основные.

В ы в о д ы

1. Если к растворам металлов прибавлять метаарсенит натрия, свободные кислоты не получаются, вопреки мнению Рейхарда.
2. Продуктом реакции между щелочными растворами As_2O_3 , а солями металлов является смесь разных арсенитов, избыток мышьяковистого ангидрида находим в промывных водах.
3. Кондуктометрический анализ не применим при пользовании в виде осадительного реактива соли сильной щелочи и слабой кислоты в тех случаях кондуктограмму определяет сильная щелочь, возникающая вследствие гидролиза.
4. В виду того, что при добавлении растворов солей металлов к растворам As_2O_3 в $NaOH$ осаждаемые арсениты являются не однородными, нельзя на основании количественного определения арсенитов делать выводы на счет количества металлических ионов связанных с ними.

Результаты этой работы показывают бесспорно на факт существования сложных равновесий арсенитных ионов в щелочных растворах As_2O_3 , равновесий, в которых принимают участие не только ионы, но вероятно и сам As_2O_3 .

SUMMARY

The aim of the present investigation has been to ascertain by means of potentiometric and conductometric methods the reactions taking place when the solution of As_2O_3 in NaOH, when the mass-ratio being 1:2, 1:4, 1:6 are dropped into the solutions of salts of copper, zinc, cadmium, aluminium and lead.

The analysis has shown that almost all precipitates are mixtures of different arsenites of the above metals, the basic ones included.

The obtained results lead to the following conclusions:

1. Contrary to Reichard's view no free acids are formed by acting with metaarsenites upon the solutions of salts of metals.
2. The products of reactions between the alcalic solutions of As_2O_3 and the solutions of salts of metals are mixtures of different arsenites and the filtrate contain free arsenic.
3. The conductometric analysis fails when salts of strong bases and weak acids are used as precipitating reagents, the conductograms being then determined are by the strong base formed as a result of hydrolysis.
4. The precipitation of arsenites by means of solution As_2O_3 in NaOH gives the inhomogenous precipitates and therefore it is impossible from the quantity of arsenites to determine the quantity of metallic ions.

The results obtained indicate unmistakably the existence of complicated equilibria of arsenite ions in alcalic solution of As_2O_3 and it seems probable that besides arsenites ions the molecules of As_2O_3 participate in those equilibria.

