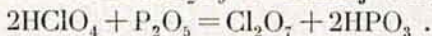
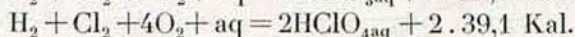
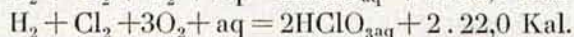
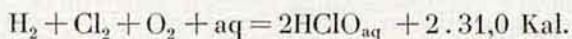


SIEDMIOTLENEK CHLORU Cl_2O_7 .

Siedmiotlenek chloru Cl_2O_7 jest bezbarwną cieczą oleistą, wrze w temperaturze 82° i rozkłada się samorzutnie w sposób wybuchowy. Otrzymuje się z kwasu nadchlorowego przez odebranie temu ostatniemu składników wody, działając nań pięciotlenkiem fosforu P_2O_5 w niskiej temperaturze:



Termochemja związków tlenowych chloru daje następujące równania:



ZWIĄZKI CHLORU Z AZOTEM.

Działając chlorem na wodne roztwory amoniaku albo poddając elektrolizie wodne roztwory chlorku amonu, otrzymujemy ciecz oleistą o przenikliwym zapachu, o składzie chemicznym, odpowiadającym wzorowi NCl_3 , zwaną trójchlorkiem azotu. Jest to związek w wysokim stopniu endotermiczny:



dlatego też niesłychanie nietrwały, rozkładający się samorzutnie w sposób wybuchowy. W wodzie rozpuszcza się on powoli, ulegając rozkładowi hydrolitycznemu:



Poza trójchlorkiem azotu znany jest jeszcze t.zw. chlorek nitrozyłu, powstający przez bezpośrednie działanie chloru na tlenek azotu w obecności węgla aktywnego w temperaturze 40° :



Jest to gaz o przenikliwym ostrym zapachu, skrapla się w temperaturze $-5,8^\circ$ i krzepnie w $-61,5^\circ$. Jest to związek stosunkowo trwały, nie ulegający rozkładowi w temperaturze 700° .

4. B R O M Br.

Występowanie. Brom Br, występuje w przyrodzie tylko w postaci związków z metalami oraz z wodorem. Bromowódór HBr występuje w wyziewach wulkanicznych, bromki metali zaś stale towarzyszą chlorkom. Wody morskie i oceaniczne zawierają około 0,008% bromu w postaci bromków po-

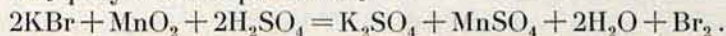
tasowców, względnie bromku magnezu MgBr_2 . Na 100 gr chloru przypada w wodzie morskiej około 0,3 gr bromu. Woda morza Martwego zawiera około 1,45% bromku magnezu. Również i wody wielu źródeł mineralnych (solanek) zawierają często niewielkie ilości bromków metali (Rabka). Największe ilości bromu występują pod postacią bromku magnezu w stassfurckich złożach solnych, dlatego też Niemcy są głównym producentem bromu.

Zasób bromu w skorupie ziemskiej szacują na 10^{16} tonn.

Wiele roślin morskich nagromadza w tkankach związki bromu, mimo niewielkiej ich zawartości w wodzie morskiej. Niektóre gąbki morskie zawierają do 1% bromu, a nawet i więcej; dotyczy to również i zwierząt morskich. Natomiast w organizmie ludzkim związki bromu występują w bardzo niewielkich ilościach.

Odkrycie. Pierwszy Liebig wyodrębnił brom w stanie wolnym. Nie zdawał on sobie jednak należytej sprawy z jego istoty chemicznej, uważając go za związek. Dopiero B a l a r d w r. 1826, wydzielając brom z ługów pokrystalicznych soli morskiej, stwierdził jego charakter pierwiastkowy i nazwał go bromem od greckiego słowa βρῶμος (cuchnący).

Otrzymywanie. Metodami laboratoryjnymi otrzymujemy wolny brom zazwyczaj z bromku potasu KBr lub sodu NaBr , działając na te sole 30% kwasem siarkowym w obecności braunsztynu MnO_2 w wyższej temperaturze i kondensując wydzielające się pary bromu pod wodą:



Technicznie brom otrzymuje się przeważnie w Stassfurcie z ługów pokrystalicznych soli potasowych, zawierających około 0,3% bromku magnezu. W tym celu działa się na te ługi braunsztynem oraz kwasem siarkowym i poddaje destylacji. Inny sposób wydobywania bromu z tych ługów pokrystalicznych polega na działaniu na nie wolnym chlorem, rugującym brom z połączeń z metalami:



Ługi te można poddawać również częściowemu rozkładowi elektrolitycznemu. Ten sposób wydzielania wolnego bromu polega na tem, że podczas elektrolizy roztworów mieszanin bromków z chlorkami naprzód wydziela się elektrolitycznie cały brom, po nim zaś chlor.

W technice chemicznej duże ilości bromu użytkowuje się do otrzymywania bromków potasowców, zwłaszcza bromku potasu i sodu, mających szerokie zastosowanie w medycynie. Znaczne ilości wolnego bromu użytkowuje również przemysł barwników syntetycznych.

Własności fizyczne. Poza rtęcią brom jest jedynym pierwiastkiem ciekłym w zwykłej temperaturze. Jest to ciecz gęsta, barwy brązowo-czerwonej, o przykrym i duszącym zapachu. Jej gęstość: $d_{\text{sr.}} = 3,14$; $d_{25^\circ} = 3,1023$; temperatura krzepnięcia: $t_t = -7,3^\circ$; temperatura wrzenia: $t_w = 58,8$. Para bromu jest koloru żółtawo-czerwonego. Gęstość pary w temperaturach niezbyt wysokich jest normalna, czyli odpowiada wzorowi Br_2 ; w temperaturach zaś powyżej 900° zachodzi dysocjacja cząsteczek bromu na pojedyncze atomy:



Własności chemiczne. Względem wodoru atomy bromu są jednowartościowe, natomiast względem chlorowców oraz w związkach tleno-wodorowych występują one również jako trój- i pięciowartościowe.

Brom łączy się bezpośrednio ze wszystkimi pierwiastkami, z wyjątkiem helowców, tlenu, azotu i węgla. Niektóre metaloidy, jak fosfor, arsen i antymon, łączą się z nim gwałtownie. Wodór łączy się z bromem dopiero w temperaturach wyższych. Niektóre metale, jak np. potas, glin, cyna, łączą się z bromem w sposób gwałtowny, inne, jak np. rtęć, żelazo, bizmut, reagują dość energicznie już w zwykłej temperaturze, podczas gdy sód i magnez mogą całymi latami stykać się z ciekłym bromem bez widocznych śladów działania.

Szczególnie ciekawe jest różne zachowanie się bromu względem dwóch tak podobnych do siebie metali, jak sód i potas. Sód metaliczny, w zetknięciu z ciekłym bromem, zupełnie nań nie reaguje. Jeśli natomiast pogrzamy potas metaliczny w ciekłym bromie, nastąpi gwałtowna reakcja, połączona z wybuchem. Z metali szlachetnych złoto rozpuszcza się w bromie, platyna natomiast jest dosyć odporna na jego działanie.

Brom rozpuszcza się w wodzie łatwiej od chloru, lecz niezbyt obficie. 100 części wagowych wody rozpuszcza

w temperaturze	0°	$10,34^\circ$	$30,17^\circ$	$49,85^\circ$
części bromu	4,00	3,61	3,33	3,40

Niektóre ciecze organiczne, jak np. eter, dwusiarczek węgla CS_2

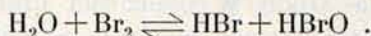
rozpuszczają brom o wiele obficie. Dzięki temu można zapomocą tych cieczy, wobec tego, że nie mieszają się one z wodą, odebrać wodzie bromowej brom. Proces ten zachodzi jednak tylko częściowo, ponieważ wytwarza się przytem równowaga, polegająca na rozdziale bromu pomiędzy wodę i drugi rozpuszczalnik, np. dwusiarczek węgla. Równowaga ta polega na stałości stosunku stężeń bromu w obu tych cieczach. A więc w wypadku podziału bromu między wodę i dwusiarczek węgla otrzymano w temperaturze 20° następujący stosunek stężeń:

w 100 cm ³ H ₂ O	0,08111	0,1526	0,2771	0,4151	gr rozpusz. Br ₂
w 100 cm ³ CS ₂	6,193	11,74	21,05	32,47	„ „ „
stosunek $\frac{w \text{ CS}_2}{w \text{ H}_2\text{O}}$	76,4	77,0	76,0	78,2	

Wynika stąd, że brom rozpuszcza się w dwusiarczku węgla niemal 80 razy obficie niż w wodzie.

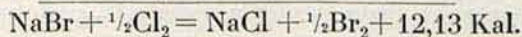
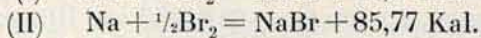
Roztwory bromu w wodzie, zwane wodą bromową, podobnie jak woda chlorowa, działają utleniająco oraz odutleniająco; można to z łatwością zademonstrować na roztworach różnych barwników.

Brom działa, podobnie jak chlor, na wodę chemicznie:

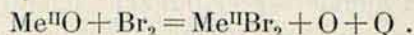


Proces ten przebiega jednak powoli, a równowaga jego przesunięta jest ku stronie lewej równania.

Względem metali brom wykazuje znacznie mniejsze powinowactwo, aniżeli chlor; ciepło bowiem powstawania bromków jest mniejsze, niż odpowiednich chlorków. To też chlor wypiera brom ze związków z metalami, jak np.:

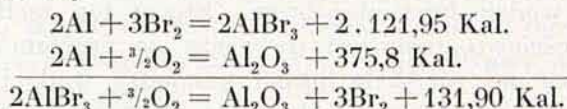


Jeśli porównamy ilości ciepła, które wydziela ten sam metal, łącząc się z bromem, względnie z tlenem, przekonamy się, że naogół pierwsze przewyższają drugie, skąd wynika, że brom powinien rozkładać wszystkie tlenki metaliczne, co też naogół zachodzi. Tlenki metali, ogrzewane w parach bromu, zamieniają się na bromki, wydzielając tlen:



Jednak tlenki nielicznych metali są bardziej egzotermiczne,

aniżeli odpowiednie bromki. Tak rzecz się ma np. z glinem, dla którego mamy



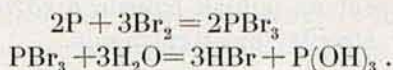
Tlen łatwiej rozkłada bromki, aniżeli chlorki. Istotnie bromek glinu ogrzewany w suchym tlenie zapala się płomieniem, dając Al_2O_3 .

BROMOWODÓR HBr.

Brom łączy się bezpośrednio z wodorem, nie tak energicznie jednak jak chlor. Nawet w temperaturze wyższej oraz pod wpływem promieni słonecznych proces ten przebiega bardzo powoli. Sproszkowana platyna przyspiesza ten proces katalitycznie już w zwykłej temperaturze. To też w celu otrzymania bromowodoru HBr, przepuszcza się zazwyczaj mieszaninę par bromu z wodorem nad azbestem platynowanym:



W laboratorjach bromowodór otrzymuje się najczęściej działaniem bromu na wodę w obecności czerwonego fosforu. Naprzód powstaje trójbromek fosforu, rozkładający następnie wodę:

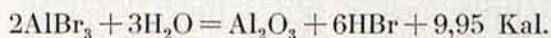


Bromowodór jest gazem bezbarwnym, o przenikliwym ostrym zapachu; dymi na powietrzu. Skrapla się w temperaturze $-67,1^\circ$, krzepnie w temperaturze $-88,0^\circ$; temperatura krytyczna $t_k = 90,4^\circ$. W wodzie rozpuszcza się bardzo łatwo. 100 gr wody rozpuszcza w temperaturze 0° 61250 cm^3 HBr czyli 221,2 gr. Wodne roztwory bromowodoru wykazują, podobnie jak roztwory fluorowodoru i chlorowodoru, maksimum temperatury wrzenia w 126° , odpowiadające roztworowi, zawierającemu 48% bromowodoru. Wodne roztwory bromowodoru są równie silnymi kwasami jednozasadowymi, jak roztwory chlorowodoru. W rozcieńczonych wodnych roztworach jest on całkowicie zdysocjowany na jony H^+ i Br^- . W bromowodorze rozpuszczają się z łatwością wszystkie niemal metale, z wyjątkiem szlachetnych. Powstające przytem bromki są naogół łatwiej rozpuszczalne od odpowiednich chlorków. Praktycznie nierozpuszczalne są AgBr, HgBr,

CuBr, trudnorozpuszczalne PbBr₂, TlBr, zaś CaBr₂ oraz MgBr₂ są nadzwyczaj rozpuszczalne. Woda naogół nie rozkłada bromków, ciepło bowiem tworzenia wody jest większe od ciepła tworzenia bromowodoru

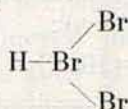


jednakże taki rozkład może zachodzić w wyższej temperaturze, wówczas gdy produktem jego są nie wodorotlenki lecz oksybromki. Para wodna może rozkładać tylko takie bromki metali, których ciepło tworzenia jest mniejsze od ciepła tworzenia ich tlenków przynajmniej o 40,65 Kal. (57,85—17,2=40,65 Kal.), jak np. $2\text{AlBr}_3 + 2.121,95 + 3\text{H}_2\text{O} + 3.57,85 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 375,8 + 6\text{HBr} + 6.8,6 \text{ Kal.}$, czyli



Zachodzi to jednak wyjątkowo, natomiast w zasadzie bromowódór rozkłada tlenki metali.

W wodnych roztworach bromowodoru oraz bromków metali brom rozpuszcza się znacznie obficie, aniżeli w czystej wodzie, ponieważ w warunkach tych tworzą się sole nowego kwasu trójbromowodorowego o składzie HBr₃, którego budowa wyraża się wzorem



Brom występuje zatem w tym związku jako pierwiastek trójwartościowy.

Bromki różnych metali mogą się łączyć ze sobą na sole podwójne, nie są one jednak trwałe, woda bowiem rozkłada je.

ZWIĄZKI BROMU Z TLENEM I WODOREM.

Brom nie łączy się bezpośrednio z tlenem, istnieją natomiast związki tleno-wodorowe bromu, odpowiadające składem swym analogicznym związkom chloru, a mianowicie:

HBrO — kwas podbromawy

HBrO₂ — kwas bromawy

HBrO₃ — kwas bromowy

(HBrO₄) — kwas nadbromowy

Kwas podbromawy HBrO otrzymuje się przez działanie wodą bromową na tlenek rtęci:

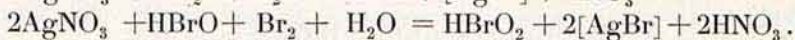
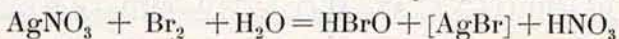


Jest to związek bardzo nietrwały, istniejący tylko w roztworach wodnych. Jego własności kwasowe są jeszcze słabsze, aniżeli kwasu podchlorawego; sole, zwane podbrominami, są w wodnych roztworach prawie całkowicie shydrolizowane i wywierają działanie silnie utleniające.

Podbrominy otrzymuje się, podobnie jak podchloryny, przez działanie bromem na wodne roztwory wodorotlenków potasowców, lub wapniowców:



Kwas bromawy HBrO_2 otrzymuje się przez działanie wodą bromową na wodne roztwory azotanu srebra:



Kwas bromowy HBrO_3 znany jest tylko w postaci wodnych roztworów, conajwyżej 50%-wych. Jest to silny kwas jednozasadowy, słabszy od kwasu chlorowego, silniejszy natomiast od jodowego HJO_3 . Sole jego, zwane bromianami, otrzymuje się przez elektrolizę ogrzanych wodnych roztworów bromków. Powstający w pierwszej fazie elektrolizy podbromin, względnie kwas podbromawy rozkłada się dalej, tworząc bromian, względnie kwas bromowy:



Z chlorowcami brom tworzy trójfluorek bromu BrF_3 , ciecz silnie dymiąca oraz prawdopodobnie chlorek bromu BrCl . Z azotowych jego połączeń istnieje prawdopodobnie trójbromek azotu NBr_3 oraz z pewnością bromek nitrozyłu NOBr .

5. JOD J.

Występowanie. W przyrodzie jod J występuje niekiedy w stanie wolnym, np. w źródłach mineralnych w Spaa (koło Liège). Obficie występuje jako jodowodór w wyziewach wulkanicznych, najczęściej spotykamy go jednak pod postacią jodków i jodanów, towarzyszących chlorkom oraz azotanom. Największe znaczenie techniczne posiada występowanie jodu w pokładach saletry chilijskiej pod postacią jodanu sodu NaJO_3 i jodanu wapnia $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ oraz nadjodanu sodu NaJO_4 , w ilościach, dochodzących do 4 gr na kilogram. Sole potasowe kałuskie zawierają stale

jod w ilości kilku miligramów na 1 kg. Zasób jodu w skorupie ziemskiej oceniają na 10^{15} tonn.

Bardzo małe ilości jodu zawiera stale woda morska (2,2 — 2,3 miligr. na litr). Niektóre rośliny morskie, szczególnie wodorosty, pewne rodzaje gąbek podzwrotnikowych oraz niektóre zwierzęta morskie gromadzą w sobie jod przyswajany z wody. Popiół ze spalenia tych wodorostów zwany jest we Francji varec, w Szkocji kelp. Tran wielorybi stale zawiera jod w postaci związków organicznych. Niektóre rośliny lądowe np. buraki ewikłowe, posiadają również zdolność gromadzenia jodu.

W organizmie ludzkim jod zbiera się przeważnie w gruczole tarczycowym pod postacią związku organicznego, zwanego tyroidyń. Znaczne ilości jodu zawiera również wątroba i nerki. W 100 gr suchej substancji różnych organów ciała ludzkiego znajdują się następujące ilości jodu: w gruczole tarczycowym 9,76 mg, w wątrobie 1,21 mg, w nerkach 1,05 mg, w mięśniach 0,2 mg. Gromadzenie się jodu w pewnych organach ciała ludzkiego, zwłaszcza w gruczole tarczycowym, wskazuje samo przez się na jego ważną rolę fizjologiczną; tem też tłumaczą się własności lecznicze preparatów jodowych i niektórych źródeł mineralnych, zawierających jod (np. wody iwonickiej).

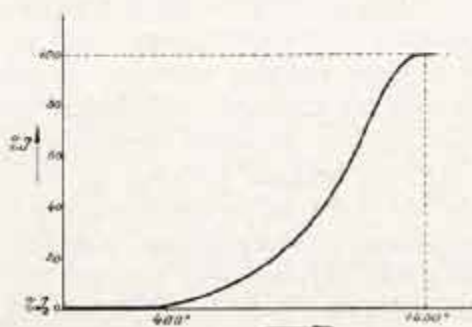
Powietrze również zawiera stale ślady jodu w postaci związków organicznych, poza tem jod jest rozsiany w skałach w bardzo małych ilościach 10^{-4} — 10^{-5} %. Ten stan rozsiania jest bardzo charakterystyczny dla jodu.

Otrzymywanie. Dawniej otrzymywano jod technicznie z popiołów niektórych wodorostów morskich (kelp, varec), występujących obficie koło brzegów Szkocji i Bretanji. Dziś jod otrzymuje się przede wszystkim z ługów pokrystalicznych saletry chilijskiej przez działanie na nie dwutlenkiem siarki SO_2 oraz siarczynami, lub drogą elektrolizy.

Odkrycie. Jod odkrył paryski fabrykant saletry Courtois w r. 1811 w okolicznościach następujących. Wskutek licznych wojen prowadzonych przez Napoleona I-go, zapotrzebowanie saletry potasowej do wyrobu prochu strzelniczego wzrosło bardzo silnie, dowóz zaś tego produktu z Anglii był ograniczony i niedostateczny. Courtois przygotowywał przeto saletrę potasową z t. zw. saletry murowej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, działając na nią ługiem potasowym, otrzymanym z popiołów wodorostów morskich. Zauważył on przytem, że panwie miedziane, w których

dokonywał się ów rozkład saletry, szybko ulegały nadgryzaniu. Badając przyczyny tego zjawiska Courtois zauważył, że wywoływała je nieznana naówczas materia pierwiastkowa, zawarta w ługu potasowym, którą nazwał jodem od pięknego fioletowego zabarwienia jej pary. Nieco później znany chemik francuski Gay-Lussac, dokładnie zbadał istotę jodu oraz jego związków.

Własności fizyczne. Jod jest substancją stałą, barwy stalowo-szarej, podobnej do grafitu, o dosyć silnym zapachu, przypominającym nieco zapach chloru. Jego gęstość $d_{4^{\circ}} = 4,942$, tem-



Rys. 124.

Krzywa dysocjacji jodu.

peratura topnienia $t_c = 113,5^{\circ}$ i wrzenia $t_w = 184,35^{\circ}$. Pary jodu są koloru ciemno fioletowego, stąd też powstała nazwa tego pierwiastka od greckiego słowa *ioetdiz* (fioletowy). Gęstość pary jodu w temperaturach poniżej 400° odpowiada składowi cząsteczki J_2 , powyżej 400° cząsteczki dwuatomowe ulegają dysocjacji na pojedyncze atomy jodu:
 $J_2 \rightleftharpoons 2J - 36 \text{ Kal.}$

Zależność stopnia tej dysocjacji od temperatury wyraża się liczbowo w sposób następujący:

t°	400°	600°	800°	1000°	1200°
% zdysoc. J_2	0,06	4,71	10,5	38,1	74,0

W wodzie jod rozpuszcza się w stopniu bardzo nieznacznym: 1 litr wody rozpuszcza następujące ilości jodu:

w temperaturze:	18°	25°	35°	45°	55°
gr jodu:	0,2765	0,3395	0,4661	0,6474	0,9222.

Wodne roztwory jodu w obecności jodowodoru lub jodków nadają roztworom skrobi (krochmalu) ciemnoniebieskie zabarwienie wskutek powstawania związku addycyjnego:



który w temperaturach wyższych rozkłada się na części składowe. Dlatego też roztwory skrobi zabarwione jodem i ogrzane do temperatur poniżej 100° odbarwiają się całkowicie, a po ochł-

dzeniu barwią się ponownie. Jest to najczulsza i najbardziej charakterystyczna reakcja na jod wolny.

Znacznie obficie, aniżeli w wodzie, jod rozpuszcza się w różnych cieczach organicznych, tworząc roztwory o różnym zabarwieniu. Roztwory jodu w alkoholu metylowym i etylowym są zabarwione na kolor brązowy, w benzenie na kolor czerwony, w czterochlorku węgla, chloroformie i dwusiarczku węgla na kolor fioletowy.

Dawniej przypuszczano, że różne zabarwienia roztworów jodu wywołane są przez polimeryzację jego cząsteczki. Badania krioskopowe oraz ebuljoskopowe dowiodły jednak, że we wszystkich tych roztworach mamy do czynienia z dwuatomową cząsteczką jodu. Różnica polega na tem, że w roztworach koloru fioletowego mamy do czynienia z wolnymi cząsteczkami jodu dwuatomowego J_2 , natomiast w roztworach brązowych, ze związkami addycyjnymi jodu z rozpuszczalnikami.

Rozpuszczalność jodu w dwusiarczku węgla CS_2 jest około 600 razy większa od rozpuszczalności w wodzie. Znalezione mianowicie po skłóceniu wody z dwusiarczkiem węgla (ciecze niemieszające się ze sobą) w temperaturze 18° następujące ilości jodu w nich rozpuszczone:

w 100 cm ³ :	H ₂ O	CS ₂	$\frac{[CS_2]}{[H_2O]} = K$
	0,001401 gr. J ₂	0,8353 gr J ₂	596
	0,002037 „ „	1,2473 „ „	612

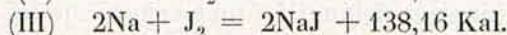
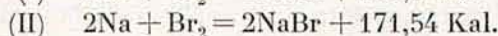
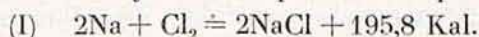
Można przeto zapomocą dwusiarczku węgla wyługować z wody niemal wszystek zawarty w niej jod.

Alkoholowe roztwory jodu (10%-we), znane pod nazwą tynktury jodowej lub jodyny, znalazły szerokie zastosowanie w medycynie, jako środek antyseptyczny, niszczący bakterje. Ciekawe jest, że wszystkie chlorowce działają w stanie wolnym antyseptycznie, tem silniej, im mniejszy jest ciężar atomowy chlorowca. Działanie to jest jednak właściwe tylko cząsteczkom chlorowców, podczas gdy jony chlorowców (z wyjątkiem F⁻) nie działają szkodliwie na mikroorganizmy. Metale natomiast, np. złoto, srebro, rtęć, miedź działają bakterjobójczo tylko w postaci jonowej.

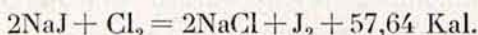
Własności chemiczne. Podobnie jak omówione wyżej chlorowce, tak samo i jod należy do pierwiastków bardzo czynnych pod względem chemicznym. Łączy się on energicznie już

w zwykłej temperaturze z wieloma metaloidami, zwłaszcza z fluorem, chlorem, bromem, fosforem, arsenem, antymonem i krzemem. Działa on również na większość metali, szczególnie w temperaturze nieco wyższej. Zachodzą przytem, podobnie jak przy bromie, znamienne nieraz różnice nawet w stosunku do metali, należących do tej samej rodziny. Tak np. jod łączy się gwałtownie z potasem już w zwykłej temperaturze, natomiast na sód działa dopiero w temperaturze 350°.

Powinowactwo jodu do metali jest znacznie mniejsze od powinowactwa bromu oraz chloru, jak to wynika z następujących danych termochemicznych dla odpowiednich połączeń sodu:



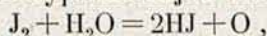
skąd



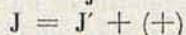
Dlatego też woda chlorowa oraz woda bromowa działa w ten sposób na roztwory jodków, że wydziela z nich wolny jod, tworząc odpowiednie chlorki, względnie bromki.

Jodometria. Jod oraz jodki znalazły zastosowanie w chemii analitycznej do analizy miareczkowej, w t. zw. jodometrii. Obejmuje ona liczne metody oznaczeń miareczkowych, polegające bądź na utlenianiu różnych substancji zapomocą jodu, bądź też na tem, że substancje utleniające wydzielają z roztworów, zawierających jon jodowy, wolny jod, którego ilość oznacza się miareczkowo zapomocą mianowania roztworem tiosiarczanu sodowego $Na_2S_2O_3$ lub kwasu arsenawego H_3AsO_3 . To utlenianie może być również uskutecznione drogą pośrednią, np. chlorkiem bielącym utlenia się pewną objętość mianowanego roztworu kwasu arsenawego, a pozostałą, nieutlenioną część oznacza się zapomocą roztworu jodu o znanem mianie.

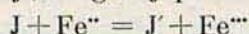
We wszystkich tych wypadkach jod działa według równania:



lub też w transkrypcji jonowej



Wynika z tego, że jod może przechodzić w stan jonowy tylko w obecności substancji, mogącej pobrać ładunek dodatni, np.

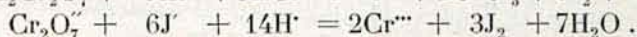
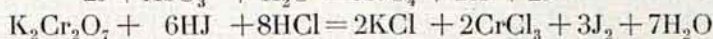
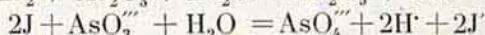


lub też, gdy jest obecna substancja, mogąca oddać ujemny ładunek, np.



Wobec tego, że jod jest trudnorozpuszczalny w wodzie, stosuje się zazwyczaj roztwory jodu w jodku potasu, w których występuje jon J_3' .

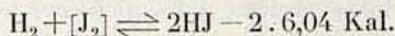
Mamy zatem następujące reakcje:



Ilość różnych metod oznaczeń miareczkowych, dających się wykonać zapomocą roztworów jodu, jest bardzo wielka. Można zapomocą nich utleniać bezpośrednio związki As''' , Sb''' , H_2SO_3 , H_2S , siarczki, aldehyd mrówkowy $HCHO$ i t. p. Do związków utleniających jodowodór na jod należą np. sole żelazowe, $K_3Fe(CN)_6$, sole miedziowe, wolne chlorowce (Cl , Br), podchloryny, chlory, nadtlarki, ozon i inne.

JODOWODÓR HJ.

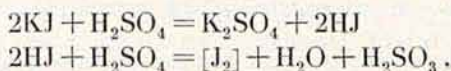
Jod łączy się z wodorem dopiero w wyższych temperaturach. Reakcja ta jest jednak niezupełna, ponieważ odwrotnie jodowodór, ogrzany do wyższych temperatur, rozkłada się częściowo na swe składniki. Mamy przeto do czynienia z reakcją odwracalną, prowadzącą do stanów równowagi chemicznej (por. str. 352):



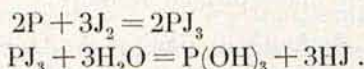
Dysocjację jodowodoru w wyższych temperaturach można z łatwością wykazać, ogrzewając powoli zatopioną rurkę szklaną, napełnioną jodowodorem, nad palnikiem gazowym; skutek wydzielania się jodu zawartość rurki zabarwia się na kolor fioletowy.

Ciepło powstawania jodowodoru jest ujemne, wskutek tego oddaje on z łatwością wodór innym substancjom i działa jako środek silnie odtleniający. M. Berthelot pierwszy zastosował jodowodór do hydrogenacji czyli uwodornienia związków organicznych. Wskutek takiego zachowania się jodowodoru nie można go otrzymać z jodków przez działanie kwasem siarkowym, ponieważ wywiązujący się podczas reakcji jodowodór

odtlenia kwas siarkowy na kwas siarkawy H_2SO_3 , a sam utlenia się na wolny jod:



W laboratorjach otrzymuje się zazwyczaj jodowódor przez działanie jodem na wodę w obecności fosforu; reakcja ta wyraża się równaniami:



Można też otrzymać jodowódor przez działanie gazowym siarkowodorem H_2S na zawiesinę jodu w wodzie:



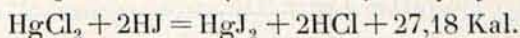
Własności fizyczne. Jodowódor jest gazem bezbarwnym, o ostrym zapachu, silnie dymiącym na powietrzu. Jego $t_w = -36,0^\circ$, $t_t = -50,0^\circ$, $t_k = 150,8^\circ$. W wodzie rozpuszcza się on bardzo łatwo: 100 gr wody rozpuszcza w temperaturze 10° 41600 cm^3 jodowodoru. Roztwory wodne wykazują maksimum temperatury wrzenia $126,5^\circ$, odpowiadające zawartości 56,7% jodowodoru. W wodnym roztworze jodowódor jest kwasem bardzo silnym, mniej więcej tej mocy co chloro- i bromowódor. W rozcieńczonych roztworach jest on niemal całkowicie zdysocjowany na jony.

Własności chemiczne. Jodowódor działa na niektóre metale energiczniej aniżeli bromowódor, mianowicie wtedy, kiedy różnica między ciepłem tworzenia MeJ , a ciepłem tworzenia HJ jest większa od różnicy tych wartości cieplnych dla MeBr i HBr .

Dlatego też takie metale, jak np. ołów, miedź i srebro, na które chlorowódor ledwie działa, są łatwo atakowane przez gazowy jodowódor. Rtęć już na zimno reaguje tak energicznie z jodowodorem, że nie można jej stosować do hydraulicznego zamykania naczyń, zawierających ten gaz. Jest to zrozumiałe, ciepło tworzenia jodowodoru wynosi bowiem $-6,04 \text{ Kal.}$, jodku rtęciowego HgJ zaś $+14,2 \text{ Kal.}$, a jodku rtęciowego HgJ_2 $+24,3 \text{ Kal.}$ Stężone roztwory jodowodoru zachowują się pod tym względem tak samo jak gaz. Nieco odmiennie zachowują się natomiast roztwory rozcieńczone, wchodzi tu bowiem dodatkowo w grę ciepło rozcieńczania. Stężone roztwory jodowodoru działają energicznie na ołów, rtęć, miedź oraz srebro.

Jodowódor działa już w niskich temperaturach na bezwodne chlorki metali, zamieniając je na jodki. Zjawisku temu towa-

rzyszy wydzielanie wolnego chlorowodoru. Tłumaczy się to tem, że ciepło powstawania chlorowodoru (22 Kal.) jest znacznie większe, niż jodowodoru (-6,04 Kal.). Naprzykład



Jodowódór rozkłada również bromki metali.

Sole jodowodoru, zwane jodkami, są naogół łatwiej rozpuszczalne w wodzie, aniżeli chlorki i bromki. Dotyczy to zwłaszcza jodków potasowców. W ogólności rozpuszczalność odpowiednich soli wzrasta ze wzrostem ciężaru atomowego chlorowca. Bardzo trudno rozpuszczają się w wodzie: jodek srebra AgJ , jodek rtęciawy HgJ oraz jodek ołowiaowy PbJ_2 ; ten ostatni rozpuszcza się jednak dosyć obficie w wodzie gorącej. Rozpuszczalność związków chlorowcowych srebra w wodzie ilustruje następujące zestawienie:

AgCl — 2,07 mgr w litrze H_2O

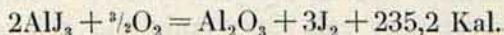
AgBr — 0,120 „ „ „ „

AgJ — 0,0023 „ „ „ „

Jodki potasowców i wapniowców są bezbarwne, innych metali przeważnie zabarwione. Wodne roztwory jodków wapniowców ulegają rozkładowi podczas odparowywania, wydzielając jodowódór. Dlatego też aby zapobiec rozkładowi należy je odparowywać w strumieniu gazowego jodowodoru.

Jodek rtęciowy HgJ_2 , ogrzewany w zatopionej rurce, zmienia się całkowicie na parę, a wskutek dalszego podwyższania temperatury ulega dysocjacji na rtęć i wolny jod, wskutek czego para zabarwia się na kolor fioletowy, tem intensywniejszy, im wyższa będzie temperatura. Po ochłodzeniu fioletowe zabarwienie znika.

Niektóre jodki, jak np. AlJ_3 , MgJ_2 , TiJ_4 , SnJ_4 , SbJ_3 zapalają się podczas ogrzewania w atmosferze tlenu. Tłumaczy się to tem, że reakcje te są silnie egzotermiczne, np.



Ciepło tworzenia się HgJ oraz AgJ jest natomiast większe niż odpowiednich tlenków, dlatego też tlen nie działa na wymienione jodki nawet w wyższej temperaturze.

Wiele substancyj utleniających rozkłada jodki potasowców, wydzielając wolny jod.

Wodne roztwory jodowodoru, zarówno jak i roztwory jodków,

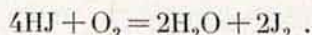
rozpuszczają znaczne ilości jodu, wskutek tworzenia się kwasu trójjodowodorowego HJ_3 , względnie trójjodków: NaJ_3 , KJ_3 i t. p.



Wzór strukturalny trójjodowodoru jest następujący: $H-J \begin{matrix} \diagup J \\ \diagdown J \end{matrix}$.

Kwas trójjodowodorowy jest bardzo silnym kwasem.

Wobec małego powinowactwa jodu do wodoru, jodowodor utlenia się z łatwością tlenem powietrza już w zwykłej temperaturze. Zwłaszcza na świetle reakcja ta przebiega dosyć szybko. Wskutek tego stężone wodne roztwory jodowodoru, stykając się z powietrzem, szybko ciemnieją wydzielając wolny jod:



Ozon oraz dwutlenek wodoru działają jeszcze energiczniej utleniająco:



a sole żelaza i miedzi ($FeSO_4$, $CuSO_4$) znakomicie przyspieszają ten proces w sposób katalityczny.

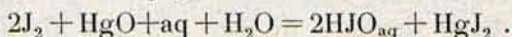
ZWIĄZKI JODU Z TLENEM I WODOREM.

Jod tworzy z tlenem oraz z tlenem i wodorem następujące związki:

(J_2O)	. . .	HJO	kwas podjodawy
J_2O_3	. . .	HJO_2	kwas jodawy
J_2O_4	. . .	— — —	
J_2O_5	. . .	HJO_3	kwas jodowy
J_2O_7	. . .	HJO_4	kwas nadjodowy,

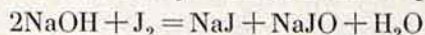
które się wywodzą od jodu jedno, trój, pięć i siedmiowartościowego.

Kwas podjodawy HJO znany jest tylko w wodnych roztworach oraz pod postacią soli. Otrzymuje się działaniem tlenku rtęci na wodne roztwory jodu:



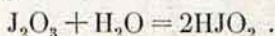
Roztwory te, zabarwione na kolor zielonkawo-żółty i wydzielające charakterystyczny ostry zapach, przypominający jod i jodoform, są kwasami bardzo słabymi, słabszymi od kwasu podchlorawego i podbromawego. Roztwory wodne kwasu pod-

chlorawego dają się destylować, kwasu podjodowego natomiast nie. Sole tego kwasu, zwane podjodynami, są w wodnych roztworach bardzo silnie shydrolizowane. Powstają one przez działanie jodem na roztwory wodorotlenków potasowców:

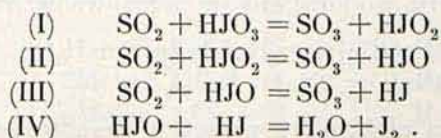


oraz podczas elektrolizy roztworów jodków. Są one, podobnie jak kwas, bardzo nietrwałe. Podobnie jak podchloryny oraz podbrominy, działają one silnie utleniająco. Roztwory podjodynów barwią roztwór skrobi na niebiesko, podobnie jak wolny jod.

Trójtlenek jodu J_2O_3 otrzymuje się działaniem ozonu na jod, jako jasno żółty proszek, bardzo hygroskopijny, dający z wodą kwas jodawy:

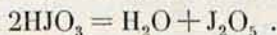


Kwas jodawy HJO_2 nie został dotychczas wyodrębniiony w stanie wolnym, ani też pod postacią soli. Szereg faktów chemicznych wskazuje jednak na przejściowe jego tworzenie się wskutek przyłączania wody do trójtlenku jodu, a także podczas t. zw. reakcji *Landolta*, przebiegającej między kwasem jodowym i dwutlenkiem siarki i wyrażającej się następującymi równaniami:



Czterotlenek jodu J_2O_4 otrzymuje się przez utlenianie jodu kwasem azotowym bardzo stężonym.

Pięciotlenek jodu J_2O_5 otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu jodowego HJO_3 do temperatury 180° :

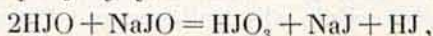


Jest to związek wybitnie egzotermiczny:



mimo to nie otrzymuje się go bezpośrednio przez działanie tlenem na jod. Natomiast ozon utlenia jod na J_2O_4 , J_2O_5 i J_2O_7 . Pięciotlenek jodu jest białym proszkiem, łatworozpuszczalnym w wodzie. Jest to silnie utleniający środek: utlenia gwałtownie amonjak, siarkowodór, dwutlenek siarki, tlenek węgla i inne t. p. związki.

Kwas jodowy HJO_3 otrzymuje się przez działanie kwasem podjodowym na podjodyny:



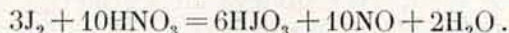
lub jodu na roztwory kwasu chlorowego:



wreszcie przez działanie kwasem siarkowym na jodany na gorąco:



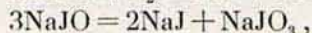
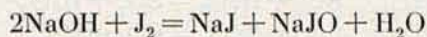
Można również otrzymać kwas jodowy przez utlenianie jodu stężonym kwasem azotowym:



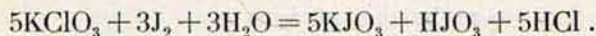
Podczas ochładzania stężonych roztworów wydziela się kryształiczny kwas jodowy, trudnorozpuszczalny w wodzie. Wzór strukturalny tego kwasu jest następujący



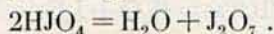
Kwas jodowy jest bardzo silnym kwasem, słabszym nieco od kwasu bromowego oraz bromowodoru. Wywiera on działanie utleniające, słabsze jednak niż kwas chlorowy i bromowy. Jego sole, zwane *jodanami*, otrzymuje się przez działanie jodem na roztwory wodorotlenków potasowców na gorąco:



lub też zapomocą elektrolizy gorących zasadowych roztworów jodku potasu, wreszcie działaniem jodu na roztwory chloranów:



Siedmiotlenek jodu J_2O_7 powstaje przejściowo podczas odwadniania kwasu nadjodowego:



Jest on jednak nietrwały i rozkłada się natychmiast, wydzielając tlen:



Kwas nadjodowy HJO_4 . Sole kwasu nadjodowego występują niekiedy w przyrodzie, np. nadjodan sodu NaJO_4 towarzyszy stale saletrze chilijskiej. Z soli tych, w szczególności zaś z nadjodanu baru $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2$, otrzymuje się wolny kwas nadjodowy HJO_4 przez działanie kwasem siarkowym. Można

go również otrzymać przez elektrolizę 50%-wych roztworów kwasu jodowego. Z roztworów kwas nadjodowy krystalizuje w postaci wodzianu $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jest to substancja bezbarwna, o temperaturze topnienia $t_f = 134^\circ$, łatwo rozpuszczalna w wodzie. Kwas jodowy działa silnie utleniająco na takie substancje, jak np. dwutlenek siarki, siarkowodór, chlorowodór, jodowodór, fosfor i t. p. Jest on kwasem nieco słabszym od kwasu jodowego.

Nadjodany zachowują się odmiennie od nadchloranów, wydzielają bowiem podczas ogrzewania tlen, zamieniając się na jodany. Dlatego też nadjodany są silniejszymi środkami utleniającymi od jodanów. Roztwory nadjodanów wydzielają podczas przechowywania ozon, zamieniając się na jodany. Wynikałoby stąd, że nadjodany są solami kwasu nadtlenowego. Przemawia za tem również fakt, że kwas nadjodowy jest kwasem słabszym od jodowego.

Kwas nadjodowy różni się od nadchlorowego, który występował stale jako jednozasadowy tem, że w solach występuje jako kwas 1, 2, 3, 4 oraz 5-cio zasadowy; w stanie wolnym jest natomiast zawsze jednozasadowy.

Z zasadami kwas nadjodowy tworzy sześć kategorii soli, wyprowadzających się od różnych stopni uwodnienia siedmiotlenku jodu, a mianowicie:

sól: $\text{Me}^1_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$	kwas: $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_8$
$2\text{Me}^1_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$	$\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9$
$3\text{Me}^1_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$	$\text{H}_6\text{J}_2\text{O}_{10}$
$(4\text{Me}^1_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7)$	$(\text{H}_8\text{J}_2\text{O}_{11})$
$5\text{Me}^1_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7$	$\text{H}_{10}\text{J}_2\text{O}_{12}$
$(6\text{Me}^1_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7)$	$(\text{H}_{12}\text{J}_2\text{O}_{13})$

Wszystkie nadjodany są trudnorozpuszczalne w wodzie; 100 gr wody o temperaturze pokojowej rozpuszcza np. następujące ilości nadjodanów potasowców: 0,656 gr KJO_4 , 0,646 gr RbJO_4 , 2,105 gr CsJO_4 . Nadjodany wapniowców i metali ciężkich są jeszcze trudniej rozpuszczalne w wodzie; w gorącej wodzie natomiast rozpuszczalność ich wzrasta, zwłaszcza po dodaniu wolnych kwasów (np. HNO_3 , HJO_4). Wodne roztwory nadjodanów redukują się łatwo zapomocą kwasu siarkawego lub siarkowodoru. Roztwory nadjodanów, zadane dwutlenkiem wodoru, wydzielają tlen, zachowując się pod tym względem podobnie do soli kwasu manganowego HMnO_4 .

ZWIĄZKI JODU Z CHLOROWCAMI.

Znamy następujące związki jodu z chlorowcami:

	JF_5	JCl	JCl_3	JBr
t_f	8°	$27,17^\circ(\alpha), 13,92^\circ(\beta)$	101°	40°
t_w	97°	$97,4^\circ$	(pod c. 16 atm.) —	116°

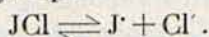
W związkach tych chlorowiec o wyższym ciężarze atomowym odgrywa rolę pierwiastka elektrododatniego. Wzajemne powinowactwo chlorowców jest dosyć słabe, a tem samem ciepło tworzenia się małe.

Jod łączy się z fluorem energicznie już w zwykłej temperaturze, tworząc pięciofluorek JF_5 , będący cieczą bezbarwną, wrzącą w temperaturze 97° i krzepnącą w temperaturze 8° . Pięciotlenek jest związkiem dosyć trwałym, rozkłada się jednak w temperaturze $400\text{--}500^\circ$.

Z chlorem jod reaguje również w temperaturze zwykłej, tworząc naprzód chlorek JCl , a w obecności nadmiaru chloru trójdychlorek jodu JCl_3 . Trójdychlorek jodu w stanie pary rozpada się całkowicie na chlorek jodu i chlor i dlatego nie można oznaczyć jego temperatury topnienia w otwartych naczyniach. Tworzy on kryształy barwy cytrynowo-żółtej aż do pomarańczowej, rozpluwające się na powietrzu.

Chlorek jodu istnieje w dwóch odmianach polimorficznych, posiadających ten sam ciężar cząsteczkowy, lecz różniących się własnościami fizycznymi. Ochładzając raptownie pary chlorku jodu, otrzymuje się α -chlorek jodu w postaci długich igieł rubinowych, topiących się w temperaturze $27,17^\circ$. Krystalizując natomiast stopiony chlorek jodu w temperaturze poniżej 0° , otrzymuje się nietrwały β -chlorek jodu w postaci blaszek brązowo-czerwonych, topiących się w temperaturze $13,92^\circ$ i zamieniających się samorzutnie na α -chlorek jodu. Chlorek jodu stopiony wrze w temperaturze $97,4^\circ$.

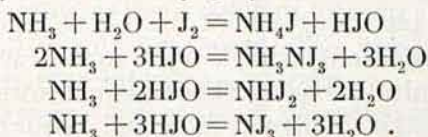
Trójdychlorek oraz chlorek jodu rozpuszczają się w organicznych rozpuszczalnikach, a także w ciekłym amoniaku, dwutlenku siarki i t. p. Roztwory te przewodzą wcale dobrze prąd elektryczny, ponieważ zachodzi w nich dysocjacja rozpuszczonych związków na jony, np.



Innymi słowy związki te zachowują się tak, jak gdyby były solami zasad JOH względnie $\text{J}(\text{OH})_3$.

ZWIĄZKI JODU Z AZOTEM.

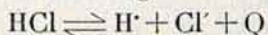
Przez działanie jodem na alkoholowe roztwory amonjaku, bądź przez działanie stężonymi wodnymi roztworami amonjaku na alkoholowe roztwory jodu otrzymuje się czarne osady bezpostaciowe, które są produktami częściowego, względnie całkowitego zastąpienia atomów wodoru w amonjaku atomami jodu, jak to wynika z następujących wzorów chemicznych:



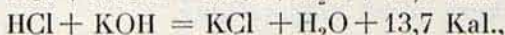
Wszystkie te związki są wysoce nietrwałe, rozkładają się w sposób wybuchowy podczas suszenia na powietrzu, podczas ogrzewania, od uderzenia, a nawet od lekkiego dotknięcia piórką, a także pod działaniem światła magnezowego.

ZESTAWIENIE PORÓWNAWCZE
WŁASNOŚCI ZWIĄZKÓW CHLOROWCOWYCH.

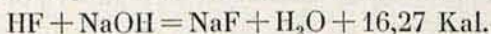
Związki chlorowcowodorowe są w stanie ciekłym niemal tak złemi przewodnikami elektrycznymi, jak woda. W wodnych roztworach ulegają one dysocjacji elektrolitycznej, przyczem najsilniej dysocjuje jodowodór. W miarę wzrostu temperatury stopień dysocjacji maleje, z czego wynika, że rozpad na jony jest w danym wypadku procesem egzotermicznym, np.



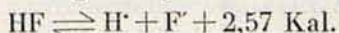
Ciepło zobojętniania chlorowodoru silnymi zasadami wynosi 13,7 Kal.



dla fluorowodoru jest ono natomiast większe, a mianowicie



Tłumaczy się to tem, że podczas zobojętniania zachodzi egzotermiczny proces dalszego rozpadu fluorowodoru na jony



Rozpuszczalność związków chlorowcowodorowych w wodzie jest bardzo znaczna. W temperaturze pokojowej 1 objętość wody rozpuszcza w przybliżeniu 500 objętości gazu. Z wodą tworzą one roztwory, o maksymalnej temperaturze wrzenia

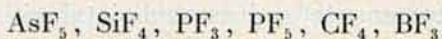
	HF	HCl	HBr	HJ
$t_{w \text{ maks.}}$	111°	110°	126°	126,5°
% HX	43,2	20,24	48	56,7

W bezwodnym stanie (gazowym) związki chlorowcowodorowe są mało czynne, nawet potasowce reagują z nimi trudno. Podobnie zachowują się ich roztwory w benzenie, toluenie i innych rozpuszczalnikach organicznych, gdyż nie reagują ani z metalami, ani też z węglanami. Przyczyną tego zjawiska jest brak dysocjacji elektrolitycznej w tych roztworach. W wodnych roztworach natomiast związki chlorowcowodorowe reagują energicznie ze wszystkimi niemal metalami oprócz szlachetnych. Fluorowódor np. działa na wszystkie metale z wyjątkiem złota i platyny.

Związki chlorowcowodorowe działają jako czynniki redukcyjne tem energiczniej, im większy jest ciężar atomowy chlorowca, najsilniej działa zatem jodowódor. Mieszanina jodowodoru z tlenem spala się ciemno-czerwonym płomieniem. Od chlorowodoru można również odjąć wodór zapomocą środków silnie utleniających, jak np. nadtlenków, kwasów nadtlenowych, kwasu azotowego, podchlorałego i niektórych tlenków metali (np. MnO_2 , PbO_2 , CrO_3).

Chlorki, bromki i jodki są naogół solami bardzo do siebie podobnymi, dają się jednak z łatwością odróżnić zapomocą azotanu srebra. W wodnych roztworach tych soli azotan srebra strąca biały osad chlorku, względnie żółtawy bromek srebra lub też żółty jodek. Z osadów tych, chlorek srebra rozpuszcza się łatwo w amonjaku, bromek srebra znacznie trudniej, jodek srebra nie rozpuszcza się zupełnie, zmienia natomiast barwę na białą, tworząc jodek amonjakalny.

Wszystkie niemal sole chlorowcowe metali (halogenki) są to ciała stałe, najczęściej krystaliczne, natomiast połączenia chlorowców z metaloidami są przeważnie ciekłe lub gazowe; np.



są gazami. Lotność związków chlorowców z metalami wzrasta od fluorków do jodków, związków z metaloidami natomiast w kierunku odwrotnym od jodków do fluorków. Lotność halogenków metali wzrasta wraz z wartościowością danego metalu, to znaczy równolegle do zawartości chlorowca.

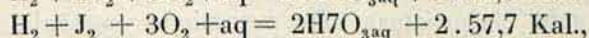
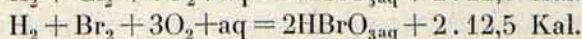
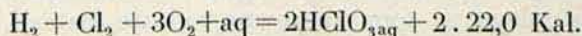
Większość chlorków i bromków jest w wodzie łatworozpuszczalna, z wyjątkiem soli jednowartościowych Ag, Cu, Tl, Hg, Au, dwuwartościowych Pt i Pb (halogenki ołowiane rozpuszczają się jednak dosyć obficie w gorącej wodzie), a także bromku palladu. Wyżej wymienione metale dają również nierozpuszczalne jodki, a trudnorozpuszczalne są nadto BiJ_3 , AuJ_3 , HgJ_2 i PdJ_2 . Najtrudniej rozpuszczalne są fluorki, a zwłaszcza fluorki wapniowców, glinu, cyrkonu, ołowiu i miedzi. Fluorki Cr^{++} , Hg^{++} i Mn^{++} są trudnorozpuszczalne, natomiast fluorki AgF, HgF i TlF są bardzo łatworozpuszczalne.

Wodne roztwory halogenków potasowców i wapniowców reagują obojętnie (z wyjątkiem fluorków, których roztwory posiadają odczyn zasadowy), natomiast większość halogenków metali ciężkich wykazuje z powodu hydrolizy reakcję kwaśną.

W wodnych roztworach halogenki są prawie całkowicie zdysocjowane na jony. Ciekawy wyjątek pod tym względem stanowią sole dwuwartościowej rtęci oraz sole kadmu, zwłaszcza CdJ_2 . Jony chlorowców są bezbarwne, dlatego też halogenki metali są wtedy tylko zabarwione, gdy barwę wywołuje metal. Istnieją jednak pewne wyjątki od tej zasady. Należą do nich przede wszystkim trudnorozpuszczalne jodki, a mianowicie AgJ i CuJ o słabym żółtym zabarwieniu, TlJ i PbJ_2 intensywno-żółtym, HgJ i AuJ_3 żółto-zielonem, BiJ_3 i PdJ_2 ciemno-brązowem, SnJ_2 żółto-czerwonym i HgJ_2 czerwonym.

Kwasy podchlorawy, podbromawy i podjodawy są w stanie bezwodnym nieznane, gdyż rozkładają się. Najtrwalszy jest kwas podchlorawy, najmniej trwałe podjodawy. Wszystkie te kwasy są bardzo słabe, a kwas podjodawy posiada nawet charakter amfoteryczny. Ulega on w mniejszym stopniu dysocjacji na jony $\text{H}^+ + \text{OJ}^-$ aniżeli na $\text{OH}^- + \text{J}^+$. Sole tych kwasów ulegają w znacznym stopniu hydrolizie, tem też tłumaczy się niemożność otrzymania podchlorynów metali ciężkich, otrzymuje się bowiem trudnorozpuszczalne wodorotlenki tych metali.

Ciepła powstawania kwasów chlorowego, bromowego i jodowego nie maleją prawidłowo ze wzrostem ciężaru atomowego chlorowca:



ponieważ kwas jodowy ulega polimeryzacji, dlatego też do ciepła

jego tworzenia się dochodzi jeszcze ciepło polimeryzacji. Dowodem polimeryzacji kwasu jodowego jest również między innymi istnienie kwaśnych jodanów typu $\text{Me}^1\text{H}(\text{JO}_3)_2$, $\text{Me}^1\text{H}_2(\text{JO}_3)_3$ i t. p.

6. SZYBKOŚĆ REAKCYJ CHEMICZNYCH.

Omawiając chlorowce i ich związki, zapoznaliśmy się z całym szeregiem reakcyj utleniania i odtleniania, które zachodzą między cząsteczkami, nie zaś między jonami i z tego względu wymagają dłuższych lub krótszych okresów czasu.

Wobec tego należy rozpatrzyć bliżej czynniki, warunkujące szybkość przebiegu procesów chemicznych w czasie.

POJĘCIE SZYBKOŚCI.

Pierwsze obserwacje doświadczalne oraz rozważania teoretyczne, dotyczące przebiegu procesów chemicznych w czasie, sięgają końca XVIII stulecia. Karol Wenzel, chemik saskiej fabryki porcelany w Meissen (Miśni) w r. 1777, a niezależnie od niego słynny chemik francuski Claude Berthollet w r. 1799, pierwsi zwrócili uwagę na przebieg działań chemicznych w czasie. W znanym swem dziele *»Essai de la Statique Chimique«*, Paris 1803, Berthollet doszedł do wniosku, że procesy chemiczne przebiegają naogół tem szybciej, im większe jest wzajemne powinowactwo substancyj reagujących. Stwierdził on zarazem, że w trakcie samego przebiegu działań chemicznych wytwarzają się czynniki, hamujące te działania i to w stopniu tem większym, im bardziej proces zbliża się do końca. Ani Wenzel, ani też Berthollet nie wyszli wszakże poza te twierdzenia ogólnikowe.

Pojęcie »szybkości reakcyj chemicznych« wprowadził do nauki dopiero w połowie ubiegłego stulecia (w r. 1850) mało znany fizyk niemiecki Ludwik Wilhelmy, który przyjął za punkt wyjścia w swych rozumowaniach Bertholletowskie prawo działania mas.

Do pojęcia szybkości reakcyj chemicznych dochodzimy drogą następującego rozumowania. Istota wszelkich przemian chemicznych polega na tem, że pewne rodzaje materji zamieniają się w inne, wykazujące odmienne zespoły własności charakterystycznych. Najprostsza taką przemianę wyrażaliśmy symbolicznie równaniem:

