

do czynienia przy badaniu własności utleniających ozonu i wody utlenionej.

Fluor, F.

W przyrodzie występuje przeważnie w związku z wapniem. jako minerał fluapat, CaF_2 /fluorek wapniowy/. znajduje się również w niektórych rzadkich minerałach, jak np. kamień grenlandzki - Na_3AlF_6 /fluorek sodowo-glinowy/. Głównie z tych ciał otrzymujemy związki fluorowe ewentualnie wolny fluor. Pierwiastek ten po raz pierwszy otrzymał Moissan w r. 1886, gdy fluorowodór otrzymany był przez Scheele'go już w r. 1771. Największą przeszkodą w otrzymywaniu wolnego fluoru jest jego silna dążność do łączenia się prawie ze wszystkimi pierwiastkami, już w temperaturze zwykłej, tak że próby otrzymywania fluoru przez bardzo długi czas spalały na niczem. Zwykły sposób otrzymywania fluorowodoru związku fluoru z wodorem jest analogiczny do otrzymywania chlorowodoru na fluorok wapniowy działamy kw. siarkowym.



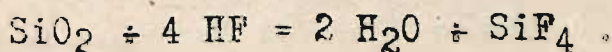
Do parownicy porcelanowej wypujemy drobno przeszkowany fluspat - CaF_2 , dodajemy rozcień-
zonego kw. siarkowego i lekko ogrzewamy; z pa-
rownicy zacznie się po chwili wydzielać gaz o
duszącym zapachu, dymiący na powietrzu, tak jak
chlоро-, bromo- i jodowodór.

Własności fizyczne fluorowodoru. W tempera-
turze zwykłej jest cieczą bezbarwną, wrzącą w
 $19,5^\circ$. Ciężar właściwy w 15° 0,9879, temp.
krzepnięcia - $102,5^\circ$. Ma niezwykle duszącą woń;
para jego działa trująco. W wodzie rozpuszcza
się nadzwyczaj obficie.

Własności chemiczne HJ. F Wodny roztwór jodo-
wodoru gorzej przewodzi prąd elektryczny niż
wodne roztwory HCl, HBr czy HI, co jest wyni-
kiem, jak się później przekonamy tego, że fluo-
rowodór w wodnym roztworze jest znacznie słab-
szym kwasem od kwasów beztlenowych pozostałych
chlorowców. Z metalami wydziela wodór i tworzy
fluorki; w zetknięciu ze szkłem zgryza je.

Przechowywujemy fluorowodór w naczyniach kauczu-
kowych lub też z masy parafinowo-woskowej,
eventualnie w naczyniach szklanych, wylanych
parafiną. Zdolność fluorowodoru zgryzania
s i , wszelkiew w wielu wypadkach kłopotli-

wa, ma dla techniki duże znaczenie i wykorzystujemy je w szerokim zakresie do trawień na szkle. Zwykle szkło jest mieszaniną krzemianów wapnia i sodu. Otóż dwutlenek krzemu SiO_2 , który jest istotną częścią krzemianów, pod wpływem fluorowodoru daje wodę i fluorek krzemu - ciało gazowe:



Krzem szkła pod postacią gazowego SiF_4 opuszcza swe środowisko - stąd powstaje to nadgryzienie. fluorki krzemu ✓

Trawienie na szkle uskutecznia się w sposób dwojaki: albo roztworem fluorowodoru, albo też gazowym HF. W pierwszym razie powierzchnia rysy jest gładka, błyszcząca i przezroczysta; w drugim matowa. Przeznaczony do trawienia przedmiot szklany, pokrywamy warstwą ochronną, np. woskiem; w warstwie tej wyłabiamy rylcem żądany rysunek, poczem albo zanurzamy przedmiot na pewien czas do roztworu fluorowodoru, albo też poddajemy działaniu gazowego HF. Po ukończeniu trawienia usuwamy warstwą ochronną zapo-
moą terpentyny lub alkoholu.

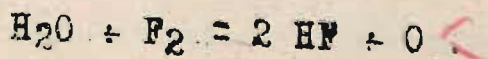
Zdolność fluorowodoru do reagowania ze

szkłem sużytkowujemy również przy analizie gle-
by, w której jak wiemy znajdują się znaczne
ilości SiO_2 . Gdy prowadzimy analizę bez użycia
 HF to otrzymujemy krzemionkę pod postacią ga-
laretowatej masy, bardzo trudnej do wydziele-
nia. Gleba wielokrotnie traktowana roztworem
fluorowodoru traci całą ilość krzemionki, prze-
prowadzonej w gazowy fluorek krzemu. Wolny
fluor otrzymany został po raz pierwszy przez
Moissana w r. 1886. Moissan poddał elektrolizie
osłabiany poniżej -20° roztwór fluorku pota-
su w fluorowodorce i otrzymał na anodzie gaz,
który okazał się fluorem. Elektroliza prowa-
dzona była w naczyniach miedzianych; fluorowo-
dor dawał z miedzią fluorek miedziowy, który
cienką, ale zbitą warstewką pokrywał całe wnę-
trze aparatu, nie przepuszczając HF do głę-
szych warstw miedzi.

Własności fizyczne F. Fluor jest gazem bar-
wy zielonożółtej, jaśniejszej niż chlor; woń
ma duszącą. Jego ciężar właściwy w 0° i 760 mm.
równa się 1,31, 1 litr waży 1,697 gr., temp.
wrzenia ciekłego fluoru = -187° , temp. topnie-
nia = -223 .

Własności chemiczne fluora. Ze wszystkich

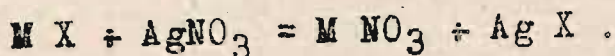
pierwiastków fluor odznacza się bardzo silną dążnością połączeń z innymi pierwiastkami. Z wodorem łączy się wybuchowo, nawet w ciemności; w niewielkim tylko stopniu zmniejsza się gwałtowność tych wybuchów przy oziębianiu dochodzącym do dziesiątków stopni poniżej zera. Fluor z sódem, potasem reaguje momentalnie wśród objawów światła. Wodę rozkłada F w temperaturze zwykłej: wydziela się fluorowodór oraz silnie ozonizowany tlen:



Dla tej też przyczyny wody fluorowej przygotować nie można; każde zetknięcie się fluoru z wodą prowadzi do jej rozkładu. Jakkolwiek fluor reaguje z wieloma pierwiastkami gwałtownie i momentalnie, z tlenem nie wchodzi zupełnie w związek lub też daje tak nietrwałe połączenia, że przy dzisiejszym stanie rzeczy nie szelni jesteśmy ich uchwycić. Drobnutko sproszkowany węgiel zapala się w fluorze, tworząc czterofluorek węgla CF_4 .

Wykrywanie Cl, Br i J. Chlor, brom i jod ewentualnie chlorki, bromki i jodki wykrywamy za pomocą azotanu srebrowego, który jest odczynnikiem

na te jony. Możemy napisać następujące równanie, które odpowiadać będzie biegowi reakcji wykrywania jonów chlorowców /prócz fluoru/:



M - oznacza jakikolwiek metal, x - Cl, Br lub J.

W rezultacie otrzymujemy odpowiedni azotan: MNO_3 i chlorek, bromek czy jodek srebrowy.

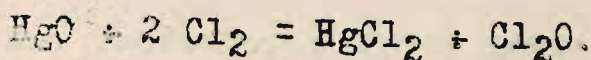
Do trzech naczyń szklanych, w które uprzednio wlaaliśmy do jednego roztworu chlorku, do drugiego roztworu bromku, do trzeciego jodku, dodajemy roztworu azotanu srebra. W pierwszym naczyniu tworzy się biały serowaty osad $AgCl$, w drugim osad serowaty białeżółtawy $AgBr$, w trzecim osad serowaty barwy żółtej AgJ . Te sole są w wodzie nierozpuszczalne.

ZWIĄZKI TLENOWE CHLOROWCÓW.

Chlorowce z wyjątkiem fluoru łączą się z tlenem na szereg związków; większość z nich przyłącza wodę i przechodzi w związki tlenowodorowe. Poznamy przedewszystkiem połączenia tlenowe chloru.

Jednotlenek chloru, Cl_2O .

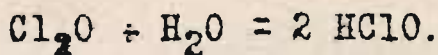
Najprostsze połączenie chloru z tlenem otrzymamy, przepuszczając suchy chlor ponad tlenkiem rtęciowym, ogrzanym do temperatury 50° :



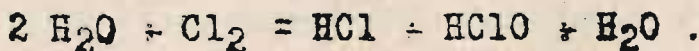
HgCl_2 chlorek rtęciowy, pospolicie zwany sublimatem; Cl_2O jednotlenek chloru. Jednotlenek chloru jest trującym gazem o żółtebrunatnym zabarwieniu; można go skraplać i zestalać, jest ciałem wielce niebezpiecznym, gdyż już od lek- kich wstrząśnień mechanicznych wybucha gwałtownie, rozkładając się na tlen i chlor. Wybuch jednotlenku chloru może nastąpić również pod wpływem organicznych zanieczyszczeń naczyń, w których go otrzymujemy. Praktycznego znaczenia ten tlenek niema żadnego.

Kwas podchlorowy, HClO .

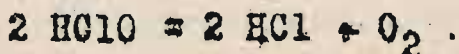
Mówiliśmy już, że tlenki niemetalu rozpuszczając się w wodzie łączą się z nią i dają wodrotlenki o charakterze kwaśnym czyli kwasy. Jednotlenek chloru rozpuszcza się również w wodzie i daje kwas zwany podchlorawym.



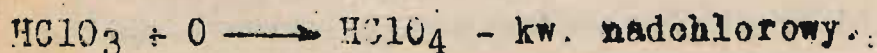
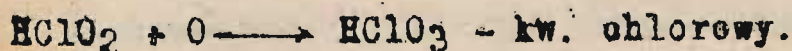
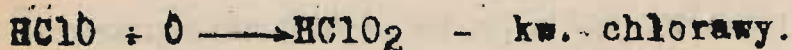
Z kwasem tym spotkaliśmy się już przy omawianiu własności utleniających wody chlorowej:



Związek ten znany jedynie w postaci roztworu i to niezbyt stężonego, gdyż przy zagęszczaniu rozpada się na tlen i HCl:



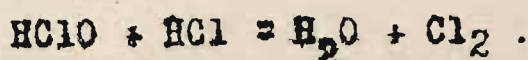
Kwas podochlorawy rozkłada się wyzwala tlen, a więc jest środkiem utleniającym, a co ciekawe, utleniać może własne cząsteczki na kwasy o większej ilości tlenu. Nie wszystkie cząsteczki kw. podochlorowego rozkładają się w jednym momencie, czyli gdy w danym momencie pewna ilość cząsteczek HClO ulega rozkładowi, to inne sąsiednie w tym samym czasie zachowują swą pierwotną postać tak długo, dopóki tlen cząsteczek rozłożonych nie utleni je.



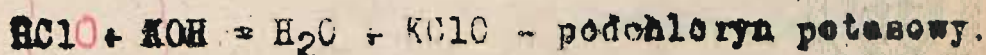
Mamy tu zjawisko tworzenia się nie tylko jed-

nego kwasu, lecz wszystkich typowych kwasów chłorowych.

Prócz rozkładu kw. podchloraowego na HCl i tlen, znany jeszcze rozkład tego kwasu w kierunku innym a następujący pod działaniem drugich kwasów, nawet bardzo słabych, jak np. octowy, węglowy i t.p.



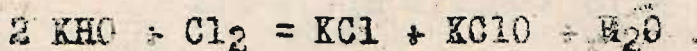
HClO jako kwas powinien mieć zdolność zubożniania zasad, dawania z niemi soli. Rzeczywiście kw. podchloraowy reaguje z zasadami tak, jak wszystkie inne kwasy, tworząc sole zw. podchlorynami.



Kwas podchloraowy nie jest jedynym związkiem, z którego możemy przejść do podchlorynów. Aby wyjaśnić, z jakich jeszcze związków możemy otrzymać podchloryny, wypiszemy wodorotlenek potasowy i wodę w sposób następujący - KHO , HHO . Z porównania tych dwu wzorów możemy powiedzieć, że wodorotlenek potasowy jest to woda, w której jeden atom wodoru zastąpiony został atomem potasu, a ponieważ woda plus chlor daje między innemi kwas podchloraowy, więc i wodorotlenek potasowy /jako częściowo zmieniona woda/ powinien wobec chloru zachować się

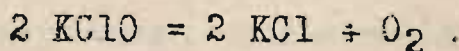
analogicznie i powinien dać kw. podchlorawy, w którym wodór będzie zastąpiony potasem.

Faktycznie, przebieg reakcji przy działaniu chloru na wodę i chloru na wodorotlenek jest jeden i ten sam:



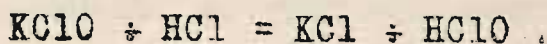
Podchloryny więc otrzymujemy zapomocą przepuszczenia chloru przez roztwory KOH, NaOH lub mleka wapiennego /wodorotlenek wapniowy - Ca(OH)_2 - rozbełtany w wodzie/ przy jednoczesnym ochładzaniu.

Podchloryny są to ciała niestale, które co do sweich własności chemicznych odpowiadają najzupełniej własnościom kwasu podchlorawego. Roztwór podchlorynu np. potasu ogrzewany rozkłada się z wydzieleniem tlenu:



A więc podchloryny są również środkami utleniającymi i zachowują się tak, jak woda utleniona - H_2O_2 , i ozon - O_3 : utleniają indygo, co widać ze zmiany granatowej barwy

roztworu tego barwnika na żółtą. Pod wpływem kwasów podchloryny rozkładają się z wydzielaniem chloru, przyczem reakcja przebiega w dwu fazach:



Kwas podchloraowy, powstający w pierwszej fazie rozpada się pod działaniem drugiej cząsteczki kwasu solnego; będzie to druga faza reakcji:



Podchloryny używane bywają jako środki bielące. Najpospolitszym takim środkiem jest t.zw. chlorek bielący lub wapno bielące. Ten związek nie jest typowym podchlorynem - jest to sól wapniowa jednocześnie dwu kwasów: solnego i podchloraowego:



Z wzoru tego widać, że chlorek bielący ma resztę kwasu podchloraowego i ta właśnie reszta nadaje temu związkowi własności bielące. Barwna tkanina wrzucona do roztworu wapna bielącego odbarwia się po pewnym czasie. Działanie tego chlorku na włókna jest niekorzystne, niszczy /spala/ je.

- 112 -

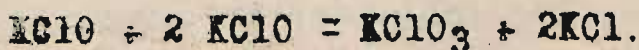
Kwas chlorowy, HClO_3

Mówiąc o otrzymywaniu podchlorynu zapomniała przepuszczenia chloru przez wodorotlenek potasowy wspominaliśmy. że reakcja przebiega przyziębianiu. Gdy obecnie tę samą reakcję będziemy prowadzić na gorąco /ogrzewając/, to otrzymamy związek zwany chloranem potasowym, który, jak wykazuje analiza, składa się z jednego atomu potasu, z jednego atomu chloru i z 3-ech atomów tlenu. Te same ciała wyjściowe w innych warunkach dają inne związki; przy ochładzaniu KClO podchloryn, przy ogrzewaniu KClO_2 chloran potasowy.

Aby napisać reakcję otrzymywania KClO_3 z KOH i Cl_2 rozumiemy w sposób następujący: przy działaniu chloru na ług potasowy w wyższej temperaturze powstaje w pierwszej chwili podchloryn potasowy:

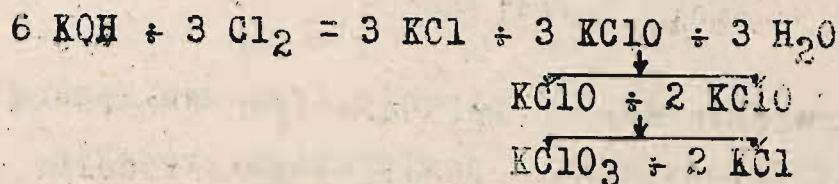


z 3-ech cząsteczek którego otrzymujemy dopiero chloran:

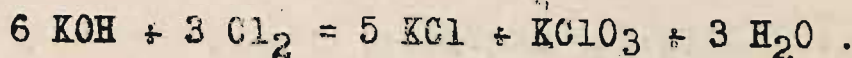


Cząsteczka chloranu powstaje z 3-ech cząsteczek podchloryny, cząsteczka tego ostatniego z 2 cząsteczek

KOH i 1 czast. Cl_2 , to by otrzymać 3 KClO musimy wziąć $3 \cdot 2 = 6$ KOH i 3 Cl_2 ; teraz już możemy napisać równanie, odpowiadające otrzymywaniu KClO_3 :

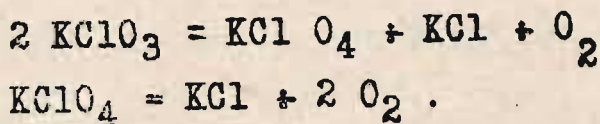


czyli ostatecznie:

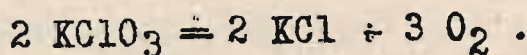


Chloran potasowy - sól Bertholleta - jest to ciało krystaliczne, w wodzie zimnej trudniej rozpuszczalne niż w gorącej. Wiemy już z chemji tlenu, że z chloranu potasowego można otrzymać tlen. Obecnie to samo zjawisko wykazemy w nieco innej formie. Wsypujemy do miseczki porcelanowej nieco chloranu potasowego i ogrzewamy go, a gdy się stopi wrzucamy kawałek rozżarzonego węgla. Węgiel poczyna się palić, oczywiście kosztem tlenu wydzielanego przez chloran. Reakcja zachodząca w tym wypadku nie jest tak prosta, jakby się mogło здаwać; rozkład chloranu przebiega w dwu fazach:

w pierwszej prócz KCl i O₂ powstaje nadchloran potasowy KClO₄, który w drugiej fazie rozkłada się ostatecznie na tlen i KCl:

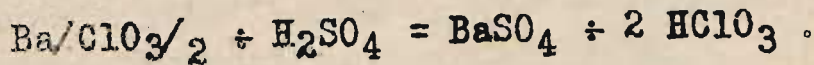


Oczywiście zamiast pisania tych dwu reakcji możemy napisać jedną z pominięciem produktu pośredniego:



Chloran potasowy, jako środek pobudzający do *gorzenia* stosowany bywa w pirotechnice. Próby użycia KClO₄, jako jednego ze składników mieszanin wybuchowych nierzadko kończyły się katastrofą.

Chloran potasowy jest solą kwasu chlorowego HClO₃. Otrzymuje się ten kwas z chloranu barowego Ba/ClO₃/₂

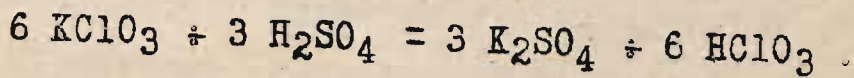


Wlejmy oznaczoną ilość rozcieńczonego kwasu siarkowego do roztworu chloranu baru, a

strąci się siarczan baru - BaSO_4 , gdy w roztworze pozostanie kwas chlorowy; po odsączeniu BaSO_4 z przesączu możemy otrzymać /przez zagęszczanie/ 40 % roztwór kwasu chlorowego. dalsze zagęszczanie wywołuje rozkład kwasu. Stężony roztwór kwasu chlorowego jest bardzo silnym środkiem utleniającym; papier, nasyceny nim i pozostawiony w powietrzu do wyschnięcia, zapala się sam przez się.

DWUTLENEK CHLORU, ClO_2 .

Od kwasu chlorowego możemy przejść do dwutlenku chloru lub inaczej do bezwodnika chlorawo-chlorowego - ClO_2 . W tym celu na chloran potasowy działamy najprzód H_2SO_4 . reakcja przebiega według znanego nam już równania:



Część cząsteczek otrzymanego kwasu chlorowego rozpada się na kwas o mniejszej ilości atomów tlenu i na tlen, zaś ten ostatni utlenia drugą część cząsteczek HClO_3 na