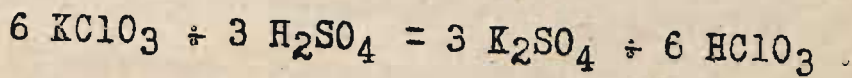


strąci się siarczan baru - BaSO_4 , gdy w roztworze pozostanie kwas chlorowy; po odsączeniu BaSO_4 z przesączu możemy otrzymać /przez zagęszczanie/ 40 % roztwór kwasu chlorowego. dalsze zagęszczanie wywołuje rozkład kwasu. Stężony roztwór kwasu chlorowego jest bardzo silnym środkiem utleniającym; papier,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

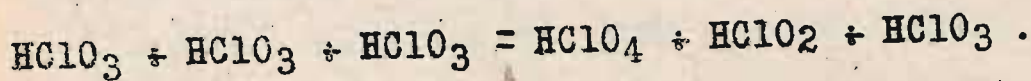
DWUTLENEK CHLORU, ClO_2 .

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:

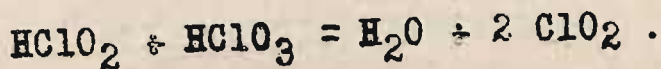


Część cząsteczek otrzymanego kwasu chlorowego rozpada się na kwas o mniejszej ilości atomów tlenu i na tlen, zaś ten ostatni utlenia drugą część cząsteczek HClO_3 na

HClO_4 ; reakcja da się wyrazić zapomocą równania:



Gdy teraz mieszaninę kwasów - chlorowego HClO_3 i chlorawego HClO_2 poddamy działaniu środków odwadniających, jakim jest np. stężony H_2SO_4 , to otrzymamy żółty gaz - dwutlenek chloru:

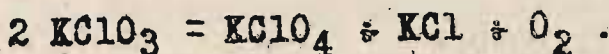


To równanie wyjaśnia nam dlaczego dwutlenek chloru nazwaliśmy jeszcze bezwodnikiem chlorawo-chlorowym.

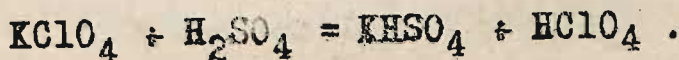
Dwutlenek chloru jest gazem żółtym, dającym się skroplić. Zarówno gaz, jak i ciecz, są nadzwyczaj wybuchowe i rozpadają się na swe pierwiastki przy znacznym wywiązywaniu ciepła. Dwutlenek chloru tworzy się zawsze przy powstawaniu kwasu chlorowego, i dlatego spostrzegamy go, zwilżając kroplę kwasu siarkowego trochę sproszkowanego chloranu potasowego. Mieszanina chloranu potasowego z cukrem zanurzona na chwilę do kw. siarkowego zapala się.

KWAS NADCHLOROWY.

Wspominaliśmy już, że pod wpływem ogrzewania pierwsza faza rozkładu chloranu potasowego przebiega według równania:



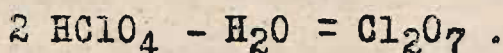
Ciało tu otrzymane - KClO_4 - będzie odpowiadać związkowi HClO_4 , który to związek nazywamy kwasem nadchlorowym, więc KClO_4 - sól potasową tego kwasu - nadchloranem potasu. Z nadchloranu możemy przejść do kwasu za pomocą działania stężonym kwasem siarkowym:



Pamiętamy, że kwasów podchlorawego i chlorowego nie mogliśmy otrzymać w stanie wolnym, lecz tylko w roztworach wodnych, i to niezbyt stężonych, gdyż przy pewnej koncentracji roztworów tych kwasów dalsze ogrzewanie prowadzi nie do zagęszczania roztworów, lecz do rozkładu kwasów. Kwas nadchlorowy można otrzymać w stanie wolnym, nie rozkłada się pod wpływem ogrzewania przy odpędzaniu wody z roztworu wodnego, jest wobec tego związkiem trwalszym

od kwasów podchlorawego i chlorowego. Kwas nadchlorowy jest cieczą bezbarwną, łatwo rozkładającą się i często wybuchającą samorzutnie podczas przechowywania. Działa on silnie utleniająco, lecz nie jest tak energiczny, jak kwas chlorowy. Chociaż HClO_4 ma więcej atomów tlenu w cząsteczce niż HClO_3 , jednak jest słabszym środkiem utleniającym, niż HClO_3 , tleny kwasu nadchlorowego są silniej związane w cząsteczce niż tleny kwasu chlorowego.

Kwas nadchlorowy zadany pięciotlenkiem fosforu - P_2O_5 traci wodę i przechodzi w bezwodnik nadchlorowy:



Cl_2O_7 - jest to ciecz bezbarwna, wybuchająca od wstrząśnięcia lub zbyt mocnego ogrzewania. Bezwodnik nadchlorowy jest najtrwalszym tlenowym połączeniem chloru.

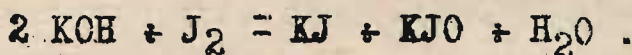
KWASY TLENOWE BROMU.

Tlenki bromu nie zostały otrzymane, lecz znane są kwas: HBrO - kwas podbromowy i HBrO_3 - kwas bromowy. Kwasy te tak co do swej budowy

jak co do swych własności wykazują całkowitą prawie analogję z odpowiedniami wodorotlenowymi połączeniami chloru, a więc: HBrO odpowiada HClO , HBrO_3 - HClO_3 . Zdolność utleniająca kwasów bromowych jest mniejsza od chlorowych.

TLENOWE I WODOROTLENOWE POŁĄCZENIA JODU.

Do wody w cylindrze wlewamy trochę jodyny /alkohol + Jod/ a potem dodajemy roztworu wodorotlenku potasowego; następuje całkowite odbarwienie, więc jod wolny musiał przejść w jod związany. Reakcja tu przebiega według równania:



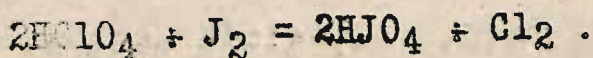
Jak widzimy nastąpiło tu utlenienie jodu, wytworzenie związku KJO - zwanego podjodynem potasowym, który odpowiada kwasowi podjodawemu - HJO . Kwas ten tak jak i kwas podchlorawy, jest również środkiem utleniającym.

Przez ogrzewanie podjodynu potasowego przechodzimy do jodanu potasowego:



Z jodu - KJO_3 drogą podwójnej wymiany możemy otrzymać kwas jodowy - HJO_3 . W praktyce kwas ten otrzymujemy prościej, zapomocą utleniania jodu kwasem azotowym, który w odpowiednich warunkach jest silnym środkiem utleniającym. HJO_3 - jest ciałem stałym, zupełnie trwałym w temperaturze zwykłej, i może być przechowywany przez czas nieograniczony. Gdy od tego kwasu umiejętnie odciagniemy wodę, to otrzymamy bezwodnik jodowy czyli pięciotlenek jodu - J_2O_5 . Jest to białe ciało krystaliczne, rozpadające się na jod i tlen dopiero w temp. 300° .

Ciekawy jest sposób otrzymywania kwasu nadjodowego - HJO_4 - związku analogicznego do kwasu nadchlorowego - HClO_4 .



Jod wypiera chlor z wodorotlenowego połączenia chloru. Zjawisko odwrotne, z jakim spotykaliśmy się przy związkach chlorowców z metalami; tam pierwiastek cięższy - jod był wypierany przez lżejszy - chlor.

Temu kwasowi odpowiada bezwodnik nadjodo-

wy J_2O_7 albo inaczej siedmiotlenek jodu. Bez-
wodnik nadjodowy dotychczas nie został otrzyma-
ny.

POGLĄD OGÓLNY NA CHLOROWCE.

Z przytoczonych powyżej własności chlorow-
ców i ich związków wynika wielkie między nimi
podobieństwo. Po bliższem przyjrzeniu okazuje
się, że równomiernie ze wzrostem ciężaru ato-
mowego chlorowców zmieniają się ich własności
fizyczne i chemiczne.

Tablica porównawcza chlorowców.

	<u>F</u>	<u>Cl</u>	<u>Br</u>	<u>J</u>
cięż. atom.	19	35,45	79,96	126,85
T° topn.	-223	- 102	- 73	114,2
T° wrzen.	-187	- 34	59	183

Fluor i chlor występują w warunkach normal-
nych jako gazy, brom - ciecz, a jod - jako
ciało stałe. Czysto niemetaliczny charakter
fluoru, chloru i bromu cechuje również i jod,
aczkolwiek pierwiastek ten posiada połysk me-
taliczny - cechę właściwą metalom.

Energja chemiczna chlorowców do łączenia się z wodorem zmniejsza się w miarę wzrastania ciężaru atomowego: fluor łączy się wybuchowo z wodorem nawet w ciemności i niskiej temperaturze; chlor łączy się wybuchowo z wodorem tylko na silnym świetle słonecznym, w świetle rozproszonym reakcja odbywa się zwolna; brom łączy się z wodorem przy ogrzewaniu i wobec gąbki platynowej; jod z wodorem łączy się jeszcze trudniej od bromu.

Przechodząc do połączeń tlenowych chlorowców zauważymy coś wręcz przeciwnego. Energja chemiczna chlorowców do łączenia się z tlenem zwiększa się wraz ze wzrostem ciężaru atomowego. Połączeń tlenowych fluoru nie znamy. Chlor daje połączenia nietrwałe, trwalsze brom, a najtrwalsze jod; w połączeniach tlenowych chlorowców chlorowiec o niższym ciężarze atomowym podstawiony zostaje przez chlorowiec o ciężarze atomowym wyższym. Mówiąc o połączeniach tlenowych chlorowców, zaznaczyć należy, że są one tym trwalsze, im więcej atomów tlenu znajduje się w cząsteczce. Cl_2O_7 jest trwalszy od Cl_2O lub ClO_2 .