

zya ma jeszcze tę dogodność, że zawsze łatwem jest jęj nabycie, można jęj użyć bez szkody dla organizmu w dozach dowolnych; gdy większe ilości wodnianu 2^{go} żelaza, mogłyby być szkodliwe. Nakoniec Dr. *Bertrand*, podaje proszek węgla za antidot przeciw kwasowi arsenikowemu; on robił doświadczenia na sobie; zażywał dosyć znaczne ilości trucizny, jęj działanie za pomocą proszku węgla niweczył. *Gorrod* podawał go za środek skuteczniejszy (?) niż wodnian drugi żelaza.

Ponieważ działanie arszeniku jest nagłe, potrzeba mieć pod ręką w zapasie gotowy wodnian żelaza lub magnezją, dla podania spiesznęj pomocy, w przypadkach otrucia.

Związki chloru, bromu, jodu.

Ciała te nie łączą się bezpośrednio z kwasorodem; lecz każde z nich, będąc w zetknięciu z alkali lub z inną silną zasadą: przeważném powinowactwem do radikalów, oddziela kwasoród, łączy się z nim w chwili wywiązywania i kwas kwasorodny tworzy. Chlor np. przez ług potażu gryzącego (KO) prowadzony, łączy się z potassium; wydaje z niem związek haloidowy; kwasoród od potassium oddzielony, przechodzi do chloru, tworzy kwas podechlorowy, który z potażem nierozłożonym wydaje związek kwasorodowy = *podechloron potażu* ($2\text{Cl} + 2\text{KO} = \text{ClO}, \text{KO} + \text{ClK}$). Wzór ten okazuje, że materya alkaliczna równo się podziela, między związek haloidowy i kwasorodny.

Jeżeli przez roztwór tych związków, strumień chloru dłużej przechodzi: podchloryn potażu zamienia się na chloran i chlorek $= (3\text{ClOKO} = \text{ClO}_3\text{KO} + 2\text{ClK})$, jako ostateczne wypadki działania, w którym $\frac{5}{6}$ materji alkalicznej przechodzi do związku haloidowego, $\frac{1}{6}$ do kwasorodnego $(6\text{Cl} + 6\text{KO} = \text{ClO}_3\text{KO} + 5\text{ClK})$. Rozdział ten widocznie zależy od składu kwasu kwasorodnego, który się kosztem materji alkalicznej tworzy; dla tego ile jest equivalentów kwasorodu w kwasie kwasorodnym, tyle się tworzy equivalentów związku haloidowego, na 1 eq. soli kwasorodnej.

Chlorek potassium łatwo się rozpuszcza w wodzie; przeciwnie chloran potażu jest trudno rozpuszczalny; oba więc związki można oddzielić, rozpuszczając je w jak najmniejszej ilości wody wrzącej, z której wczasie stygnięcia krystalizuje chloran w łuseczki świetne, i po przekrystalizowaniu wydaje materyał pierwszy, do wyrabiania innych związków chloru z kwasorodem.

Kwasy chloru.

Dotąd znamy 4 kwasy chloru udzielne i dwa związki sprzężone, dawniej za niedokwasy chloru uważane.

kwas nadchloryczny ClO_7 . (Acide perchlorique; Ueberchlorsäure).

kwas chloryczny ClO_5 . (Acide chlorique. Chlorsäure).

kwas chlorowy ClO_3 . (Acide chloreux. Chlorige-säure).

kwas podchlorowy ClO . (Acide hypochloreux. Unterchlorigesäure).

kwas chloryczno-chlorowy, $\text{ClO}_5 + \text{ClO}_3$.

kwas dwu-chloryczno-chlorowy, $2\text{ClO}_5 + \text{ClO}_3$.
czyli (Euchloryna).

388. Kwas nadchloryczny ClO_7 . Rozciek bezkolorowy, kwaśny, c. g 1,8, czerwieni lakmus nieniszcząc koloru; w powietrzu mocno dymi; wilgoć chciwie przyciąga, jak kwas siarczany. Wrze wyżej 140° ; para kwasu wrzącego, zapala papier. Z 4—5 cz. kwasu siarczanego destylowany, rozkłada się częściowo, na chlor i kwasoród; największa część zgęszcza się w odbieralniku, na masę krystaliczną, w długie igiełki czworokątne, lotniejsze, które według *Serrulasa* są kwasem w wodę uboższym. Kwas nadchloryczny jest najtrwalszym związkiem kwasorodowym chloru; kolorów roślinnych nie bieli; znosi temperaturę wrzenia bez rozkładu; nie zmienia się z kwasem solnym, siarczanym, siarkowym i siarkowodorem; na alkohol nie działa.

Zynk i żelazo rozpuszcza z wywiązaniem wodoru, i należy do najsilniejszych kwasów. Tém się odznaczają, że z potażem i amoniakiem wydaje sole trudno rozpuszczalne; dla tego służy do wykrycia potażu. Inne nadchlorany są łatwo rozpuszczalne. W ogniu trudniej się rozkładają niż chlorany, słabo detonują z ciałami palnymi.

289. Kwas chloryczny ClO_5 . Rozciek bezkolorowy, w parowaniu słabém ciepłem dochodzi do c. g. 1,3. Jest mniej trwały od poprzedzającego; łatwo się rozkłada i z łatwością rozmaite ciała palne ukwasoradnia; kolory roślinne bieli. Alkohol zamienia na kwas octowy; z kwasu solnego wywiązuje chlor. Powyżej

+40° zaczyna się zmieniać; w retorcie ogrzany najprzód oddaje wodę, potem chlor i kwasoród, nakoniec kwas nadchloryczny, który tą drogą można łatwo otrzymać, bez obawy detonacji grożącej w sposobie *Stadiona* (obacz niżej).

Chlorany są rozpuszczalne w wodzie; w wyższych temperaturach łatwo się rozkładają, z wywiązaniem kwasorodu ($\text{ClO}_3\text{KO} = \text{ClK} + 6\text{O}$); z ciałami palnymi ogrzane wybuchają, co łatwo następuje przez samo uderzenie lub zetknięcie z kwasem siarczanym. Tej własności użyto do robienia zapalek chemicznych, przez maczanie zapalanych.

390. Kwas chlorowy, ClO_3 , i

Kwas podchlorowy ClO , własnościami wiele są do siebie zbliżone. W temperaturze zwyczajnej tworzą gazy koloru żółto-zielonego, z zapachem nadzwyczaj mocnym, przenikającym; silnie działają na płuca, wzbudzają kaszel, plucie krwią, i bezwątpienia małe nawet ilości okazałyby zabójcze działania; bielą i niszczą kolory roślinne.

Prowadzone przez rurki do 20° oziębione, pod zwykłą pressją wydają rozcieki cięższe od wody, mocnego koloru czerwonego, lotne. Kwas chlorowy rozkłada się w +57°; równie łatwo wybuchu kwas podchlorowy; niekiedy pierwiastki jego rozdzielają się spokojnie. Godnym jest uwagi, że wstrząśnienie pochodzące od narżnięcia pilnikiem, rurki mającej na dnie kilka kropel kw. podchlorowego, spowoduwa wybuchnienie, nawet przy oziębieniu do 20°; równie jest niebezpieczne przelewanie kwasu.

Kwas chlorowy zupełnie suchy, odznacza się obojętnym zachowaniem względem metallów. Miedź, ołów, cynk, cyna, żelazo, antymon, w atmosferze jego gazu najmniej niedoznają zmiany; jednak merkurysz połyka go bez pozostałości. W kwasie podchlorowym ciekłym i jego parze: arsenik, fosfor i potasjum, palą się płomieniem, niekiedy z żywą eksplozją.

Woda rozpuszcza obadwa kwasy; w $+ 20^{\circ}$ połyka 6 ob. kwasu chlorowego, nabywa ciemno-żółtego koloru, smaku gryzącego, skórę farbuje żółto. Ma tak silną władzę farбуюcą, że 1 pęcherzyk gazu, całemu litrowi wody widoczny kolor nadaje.

Kwas podchlorowy jest rozpuszczalniejszy; w 0° woda zabiera przynajmniej 200 ob. gazu, to jest $\frac{2}{3}$ swęj wagi; roztwór ten ma kolor mocnego roztworu złota, przenikający zapach soli bielących; nadzwyczaj mocno działa na skórę, niszczy ją, i zostawia bolesną ranę, trudną do zagojenia. Roztwory obu kwasów bielą kolory roślinne, są nadzwyczaj silnemi środkami ukwasoradniającemi. Kwas chlorowy, który w stanie suchego gazu na metale nie działa, w wodzie rozpuszczony łatwo je ukwasoradnia; wydaje chlorki zasadowe, albo mieszaninę chloranu i chlorku. Według doświadczeń *Millona*, kwas podchlorowy rozpuszczony, zapala arsenik, nawet wśród rozcieku; jod zamienia na kwas jodyczny, selen na kwas selenowy, gdy kwas saletrzany ukwasoradnia go tylko na kwas selenowy. Kwas arsenikowy zamienia na arseniczny; siarek ołowiu na siarczan; może więc zastąpić wodę ukwasorodnioną, do powrócenia koloru białego na obrazach. Z soli manganu i ołowiu, strąca superoxydy. Na-

koniec, rozkłada kwas solny, i może posłużyć do wydania wodniku chloru ($\text{ClO} + \text{ClH} = 2\text{Cl} + \text{HO}$).

Kwas chlorowy łączy się z zasadami, lecz po niejakiu oporze; nawet alkalia albo ziemie alkaliczne, nie zaraz wchodzą z nim w związek, dopiero po kilku minutach rozciek kolor traci, i zawiera chloron rozpuszczony. Sole alkaliów z nadmiarem kwasu, są czerwone; niekrystalizują. Sole baryty, stroncyanny, ołowiu, srebra, dobrze krystalizują. Wszystkie, z kwasem saletrzanym rozwolnionym wywiązują gaz żółty, mocnego zapachu.

Związki kwasu podchlorowego z alkaliami, otrzymują bezpośrednio, dodając kwasu małemi ilościami, dla uniknienia ciepła, któreby je rozłożyło na chlorki i chlorany. Z roztworów w próżni nad kwasem siarczanym odparowanych, można je otrzymać w stanie stałym, gdy jest nadmiar alkali, który im udziela pewnego stopnia trwałości. Wszystkie silnie biela, łatwo się rozkładają nie tylko przez ciepło, lecz od światła słonecznego, nawet dziennego.

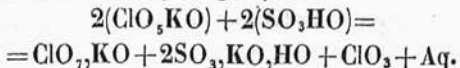
391. Oprócz kwasów wymienionych, *Millon* badał jeszcze dawniejszy *niedokwas chloru* i tak zwaną *Euchlorynę*, które własnościami są nadzwyczaj zbliżone. W temperaturze zwyczajnej tworzą gazy zielono-żółte; w 60° rozkładają się z eksplozją. Oziębione śniegiem z solą, wydają rozcieki czerwone, w $+20^\circ$ wrzące.

Z zachowania z alkaliami *Millon* wnosi, że związki te są kwasami sprzężonemi. Tak nazwany nds. chloru, powstaje z $\text{ClO}_5 + \text{ClO}_3$ i jest kwasem chloryczno-chlorowym; Euchloryna ma skład $= 2\text{ClO}_5 + \text{ClO}_3$;

można ją uważać jako kwas dwuchloryczno-chlorowy; gdy bowiem oziębiony roztwór kwasu zobojętnił ługiem potażu, małemi ilościami dodawanym, osiadł chloran potażu, w roztworze została sól kwasu chlorowego. Na 1 at. chloronu, nds. chloru daje 1 at., eu-chloryna 2 at. chloranu potażu.

392. Do otrzymywania kwasów chloru, pierwszym materiałem jest chloran potażu.

Kwas nadchloryczny otrzymują działaniem kwasu siarczanego, na nadehloran potażu, który wyrabiał *Stadion*, lekko ogrzewając chloran potażu, z 3 — 4 cz. kw. siarczanego, c. g. 1,85;



W tym sposobie, wywiązuje się kwas chlorowy (ClO_3), który grozi wybuchnieniem; dla tego korzystnieć wykonywa się działanie w miseczce porcelanowej, nad którą ruch powietrza unosi gaz chlorowy.

Pozostałość z działania kwasu siarczanego, składa się z nadehloranu i dwusiarczanu potażu. Rozpuszczając ją w koniecznej ilości wody wrzącej, w czasie stygnięcia osiada nadehloran potażu, w roztworze zostaje dwusiarczan, jako sól łatwo rozpuszczalna w wodzie.

Dogodnieć otrzymują nadehloran, przez topienie chloranu potażu (*Serrulas*); skoro materya stopiona zaczyna się wzdymać i gęstnieć, potrzeba ogień usunąć. Pozostałość jest mieszaniną chlorku potassium, z 46% nadehloranu potażu: $2\text{ClO}_5\text{KO} = \text{ClO}_7\text{KO} + \text{ClK} + \text{O}_2$) Sól ta, trudno rozpuszczalna, oddziela się od chlorku podobnie jak od dwusiarczanu.

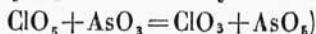
Z nadehloranu oddziela się kwas nadehloryczny, działaniem kwasu siarczanego. 500 cz. soli, obléwa się w retortce, 1000 cz. kw. c. g. 1,845, z dodatkiem 100 cz. wody, bez niej bowiem otrzymanoby kwas w kryształach. W $+ 140^{\circ}$ zaczyna odchodzić kwas nadehloryczny. Po ukończeniu destylacji (nie dopuszczając wrzenia w retortce), otrzymuje się 60% kwasu, c. g. 1,445, zanieczyszczonego kw. solnym i siarczanym. Pierwszy oddala się, przez kłócenie z mocnym nadmiarem siarczanu srebra; drugi dodaniem węglanu baryty; poczem kw. odpędza się kąpielą olejową. Poniżej 140° odchodzi sama woda; skoro lakmus wskazuje obecność kwasu w destylacie, odmierza się odbieralnik, dla zebrania go osobno. Im powolniej destylację prowadzono, tém mniej wody pozostaje w retortce i kwas będzie mocniejszy. 100 cz. nadehloranu potażu, dają 30 cz. kwasu czystego, c. g. 1,7 — 1,82.

393. Do otrzymania kwasu chlorycznego inna jest droga, ponieważ działaniem ciepła łatwo się rozkłada. Zwykle oddzielają go z stężonego roztworu chloranu potażu, za pomocą fluo-krzemianu wodoru (kw. wodo-fluo-krzemienego), który zabiera potaż, tworząc z nim *fluorek krzemna i potassium*, zaledwie nieco rozpuszczalny. W rozciekku pozostały kw. chloryczny, można zagęścić, dobrowolnym parowaniem w naczyniach płaskich.

Thompson podał sposób następujący. Rozpuszcza osobno w wodzie wrzącój: 1 at. chloranu potażu (122,8), 1 at. dwuwinienu amoniaku (168,34); obadwa roztwory razem zléwa i kłóci, dla ułatwienia krystalizacji dwuwinienu potażu. Do roztworu jasnego dodaje równą objętość alkoholu; roztwór alkoholowy

chloranu amoniaku zléwa albo odcedza i w balonii z cienką szyją gotuje, z nadmiarem świeżo strąconego węglanu baryty. Gdy amoniak przestaje się wywiązywać, roztwór odparowany zostawia do krystalizacyi. Z chloranu baryty, oddziela barytę kwasem siarczanym. Dodając kw. siarczanego, dopóki się osad tworzy, zawsze część jego pozostaje w kwasie chlorycznym; potrzeba więc oznaczyć ilość soli baryty i użyć odpowiedniej ilości kwasu siarczanego. Po oddzieleniu siarczanu baryty, roztwór paruje słabem ciepłem.

394. Kwas chlorowy, ze wszystkich może najtrwalszy, tworzy się zawsze, gdy na kwas chloryczny działają ciała, mogące zabrać część jego kwasorodu. Rozpuszczając np. kwas arsenikowy w kwasie chlorycznym, tworzy się kwas arseniczny i chlorowy,



który lekkiem ogrzaniem odchodzi.

Zamiast kwasu chlorycznego, można wprost użyć chloranu potażu. Z roztworu téj soli w kwasie saletrzanym, żelazo i cynk wywiązują kwas chlorowy, w temperaturze $+ 24^\circ$ nieprzechodzącej; cyna w $+ 40^\circ$ — 45° . Rozmaite materye organiczne: kwas winny, cytrynowy, cukier, mączka, albumin, fibrin, tłustości i żywice, redukują także kwas chloryczny na chlorowy.

Najdogodniej jest użyć: 20. cz. chloranu potażu, 15 cz. kwasu arsenikowego, 60 cz. czystego kwasu saletrzanego c. g. 1,327, rozlanego 20 cz. wody. Taką mieszaninę wypełnia się kolbą szklaną aż do szyi, ażeby jak najmniej powietrza zostawało, i po dodaniu rurki przewodniej, ogrzewa się kąpielą wodną, do

+ 45°, unikając przejścia + 50°, ponieważ w temperaturze kilka stopni wyższej, następuje eksplozja. Gaz wywiązany można zbierać w suche flaszki; prowadzić przez wodę, dla otrzymania roztworu kwasu chlorowego; albo w rurce oziębionej zagęścić (fig 104 E.)

Biorąc 1 cz. kwasu winnego, 4 chloranu potażu, 6 kwasu saletrzanego c. g. 1,327 i 8 cz. wody: gaz uchodzący zawiera kwas węglany, lecz do zagęszczenia na kwas ciekły, może być użyty.

395. **Kwas podchlorowy**, od czasów *Bertholleta* w związkach znany, później przez *Ballarda* oddzielony, dokładniej *Pelouze* zbadał.

Ballard otrzymał go działaniem chloru, na kwasorodnik merkuryusza wodą zarobiony. Wlewając do flaszki chlorem napełnionej, mieszaninę doskonale utartego kwasorodniku merkuryusza z 12 cz. wody: gaz zostaje gwałtownie połknięty; tworzy się chlornik merkuryusza zasadowy, nierozpuszczalny; w wodzie znajduje się kw. chlorowy, z tego działania pochodzący,



i słabem ciepłem, najlepiej zaś w próżni, może być zagęszczony.

Doświadczenia *Pelouza* okazały, że stan skupienia kwasorodniku merkuryusza, wiele na wypadek wpływa. Zwyczajny *mercur: ruber*, który w obecności wody wydaje z chlorem kwas podchlorowy: bez jej pośrednictwa zamienia się na chlornik merkuryusza i kwasoród. Przeciwnie, kwasorodnik żółty przez potaż strącony, jest materyałem do wyrabiania kwasu podchlorowego właściwym; lecz wzajemne ich działanie jest tak gwałtowne, że bez zewnętrznego oziębienia

mieszaniną śniegu i soli, połączenie nastąpiłoby z fenomenem ognia, przez co by się kwas podchlorowy rozłożył. Ten sam kwasorodnik do 280—300° ogrzany, mniej chętnie łączy się z chlorem; można go z pewnością użyć, bez obawy zbyt gwałtownego działania. Doświadczenie wykonywa się w aparacie fig. 104 (*), w ten sposób: kwasorodnik strącony, poprzednio ogrzany wystawia się na powolny strumień suchego chloru, w rurce szklanej w końcu zwężonej i tak zagiętej, że gaz utworzony wpływa do dna suchej flaszki, w której z powodu swej ciężkości (c. g. 2,977) zbiera się na dole i powietrze atmosferyczne usuwa.

Prowadząc strumień gazu do wody, dopóki się nią nie nasyci, będzie kwas podchlorowy wodnisty. Jeżeli przechodzi do rurek — 20° oziębionych, fig. 104, zamienia się na rozciek.

396. Kwas chloryczno-chlorowy, czyli dawniejszy *niedokwas chloru*, tworzy się działaniem kwasu siarczanego na chloran potażu. Unikając eksplozyi, potrzeba 15—20% chloranu potażu małemi ilościami wносить, do stężonego kwasu siarczanego, który zewnętrznie lodem i solą oziębiono. Mieszaninę przelewa się do kolby szklanej, której $\frac{1}{3}$ wypełnia; po dodaniu rurki przewodniej wślifowanej, aparat ogrzewa się, w początku do +20°, w końcu niewyżej +40°. Gaz uchodzący zbiera się w suche flaszki, rozpuszcza

(*) *A.* naczynie z którego wywiązuje się chlor, w *B* wodą opłukany, w *C* osuszony: działa na kwasorodnik merkuryszu; w *D* utworzony kw. podchlorowy, przez oziębienie zagęszcza się w *E* na rozciek.

w wodzie, albo zagęszcza w rurkach oziębionych (fig. 104E).

Euchlorynę, czyli *kw. dwuchloryczno - chlorowy*, otrzymał *Davy* z mieszaniny chloranu potażu i słabego kwasu solnego.

Przy doświadczeniach z temi kwasami, potrzeba przedsięwziąć wszelkie ostrożności, dla zasłonięcia się od wybuchu, który niespodziewanie nastąpić może. Rurki w których się gaz zagęszcza, powinny mieć szkło cienkie, niewiele kwasu ciekłego zawierać; w ciągu roboty należy je obwijać płótnem, ażeby ułamki szkła obecnych nie raziły.

397. Do oznaczenia składu kwasów chloru, są wielorakie sposoby.

Ilość Cl i O w kwasie chlorycznym, można wynaleźć z składu chloranu potażu. Sól ta, w wyższej temperaturze wydaje chlorek potassium i kwasoród; odciągając wagę chlorku, od znanj wagi czystego chloranu, znajdujemy ilość kwasorodu. Znając skład chlorku potassium, można z niego obliczyć ilość chloru, który był z kwasorodem połączony. Ilość chloru dogodnie oznacza się z chlorku srebra, który opada z roztworu chlorku potassium, dodając saletranu srebra.

Doświadczenia podają, że chloran potażu zawiera:

Potassium . . .	31,93
Chloru . . .	28,92
Kwasorodu . . .	39,15
	<hr/> 100,00.

Lecz do utworzenia potażu, który był w chloranie, 31,93 potassium potrzebują 6,52 kwasorodu; a za-

tém w kwasie chlorycznym, 28,92 chloru łączą się z 32,63 kwasorodu, czyli 100 cz. kwasu chlorycznego zawierają:

Chloru	47,00
Kwasorodu . . .	53,00
	<hr/> 100,00.

Podobnym sposobem wyznajduje się skład kwasu nadchlorycznego, wypalając nadechloran potażu.

W 100 cz. kwasu nadchlorycznego znajduje się:

Chloru	38,77
Kwasorodu . . .	61,23
	<hr/> 100,00.

398. Do wynalezienia składu kwasu chlorowego używa się *chlaron ołowiu*, który opada w postaci osadu żółtawego, wlewając saletran ołowiu do roztworu chloronu potażu. 100 cz. chloronu ołowiu, stopione w tygielku platynowym, z podwójną ilością węglanu potażu lub sody, wydają chlorek potassium lub sodium i węglan ołowiu. Z masy stopionój, woda wrząca rozpuszcza chlorek alkaliczny i nadmiar węglanu potażu; węglan ołowiu zostawia nierozpuszczony. Z roztworu wodnego, po zaostreniu kwasem saletrzanym, saletran srebra strąca chlorek srebra, który służy do obliczenia ilości chloru. Węglan ołowiu obłany kwasem siarczanym, po wypaleniu zostawia siarczan ołowiu, z którego oblicza się ilość kwasorodku ołowiu. Odciągając kwasorodek ołowiu od chloronu ołowiu, wyznajujemy ilość kwasu chlorowego; od niego odciągnięta ilość chloru, z chlorku srebra obliczona, wyraża ilość kwasorodu. Tym sposobem znaleziono:

w 100 cz. kwasu chlorowego:

Chloru	59,63
Kwasorodu . . .	40,37
	<hr/> 100,00.

399. Rozbiór kwasu podchlorowego wykonywa się innym sposobem:

Potrzeba wyrobić kwas w stanie gazu, przepuszczając powolny strumień chloru, przez rurkę oziębioną, zawierającą kwasorodnik merkuryuszu. Do drugiego jej końca dodaje się rurkę kapilarną, mającą dolutowanych kilka baniek (fig. 103) obejmujących po 20—30 cent. sześć. Część rurki *a b*, ogrzewa się lampką spirytusową lub kilkoma węglami; gaz przez nią przechodzący rozkłada się i wypełnia bańki mieszaniną chloru z kwasorodem, które były z sobą połączone w kw. podchlorowym. Po jakimś czasie, gdy gazy wypędzą powietrze z tego apparaciku, każdą z baniek zamyka się zapomocą letroru, kierując płomień lampy na środki rurek kapilarnych *r, m, n*, bańki *d d' d''* łączących. Jeżeli rurkę bańki oddzielonej, na jednym końcu otworzymy w słabym roztworze potażu kaustycznego: chlor zostaje potknięty, roztwór do bańki wchodzi. Sprowadziwszy zwierciadła rozcieku do jednakowej wysokości, koniec zanurzony zamyka się palcem i oznacza wagę bańki; następnie wypełnia się całkowicie tym samym rozciekiem, i powtórnie waży; na koniec po obmyciu i wysuszeniu waży się samą bańkę. Odciągając wagę samą bańki, od wagi z ługiem potażu, który absorbując chlor wszedł do niej, następnie tę wagę od wagi bańki całkowicie ługiem napełnionej; ilości te wyrażają stosunek objętości chloru i kwaso-

rodu. Doświadczenie okazało, że 2 ob. chloru łączy się z 1 ob. kwasorodu, a zatem kw. podchlorowy zawiera:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ eq. czyli 2 at. chloru} & = 443,2 & . . 81,59 \\
 1 \text{ eq. „ 1 „ kwasorodu} & = 100,0 & . . 18,41 \\
 \hline
 & 543,2 & . . 100,0.
 \end{array}$$

Można ten skład sprawdzić, porównyując ciężkość gatunkową obliczoną, z c. g. doświadczeniem znalezioną:

Jakoż: 2 ob. chloru ważą: 4,8800

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ ob. kwasorodu:} & 1,1056 & \\
 \hline
 & 5,9856. &
 \end{array}$$

Połowa téj ilości = 2,9928, mało się różni od 2,977 z doświadczenia wziętą; co okazuje, że te 3 objętości, zagęszczają się do 2 objętości kw. podchlorowego.

400. Z wypadków analizy obliczając ilości kwasorodu, z 100 cz. chloru połączone, znajdujemy:

w kw. nadchlorycznym 100 chl. + 157,93 kwasorodu

„ chlorycznym 100 „ + 112,77 „

„ chlorowym 100 „ + 67,70 „

„ podchlorowym 100 „ + 22,56 „

Te ilości kwasorodu, są w stosunku liczb 1 : 3 : 5 : 7: Jeżeli przyjmiemy, że najniższy znany kwas chloru zawiera po jednym equival. pierwiastków, equivalent chloru znajdziemy z proporcji:

$$22,56 : 100 = 100 : x$$

$$\text{albo. } 18,41 : 81,59 = 100 : x$$

$$x = \frac{10,000}{22,56} = 443,249 = \text{Cl.}$$

W teorii atomistycznej, 2 ob. chloru przedstawiają 2 atomy; dla tego w kwasie podchlorowym przyjmują: 2 atomy chloru i 1 atom kwasorodu. Następne kwasy zawierają: 3, 5, 7, equivalentów kwasorodu, na equivalent czyli 2 atomy chloru. Wzory ich będą:

w equivalentach: ClO , ClO_3 , ClO_5 , ClO_7 ,

w atomach: Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 .

Obliczając wartości liczebne tych equivalentów, wielkości ich będą:

	dla ClO	ClO_3	ClO_5	ClO_7
chloru	443,2	443,2	443,2	443,2
kwasorodu	100	300,0	600,0	700,0
waga equiv.	543,2	743,2	943,2	1143,20.

Nakoniec, oznaczając jakie ilości tych kwasów, łączą się z zasadami w solach objętych, znajdujemy: że

1 eq. potażu = 589,30.

zobojętnia: 743,2 kw. chlorowego

943,2 „ chlorycznego

1143,2 „ nadchlorycznego.

Ilości te zupełnie odpowiadają equivalentom obliczonym; możemy je więc uważać za sprawdzone i rzeczywiste.

Związki bromu i jodu.

401. Brom i jod nie łączą się bezpośrednio z kwasorodem; lecz względem alkaliów zachowują się podobnie jak chlor, to jest: wydają bromiany i bromki, jodany i jodki. Jeszcze łatwiej się ukwasorodniają, gdy

połączone z chlorem, stykają się z roztworami alkaliów; ponieważ chlor silniejszy w powinowactwie, zabiera metal, oddziela kwasoród, który łącząc się z bromem lub jodem, wydaje kwas bromowy lub jodowy; w roztworze więc znajdujemy chlorek metalu alkalicznego, tudzież bromian lub jodan.

Z tych soli można kwasy oddzielić właściwemi środkami.

402. Kwas bromowy, BrO_3 , z bromianu baryty przez kwas siarczany, albo z bromianu potażu przez kwas wodo-fluo-krzemieny oddzielony, jest ciekły, kwaśny, bieli kolory roślinne; we wrzeniu w części ulatuje bez zmiany, w części rozkłada się na brom i kwasoród. Kwasy wodorowe i kwasorodne niższe, zabierają mu kwasoród, oddzielają brom.

Bromiany są podobne do chloranów.

Jest podobnem do prawdy, że istnieje kwas odpowiadający nadchlorycznemu; z alkaliami brom wydaje także związki bielące, lecz kwasu podbromowego jeszcze nieoddzielono.

403. Kwas jodyczny czyli jodowy, JO_3 , (Jodsaure); stały, bezkolorowy, w powietrzu niezmienny, smaku ostrego niegryzącego, łatwo rozpuszczalny w wodzie. Kwasy obecne w roztworze, ułatwiają jego krystalizacyę; z roztworów stężonych strącają go w proszku ziarnistym. Krystalizowany zawiera 1 atom wody; w $+130^\circ$ albo po jakimś czasie w lecie, zamienia się na $3\text{JO}_3 + \text{HO}$; w $+170^\circ$ traci całą ilość wody. Stopiony w temperaturze wrzenia oliwy, spokojnie się rozkłada, na jod i kwasoród. Łatwo ukwasoradnia metale, niewyłączając złota i platyny. Szczególniej

działa na materye organiczne, jako silny środek ukwasaradniający. Kwas szczawiowy zamienia na kwas węglany, przytém rozkłada się całkowicie i wydaje jod. Ciepło przyspiesza działanie; w $+ 60^{\circ}$ rozkład w kilku minutach następuje. Obecność platyny gąbkowej widocznie rozkład ułatwia; roztwór z nią pomieszany, w danym czasie wydaje 60 razy więcej gazu; przeciwnie, kwas pruski wstrzymuje ukwasorodnienie, jednak nie może przeszkodzić działaniu na aceton, kwas garbnikowy, galasowy, kreozot; morfinę, albumin, fibrin, gluten. Na niektóre związki kwas jodowy nie działa np. kwas octowy, masłowy, kamforowy, ureum, galareta. Ogrzany z ciałami palnemi (węgiel, cukier, siarka, żywica) detonuje.

Jodany alkaliów są łatwo rozpuszczalne. Inne, jak np. jodan baryty, stronecyanny, wapna, ołowiu, srebra i t. d. trudno rozpuszczają się w wodzie; dla tego dodając jodanu alkali do innych soli, zwykle opada osad krystaliczny.

Kwas nadjodowy (Nadjodny) JO_2 , (Ueberjodsaure. A. periodique) krystalizuje w słupy rombowe, bezfarbne, w powietrzu niezmiennie; topi się w $+ 130^{\circ}$ i krzepnie na masę krystaliczną. W $+ 190^{\circ}$ traci wodę krystalizacyi; nieco wyżej rozkłada się, na kwasoród i kwas jodny. Rozpuszcza się w alkoholu i eterze, nie doznając zmiany nawet w gotowaniu; kwas octowy zamienia na mrówkowy, z wywiązaniem kwasu węglanego; z kwasem solnym wywiązuje chlor i zamienia się na kwas jodny.

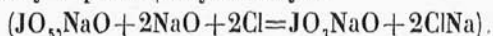
404. Do otrzymania kwasu jodnego kilka sposobów podano.

Przez lekkie ogrzanie z kwasem saletrzanym c. g. 1,52, jod ukwasaradnia się, bez najmniejszej straty przez ulotnienie. W parowaniu tego roztworu do suchości, odchodzi nadmiar kwasu saletrzanego, pozostały kwas jodny, w małej ilości wody rozpuszczony, zostając w miejscu ciepłym krystalizuje (*Bourson*).

Ukwasorodnienie jodu w kilku minutach następuje, ogrzewając do zawrzenia w kolbie szklanej: mieszaninę 80 gr. jodu, 75 gr. chlorku potażu, 1 gr. kwasu saletrzanego z 400 gr. wody. Gdy chlor zaczyna obficie uchodzić, potrzeba ogrzewanie wstrzymać; do roztworu dodać 90 gr. saletranu baryty, albo odpowiednią ilość chlorku baryum. Opadły jodan baryty gotuje się przez pół godziny, z kwasem siarczanym wodą rozlanym. Na 80 cz. jodu użytego, potrzeba 40 cz. kwasu siarczanego, rozlanego 150 cz. wody. Rozciek od siarczanu baryty odcedzony, po odparowaniu do gęstości syropowej, w ciągu dni kilku osadza piękne kryształki. Dobrze jest zostawić w roztworze nadmiar kwasu siarczanego lub saletrzanego, ponieważ w miarę zagęszczania powolnym parowaniem, kwas jodny w ługu kwaśnym mało rozpuszczalny, oddziela się w wyraźnych kryształach. Chcąc całkowicie kwas siarczany oddalić, rozpuszcza się kryształki w wodzie i czas niejaki gotuje z jodanem baryty; potem paruje się do suchości i przez kilka godzin utrzymuje w temperaturze niższej od ciepła, w którym się kwas jodny rozkłada. Tak oczyszczony, nie dobrze krystalizuje; lecz do gęstości syropowej odparowany, opada w postaci proszku białego, świetnego.

Można toż samo osiągnąć, prowadząc chlor przez wodę, mającą w zawieszeniu $\frac{1}{8}$ jodu sproszkowanego. Po rozpuszczeniu jodu, potrzeba do roztworu dodać węglanu sody; jeżeli jod opada, na nowo prowadzi się chlor; nakoniec gdy rozciek jest bezbarwny, nasycza się sodą. W tém postępowaniu tworzy się chlorek jodu, (obacz niżej), który z węglanem sody wydaje chlorek sodium i jodan sody; ponieważ w chwili łączenia się chloru z sodium, kwasoród od niego oddzielony przechodzi do jodu. Utworzony jodan sody, z chlorkiem baryum wydaje jodan baryty, który jak już wskazano, używa się do wyrobienia kwasu jodnego.

405. Prowadząc strumień chloru, przez roztwór jodanu sody, zaostrzony sodą kaustyczną: opada nadjodan sody w proszku krystalicznym:



Sól ta, rozpuszczona w kwasie saletrzanym, z saletranem srebra daje *nadjodan srebra*, który po rozpuszczeniu w kwasie saletrzanym gorącym, w czasie stygnięcia krystalizuje. Woda rozkłada go, zostawia nadjodan srebra zasadowy, rozpuszcza kwas nadjodny. Z tego roztworu, po odparowaniu ścina się w kryształki, w powietrzu niezmiennie.

W tym sposobie wyrobienia, zamiast saletranu srebra można użyć saletranu ołowiu. Strącony nadjodan ołowiu zasadowy, potrzeba, rozłożyć kwasem siarczanym, w téj ilości użytym, że zostaje nieco soli ołowiu nierozłożonej; ponieważ jest nierozpuszczalną w uwolnionym kwasie, a nadmiar kwasu siarczanego, przeskadza krystalizacyi kwasu nadjodnego. Rozciek od-

lany (*), zagęszczając się powolnym parowaniem, wydaje kwas nadjodny, w słupach rombowych, bezbarwnych (*Bengiesser*). Inne stopnie ukwasorodnienia jodu jeszcze nie dobrze poznano.

406. Prowadząc chlor do oziębionego bromu, tworzy się rozciek czerwono-żółty, łatwo ulatujący w parę ciemno-żółtą, do kwasu podchlorowego podobną. Jest to **chlorek bromny**, Cl_2Br , który prędko lakmus bieli. Z wodą wydaje związek krystaliczny, żółty; łatwo się w niej rozpuszcza; z alkaliami rozkłada się na bromiany i chlorki. Z roztworu wodnego, eter zabiera brom, wodzie zostawia kwas solny; można więc tym sposobem obadwa ciała rozdzielić. Najlepiej w tym celu, nadmiarem chloru utworzyć chlorek bromu, potażem rozłożyć go na bromian i chlorek potassium; roztwór oba związki zawierający, saletranem srebra strącić, osad otrzymany wodą barytą na zimno rozłożyć i bromian barytą od nierozłożonego chlorku srebra oddzielić.

407. Jod łączy się bezpośrednio z chlorem, nigdy jednak nie tworzy związku, któryby odpowiadał Cl_2J ; dla tego rozkładając go węglanem alkali, zawsze część jodu opada.

Chlorek jodu *in minimo*, jest brunatny; połykając więcej chloru zamienia się na chlorek *in maximo*, stały, krystaliczny, bezbarwny. Z chlorku jodu wodą zwilgoconego, alkohol zabiera kwas solny i jod, zostawia kwas jodny.

(*) Papier działa na kwas nadjodny; można go filtrować przez asbest.