

nowy pierwiastku równa się 16 czy też 32, że prawo Dulonga i Petita dają zupełnie ścisłą odpowiedź. Odchylenia od tego prawa tłumaczymy tym, że ciepło właściwe ciał zależy od temperatury; w temperaturach wyższych jest większe, w niższych mniejsze. Dla pierwiastków, które w zwykłej temp. dają wartości mniejsze od 6,4, ciepło atomowe w miarę wzrostu temperatury zbliża się do liczby normalnej. Okazało się również, że w temperaturach bardzo niskich odstępstwa od 6,4 stają się coraz liczniejsze.

### C h l o r ,      Cl.

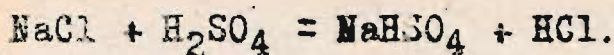
Pierwiastki fluor, chlor, brom i jod należą do grupy pierwiastków, która od drugiego z nich nosi nazwę chlorowców. Chlorowce w stanie wolnym w przyrodzie nie występują, gdyż odznaczają się bardzo wielką czynnością t.j. bardzo łatwo wchodzi w związki z innemi pierwiastkami. Istnieją w przyrodzie w licznych związkach, występujących pod postacią minerałów. Fluoryt -  $\text{CaF}_2$  fluorek wapniowy, sól kuchenna -  $\text{NaCl}$  chlorek sodowy, Sylwin -  $\text{KCl}$  chlorek potasowy, karnalit -  $\text{MgCl}_2$   $\text{KCl}$  chlorek magnezowo-potasowy. Zaczynamy

naukę chlorowców nie od fluoru, lecz od chloru, gdyż jego związki są nam najlepiej znane, najdośćniejszych, no i własności chloru są najbardziej charakterystyczne dla całej grupy chlorowców.

Znak chemiczny chloru - Cl, ciężar atomowy 35,46. W przyrodzie, jak już wspominaliśmy, nie spotykamy chloru w stanie wolnym, a jedynie, i to nieswycie częste, w postaci związanej. Najpospolitszym związkiem chloru, występującym w przyrodzie, jest sól kuchenna, połączenie chloru z sodem - NaCl czyli chlerek sodowy, z którego otrzymujemy nie tylko wolny chlor, lecz i większość jego soli.

Do kolby nasypujemy niewielką ilość chlorku sodowego i zamykamy ją korkiem z dwoma otworami, przez jeden z których przeprowadzamy wkraplacz /lejek odpowiednie zmieniony/, a przez drugi rurkę zgiętą pod kątem prostym. Gdy za pomocą wkraplacza wlejemy do kolby kwas siarkowy, to zobaczymy, że w kolbie tworzy się coś bezbarwnego, a u wylotu rurki pojawi się biały dym, który powstaje w większej ilości, gdy dmuchniemy. Tworzy się więc w kolbie gaz bezbarwny, dymiący na powietrzu; przebieg reakcji będzie następujący:





Otrzymujemy sól, siarczan sodowy i gaz zwany chlorowodorem, połączenie chloru z wodorem. Jeżeli tę samą reakcję prowadzić będziemy wobec ogrzewania, to w rezultacie obok chlorowodoru otrzymamy również i sól, jednak odmienną od poprzedniej:



Widzimy więc, że zależnie od temperatury raz otrzymujemy sól o wzorze  $\text{NaHSO}_4$ , drugi raz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Gdy przypomnimy sobie co nazywaliśmy solą wogóle i gdy otrzymane tutaj sole porównamy z kw. siarkowym -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , to będziemy mogli powiedzieć:  $\text{NaHSO}_4$  otrzymaliśmy z kwasu siarkowego przez zastąpienie w nim jednego wodoru na metal, zaś  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otrzymaliśmy z kwasu przez zastąpienie obu t.j. wszystkich wodorów metalem. Pierwszą sól nazywamy kwaśną - kwaśnym siarczanem sodowym, druga obojętną - wprost siarczanem sodowym. Na podstawie powyższego możemy dać ścisłe określenie soli kwaśnych i obojętnych. Solą kwaśną nazywamy sól, która powstała z kwasu przez zastąpienie na metal nie wszystkich jego wodorów, dających się wymienić. Sól obojętna powstaje przy wymienieniu na metal wszystkich wodorów kwasu, dających się wymienić.

Zastanówmy się, czy wszystkie kwasy mogą dawać sole kwaśne. Po rozejrzeniu się w kwasach przekonamy się, że takie kwasy jak azotowy  $\text{HNO}_3$ , solny  $\text{HCl}$  i t.p. nie dają soli kwaśnych, z tej prostej przyczyny, iż w ich skład wchodzi tylko jeden wodor, przy zastąpieniu którego na metal otrzymujemy sól obojętną. Druga kategoria kwasów, jak siarkowy, fosforowy  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i t.d. dawać mogą sole kwaśne i obojętne. Weźmy dla przykładu kw. fosforowy - z niego możemy otrzymać sól  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , w której mamy jeszcze dwa wodory zdolne do wymiany na metal - a więc sól kwaśną, dalej otrzymać możemy  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  - również sól kwaśną o jednym wodorze zdolnym do wymiany, wreszcie ten kwas daje jeszcze  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  - sól obojętną, która powstała z kwasu przez wymianę na metal wszystkich jego trzech wodorów. Kwas solny daje tylko sole obojętne. Kwas siarkowy sól kwaśną i sól obojętną, kwas fosforowy - dwie sole kwaśne i jedną obojętną. Kwas, który może dawać tylko sole obojętne nazywamy jednozasadowym, kwasy dające sole obojętne i kwaśne - wielozasadowymi. Wielozasadowe kwasy zależnie od tego czy mają 2, 3 i więcej wodorów zdolnych do zamiany dzielimy na dwu- i



dowe -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , trójjasadowe -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i t.d. Wśród kwasów istnieją i takie, których zasadowość na pierwszy rzut oka zaliczyć można do kategorii wyższej niż wypada istocie, np. kwas fosforawy  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . W cząsteczce tego kwasu mamy 3 wodory - więc zdawałoby się mogło, że jest to kwas trójjasadowy. Tak jednak nie jest, gdyż w nim tylko 2 wodory dają się wymienić na metal, trzeci wodór wymienianie nie ulega - musi być w cząsteczce inaczej związany niż zwykłe kwasowe wodory. Z powyższego przykładu wynika, że zasadowości kwasu daje tu nie ogólna ilość wodorów, znajdujących się w jego cząsteczce, lecz tylko ta ilość, która zdolna jest do wymiany na metal.

Wróćmy teraz do naszego ostatniego doświadczenia. Widzieliśmy, że działając na sól kuchenną kwasem siarkowym otrzymaliśmy materiał gazowy, bezbarwny, o duszącym zapachu, na powietrzu dający dymy. Gaz ten jest to połączenie chloru z wodorem  $\text{HCl}$  - zwane chlorowodorem. Ciężar właściwy chlorowodoru 1,2696, 1 litr  $\text{HCl}$  w  $0^\circ$  i 760 mm. waży 1,6533 gr.,  $t^\circ$  krytyczna  $51^\circ$ , ciśnienie kryt. 81,5 atm.,  $t^\circ$  wrzenia -  $83^\circ$ ,  $t^\circ$  topnienia -  $-111,5^\circ$ , 1 objęt.  $\text{H}_2\text{O}$  rozp. 517 obj.  $\text{HCl}$ . Chlorowodór, jak

widzimy, odznacza się niezwykle dużą rozpuszczalnością w wodzie. Przekonać się doświadczalnie o tej jego własności możemy w sposób następujący. Dużą kilku litrową, kolbę napełniamy chlorem, zamykamy ją korkiem, w której osadziliśmy uprzednio rurkę z kranem i obróciwszy kolbę dnem do góry ustawiamy ją nad naczyniem z wodą w ten sposób, by rurka z kranem częściowo się w wodzie zanurzała. Po odkręceniu kranu woda wdzierą się bardzo gwałtownie do wnętrza kolby, stopniowo ją wypełniając. Trzymamy to w ten sposób przez odkręcenie kranu oddzielającego wodę od chloru, te dwa ciała zetknęły się bezpośrednio a ponieważ woda bardzo łatwo rozpuszcza w sobie chlor w dużych ilościach, więc ilość chloru w kolbie szybko poczęła się zmniejszać, na jego zaś miejsce atmosferyczne ciśnienie wślaczało wodę. Gdy w tym doświadczeniu wodę w naczyniu zabarwimy lakmusem na niebiesko, to zobaczymy, że woda przechodząc z naczynia do kolby zmienia niebieską barwę na różową. Zmiana barwy w tym wypadku mogła nastąpić tylko pod wpływem chlorowodoru rozpuszczonego w wodzie, a jak już wiemy związki w



ten sposób zmieniające barwę lakmusu należą do kategorii kwasów - więc i roztwór chlorowodoru w wodzie należeć musi do kwasów. Roztwór ten zwany kwasem solnym należy do rzędu kwasów najsilniejszych. Tutaj możemy wytłomaczyć, dlaczego to chlorowód - dymy na powietrzu: w atmosferze znajduje się zawsze pewna ilość pary wodnej; otóż chlorowód pochłania chciwie parę wodną i tworzy z nią mgłę.

Własności chemiczne chlorowodoru całkiem suchego są zupełnie różne od rozpuszczonego. Suchy chlorowód nie działa na metale i nie zmienia barwy lakmusu. W praktyce mamy do czynienia prawie że zawsze tylko z roztworem tego gazu. Nasycony wodny roztwór chlorowodoru w temp.  $15^{\circ}$  posiada na wagę 42,9 %  $\text{HCl}$ , gęstość tego roztworu 1,21. Handlowy stężony /mocny/ kw. solny posiada na wagę 38 %  $\text{HCl}$  - gęstość jego 1,19.

Jest to najsilniejszy kwas, jaki znamy w roztworze wodnym. Kwas solny  $[\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}]$  różni się od kwasów do tej pory przez nas wymienionych tym, że składa się li tylko z wodoru i chloru, niema tlenu jak kwas siarkowy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fosforowy  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , azotowy  $\text{HNO}_3$ . Kwas solny i inne również nie posiadające tlenu nazywamy beztlenowymi, kwas siar

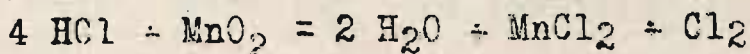
kowy, azotowy i inne tlenowymi. Z tego co wiemy o kwasach widocznem jest już dla nas, że istotną składową częścią kwasów jest nie tlen, lecz wodór, że kwasowość zależy właśnie od wodoru, to też nazwa oxygjenium /kwasoród/ dla tlenu jest zgoła niesłuszna. Po polsku tlen nazywano z początku również kwasorodem. Nazwę tlen wprowadził dopiero Jan Oczapowski, uczeń Jędrzeja Śniadeckiego.

Zastosowanie kw. solnego czy to w praktyce laboratoryjnej czy w przemyśle, jest nadzwyczaj różnorodne. Kwas solny z żelazem lub cynkiem daje wodór, z dwutlenkiem baru - wodę utlenioną służy do otrzymywania siarkowodoru / $H_2S$ / dwutlenku węgla  $CO_2$ ; używa go się przy fabrykacji żelatyny: nierozpuszczalne w  $H_2O$  sole mineralne obecne w substancjach organicznych, służących do wyrobu żelatyny, przechodzą pod wpływem kw. solnego w związki rozpuszczalne, łatwo dające się usunąć; przed spawaniem oczyszczamy metale kwasem solnym, który przeprowadza tlenki metali w rozpuszczalne chlorki; kw. solny stosowany bywa do rozpoznawania jakości tkanin, gdyż włókna zwierzęce zachowują się opornie na jego działanie, a roślinne rozpuszczają się w nim.



Z soli kuchennej otrzymaliśmy chlorowodór, obecnie od tego gazu musimy przejść do wolnego chloru, czyli zadanie nasze będzie polegało na odciągnięciu od  $\text{HCl}$  wodoru. Z pośród sposobów, które doprowadzą do rozwiązania tego zadania, wybierzemy najtańsze i najprostsze.

Odciąganie od  $\text{HCl}$  wodoru uskuteczniamy za pomocą ciał utleniających, czyli oddających swój tlen, który z kolei łączy się z wodorem  $\text{HCl}$  i daje wodę, wyzwalaając wolny  $\text{Cl}$ . Jeżeli tak, to зда́вайсь się mogło, że sam wolny tlen powinien również w tym kierunku oddziaływać na chlorowodór, tymbardziej, że doświadczalnie stwierdziliśmy, z jaką szybkością i gwałtownością tlen łączy się z wodorem. Jednak mieszanina tlenu i chlorowodoru nie reaguje, wolny tlen nie jest w stanie oderwać wodoru od  $\text{HCl}$ . Tłumaczymy to tym, że pod wodoru do łączenia się z chlorem jest większy niż do łączenia się z tlenem. Chlor otrzymać możemy ogrzewając mieszaninę powietrza i chlorowodoru w obecności siarczanu miedziowego, jako katalizatora. W laboratorium najczęściej otrzymujemy chlor, przepuszczając chlorowodór przez ogrzany braunsztyn  $\text{MnO}_2$ :



W tym równaniu dla tego bierzemy cztery cząsteczki chlorowodoru na 1 cząst.  $\text{MnO}_2$ , by wyzyskać całkowicie te dwa atomy tlenu, które oddać może dwutlenek manganu /2 atomy tlenu utleniają na wodę 4 atomy wodoru/.

Elektrolitycznie otrzymujemy chlor z  $\text{NaCl}$  lub z  $\text{HCl}$ , przyczem  $\text{Cl}$  zbierać się będzie na anodzie.

Własności fizyczne chloru. Chlor jest gazem silnie trującym o barwie żółto-zielonej i o duszącej woni. Jego ciężar właściwy równa się 2,45 /powietrze = 1/. Litr chloru w  $0^\circ$  i pod ciśnieniem 760 mm. waży 3,208 gr., temp. kryt. +  $146^\circ$ , temp. wrzenia -  $34^\circ$ , temp. krzepnięcia -  $102^\circ$ , 1 obj.  $\text{H}_2\text{O}$  rozpuszcza 4.6 obj.  $\text{Cl}$ .

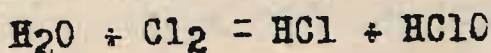
Chlor gazowy rozpuszcza się w wodzie dość dobrze, nie możemy więc chloru zbierać ponad wodą, a tylko ponad stężonym roztworem soli kuchennej, w którym jest on słabo rozpuszczalny. Chcąc naczynia wypełnić chlorem, wprowadzamy go na dno; wskutek swej ciężkości zbiera się na dole i stopniowo wypycha leżące nad nim warstwy powietrza. Zanim gazowego  $\text{Cl}$  używamy przechodzi



wody chlorowej t.j. roztworu chloru w wodzie. Gdybyśmy nasycony wodny roztwór chloru oziębili do temp.  $0^{\circ}$ , to na dnie naczynia poczęłyby się tworzyć kryształki wodnika chloru wzoru  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Związek ten już w temp. powyżej  $9^{\circ}$  rozpada się szybko na  $\text{Cl}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ .

Własności chemiczne chloru. Chlor jest ciałem niezwykle uzdolnionym do reagowania. Łączy się bezpośrednio z wieloma pierwiastkami: z antymonem sproszkowanym łączy się wśród objawów żarzenia, sól  $\text{+ Cl}$  tworzy białe ciało chlorku sodowego. Zmieszany z równą objętością wodoru i wystawiony na silne światło słoneczne, wiąże się z wodorem wybuchowo na chlorowódór; w świetle rozproszonym reakcja odbywa się zwolna, a w ciemności zachodzi tak powolnie, iż nie daje się wcale zauważyć. Chlor łączy się może nie tylko z wodorem wolnym, może nawet go odbierać innym związkom. Jeżeli np. wrzucimy do cylindra z chlorem skrawek bibuły, zsilżony terpentyną,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  następuje energiczna reakcja wśród objawów płomienia i wydzielania się masy czarnego dymu. Wódór terpentyny łączy się z chlorem na chlorowódór, jednocześnie zaś uwalnia się węgiel, tworząc obfity dym /sad/. Zmieszany

świeczka, wsunięta do atmosfery chloru nie gaśnie, pali się nadal, co dowodzi łączenia się chloru z wodorem ciała, z którego zrobiona jest świeczka. Jeżeli chlor zdolny jest do łączenia się z wodorem związanym, to czyż on w stanie będzie odebrać wodór z tak trwałego związku jakim jest woda. Do retorty nalewamy roztworu chloru w wodzie, t.zw. wody chlorowej o jasno żółto-zielonym zabarwieniu i wystawiamy ją na działanie światła słonecznego. W retorcie poczynają się zbierać srebrzyste pecherzyki jakiegoś gazu, roztwór zaś powoli traci swą barwę, aż w końcu całkowicie się odbarwia. Gdy ostrożnie przechylimy retortę, by wspomniany gaz mógł z niej wyjść, to za pomocą tłącego kucyka przekonamy się, że gazem tym jest tlen. Z tego doświadczenia widać, że skutkiem oddziaływania chloru na wodę w świetle słonecznym następuje rozpad wody i wyzwala się wolny tlen. Reakcja przebiega w tym wypadku w dwu fazach:



Rezultatem pierwszej fazy reakcji prócz HCl jest kw. podchlorawy, który jest związkiem bardzo nietrwałym, ulegającym rozpadowi na



tlen i cząsteczkę  $\text{HCl}$ ; rozkład kw. podchlorawego jest drugą fazą reakcji, kw. podchlorawy, jako związek łatwo oddający swój tlen, jest środkiem utleniającym, a ponieważ kwas ten otrzymaliśmy z wody chlorowej, więc słusznym będzie, gdy i wodzie chlorowej przypiszemy własności utleniające. Środkiem utleniającym jest nie tylko woda chlorowa, jest nim również wilgotny chlor. O tej własności wody chlorowej czy też wilgotnego chloru przekonać się możemy zapomocą następujących doświadczeń. Do roztworu indyga wlewamy nieco wody chlorowej, pod wpływem której roztwór zmienia swą granatową barwę na żółtawą. Zmiana barwy następuje tu, jak już wspominaliśmy, przy omawianiu własności utleniających ozonu, skutkiem utlenienia indyga, skutkiem pobrania przez indygo tlenu wytwarzanego przez wodę chlorową; barwny kwiatek wrzucony do cylindra z wilgotnym chlorem odbarwia się dość szybko; roztwór atramentu pod wpływem wody chlorowej traci swą barwę; kawałek barwnej materji wrzucony do wody chlorowej również się odbarwia. Wilgotny chlor jest silniejszym środkiem utleniającym od wody chlorowej.

Mieszanina wodoru i chloru, wystawiona na działanie światła rozproszonego, jak również w

ca chlorowa w ciemności - pozostają bez zmiany, nie reagują lub też reagują ze sobą tak powoli, że niema to żadnego praktycznego znaczenia; gdy zaś te ciała wystawimy na działanie światła słonecznego, to szybkość reagowania ze sobą tych ciał jest względnie znaczna. Widzimy z powyższego, że i energia świetlna wpływa na sposób wzajemnego oddziaływania na siebie ciał, że energia świetlna przyśpiesza przebieg pewnych reakcji, że jest ona nawet nieodzownym warunkiem reakcji. Tego rodzaju reakcje nazywamy fotochemicznymi. Zjawiska zachodzące w płycie fotograficznej, wystawionej na działanie promieni świetlnych - są właśnie temi reakcjami fotochemicznymi. O ile przemysł klisz fotograficznych stara się o związki, ulegające dzoikaniu światła słonecznego w możliwie największym stopniu, o tyle dążeniem przemysłu barwikowego, jest uzyskanie takich barw<sup>m</sup>ików /zwanych po<sup>m</sup>spolicie farbami/, któreby zupełnie nie ulegały reakcjom fotochemicznym, t.j. któreby całkowicie były odporne na działanie światła słonecznego.

10