



ПРАКТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Хлор

Р. Рипан, И. Четяну.

из книги РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Хлор был получен впервые Шееле в 1774 г.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

а) В свободном состоянии не встречается, поскольку обладает большой химической активностью.

б) В форме соединений содержание хлора в земной коре (включая воздух и воду) составляет 0,19%; находится в виде хлоридов и других соединений: NaCl (поваренная соль, галит), KCl (сильвинит), KCl·MgCl₂·6H₂O (карналлит), AgCl (кераргирит), 3Ca₃(PO₄)₂·CaCl₂ (хлорапатит), 3NaAlSiO₄·NaCl (содалит); в вулканических газах содержится в виде газообразного HCl.



100best.ru

Галит



geo.web.ru

Карналлит



catalogmineralov.ru

Апатит

Воды морей и океанов содержат около 2% хлоридов.

Очень большое количество хлоридов содержат воды некоторых минеральных источников и соленых озер. Иногда содержание хлористого натрия в озерах достигает предела насыщения (до 26%).

Хлористый натрий встречается в природе в виде мощных пластов достаточно чистой соли; такие пласты в Румынии, например, обнаружены в Окна-Мурешулуй, Слэникулны-Молдовой, Бакэу, Окна-Сибиулуй и других местах.

К практическим работам по хлору подготавливают и экспонируют все имеющиеся образцы хлорсодержащих минералов.

ПОЛУЧЕНИЕ

Наиболее устойчивыми соединениями хлора являются те, в которых хлор обладает отрицательной валентностью, равной 1, или положительной, равной 7.

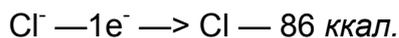


Получать хлор лучше из его соединений с электроотрицательной валентностью, так как это наиболее распространенная форма соединений хлора (например, NaCl).



Из соединений, в которых хлор содержится в виде отрицательно заряженных ионов, элементарный хлор получают способом окисления. Окисление отрицательного иона хлора протекает легче, чем иона фтора, благодаря большей подвижности электрона, дополняющего наружную электронную оболочку атома.

Окисление идет по схеме:



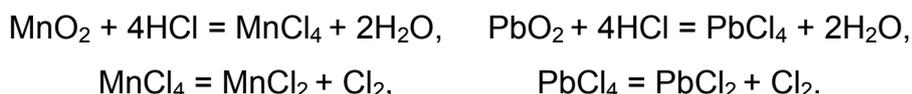
Для окисления отрицательно заряженного иона хлора пользуются различными окислителями или анодным окислением в процессе электролиза.

В большинстве рассматриваемых ниже способов получения хлора пользуются окислением главным образом HCl или NaCl. В случае NaCl (или других хлоридов) окисление производят в присутствии серной кислоты, которая в результате реакции двойного обмена образует соляную кислоту.

I. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОГО ИОНА ХЛОРА

СПОСОБ ШЕЕЛЕ

Получение хлора окислением соляной кислоты двуокисью марганца MnO₂ или двуокисью свинца PbO₂. Реакции протекают по уравнениям:



На первой стадии реакции с двуокисью марганца образуются четыреххлористый марганец и вода. Четыреххлористый марганец, как нестойкое и неионизирующее соединение, разлагается на двуххлористый марганец и хлор. В случае двуокиси свинца образуется четыреххлористый свинец, который при комнатной температуре также легко разлагается на двуххлористый свинец и хлор.



dkimages.com

Реакция начинается на холоду, затем, чтобы ускорить ее, сосуд подогревают на 90° . Более сильное подогревание может привести к тому, что вместе с выделяющимся хлором из реакционного сосуда будет уходить газообразный хлористый водород. Для опыта пользуются двуокисью марганца в виде зерен (порошок двуокиси при прибавлении соляной кислоты образует много пены) и 37%-ной соляной кислотой (уд. вес 1,19). Реакция считается законченной, когда вся двуокись марганца

превратится в светло-розовый хлористый марганец.

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 64. Работу проводят под сильной тягой.

В литровую колбу насыпают 100 г MnO_2 в виде зерен величиной с горошину и наливают 400 г концентрированной HCl (уд. вес 1,19). Соляную кислоту вносят при

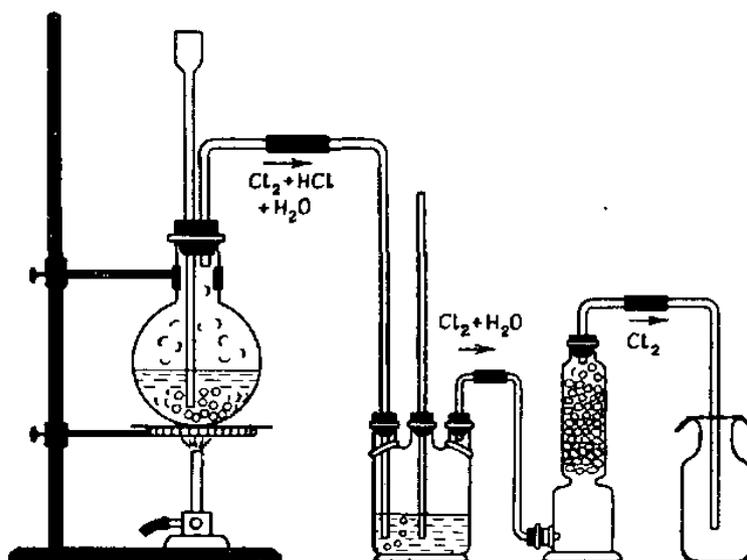


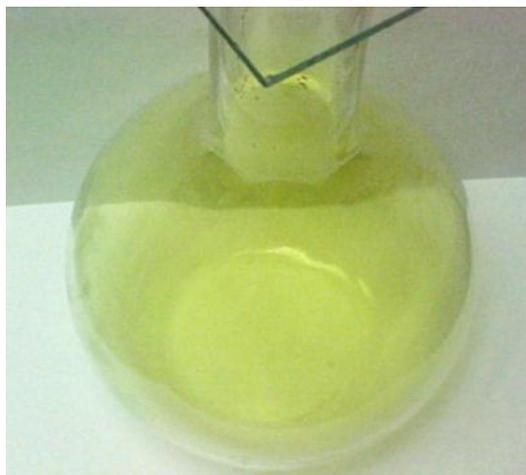
Рис. 64



помощи капельной воронки с краном, предохранительной воронки либо воронки с длинной трубкой, которая должна доходить почти до самого дна колбы. Все части прибора соединяют парафинированными корковыми пробками.

Образующийся хлор очищают от следов газообразного хлористого водорода путем пропускания через промывную склянку с водой. Затем хлор просушивают пропусканием через сушильную колонку с безводным хлористым кальцием или через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84). Полученный хлор собирают в любой сосуд, применяя способ вытеснения воздуха или раствора поваренной соли, в котором хлор растворяется слабее, чем в обычной воде. Хлор нельзя подобно другим газам собирать над ртутью, так как он вступает с ней в реакцию, образуя хлориды. Пользуясь тем, что хлор в 2,5 раза тяжелее воздуха, его собирают в открытые сосуды. Чтобы легче было следить за наполнением сосуда при дневном свете, сосуд ставят на фоне белого экрана, а вечером работу проводят при синем свете.

В конце опыта прекращают нагревание и наливают в колбу холодной воды, затем для вытеснения оставшегося в колбе хлора вынимают пробку и доверху наполняют колбу водой. Если необходимо получить небольшое количество хлора (до 50 мл), опыт можно проводить в пробирке.



uncp.edu

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ БИМАНГАНИТОМ КАЛЬЦИЯ (СПОСОБ ВЕЛДОНА)

При получении хлора по способу Шееле в качестве побочного продукта образуется хлористый марганец $MnCl_2$. Если через нагретый до 55° раствор хлористого марганца и гидрата окиси кальция пропускать воздух, то образуется биманганит кальция $Ca(HMnO_3)_2$ по уравнению



Биманганит кальция окисляет соляную кислоту по уравнению



В этой реакции соляная кислота является источником водородных ионов H^+ и восстановителем.

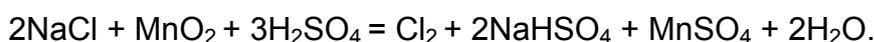


Хотя при этом способе получения хлора расходуется соляной кислоты больше, чем в способе Шееле, все же такой метод рентабелен, так как не требует расхода двуокиси марганца.

Опыт. Колбу Бунзена, содержащую хлористый марганец, известковое молоко и соляную кислоту, подогревают до 55° и просасывают через нее воздух. Образуется хлор. Опыт проводят под тягой.

СПОСОБ БЕРТОЛЛЕ

Получение хлора окислением хлористого натрия двуокисью марганца в присутствии серной кислоты. Уравнение реакции:



Опыт. В качестве прибора служит колба Вюрца, в горлышке которой при помощи парафинированной корковой пробки укреплена капельная воронка.

В колбу насыпают смесь, состоящую из 5 вес. ч. тонко измельченного порошка MnO_2 и 6 вес. ч. NaCl в виде крупных кристаллов, а в капельную воронку наливают разбавленную H_2SO_4 , полученную из 15 вес. ч. концентрированной H_2SO_4 и 7 вес. ч. дистиллированной воды. Опыт ведут под тягой.

При открывании крана капельной воронки раствор H_2SO_4 попадает в колбу Вюрца и вступает в реакцию со смесью хлористого натрия и двуокиси марганца, в результате чего выделяется хлор.

Реакция очень хорошо протекает при 20°, поэтому колбу Вюрца подогревают лишь в конце опыта, когда выделение хлора начинает замедляться.

При пользовании небольшими количествами реактива опыт можно вести в пробирке.

СПОСОБ ДИКОНА

Получение хлора разложением соляной кислоты кислородом воздуха при высокой температуре. В этих условиях обратимо протекает реакция



Наибольший выход хлора дает этот способ при температуре 450—460° в присутствии катализатора — хлорной меди, нанесенной на пористое тело — пемзу или силикагель.

Действие катализатора можно объяснить тем, что он участвует в следующих промежуточных реакциях:



При этом способе получают смесь воздуха с хлором, в которой хлор составляет около 11 %. В промышленности из этой смеси хлор не получают, так как она им бедна, а используют для производства хлорной извести.

Опыт. Работу проводят под сильной тягой. Прибор собирают согласно рис. 65. Аппарат Киппа служит для получения соляной кислоты. Реакционная трубка

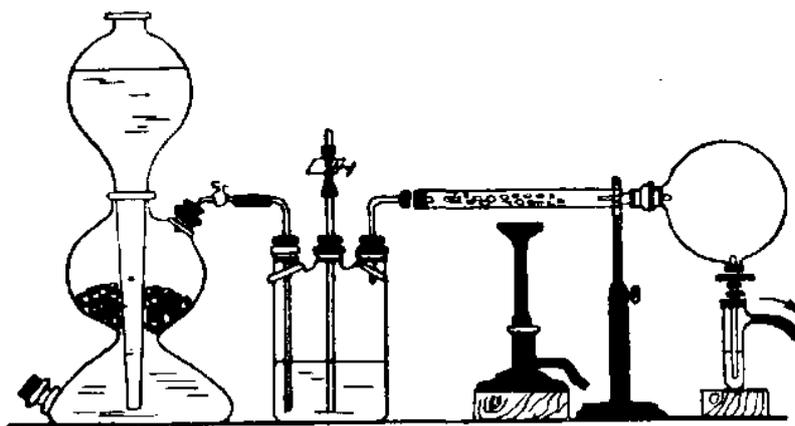


Рис. 65

длиной 20 см должна быть из тугоплавкого стекла. Стеклообразные трубки трехгорлой склянки, по которым поступает газообразный хлористый водород и воздух, должны иметь одинаковый диаметр.



utforum.ru

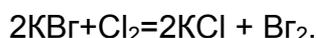
Двугорлую колбу плотно соединяют с пробиркой, снабженной боковой трубкой, содержащей растворы бромистого калия, йодистого калия или индиго, налитых до уровня, указанного на рисунке. Боковую трубку пробирки соединяют с водоструйным насосом. Весь прибор должен быть собран герметично, в противном случае опыт идет хуже.

Приготовление катализатора. В находящуюся на водяной бане фарфоровую чашку с горячим концентрированным раствором CuCl_2 кладут около 20 кусочков пемзы величиной с горошину. После того как пемза пропиталась CuCl_2 , ее вынимают щипцами и кладут в фарфоровый тигель. Тигель помещают в воздушную баню (либо на фарфоровый треугольник) и осторожно подогревают до тех пор, пока высушенная полностью пемза не приобретет темно-коричневого цвета. Вместо пемзы в качестве основы (носителя) для катализатора CuCl_2 могут служить кусочки крупнопористого силикагеля.



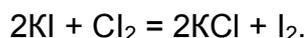
Свежеприготовленный теплый катализатор помещают в реакционную трубку и закрепляют его с обеих сторон тампонами из стеклянной ваты.

После окончания сборки прибора открывают аппарат Киппа (из которого поступает газообразный HCl) и водоструйный насос. Ток воздуха, поступающий в трехгорлую склянку, должен быть сильнее тока газообразного HCl. Постепенно осторожно нагревают катализатор до температуры 400° (не доводить до каления, при котором CuCl₂ возгоняется!). Через 1—2 минуты в двугорлой колбе, за которой помещают белый экран, становится заметным появление зеленоватого хлора с примесью хлористого водорода в виде тумана. К этому времени бесцветный раствор бромистого калия в пробирке с боковой трубкой становится коричневым из-за выделения свободного брома по уравнению:



photographersdirect.com

Если в пробирке был налит раствор йодистого калия, то он окрашивался в красновато-бурый цвет выделявшимся свободным иодом. Реакция в этом случае идет по уравнению



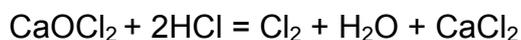
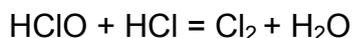
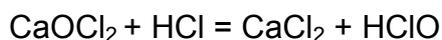
dl.clackamas.edu

Раствор индиго в результате окисления обесцвечивается.

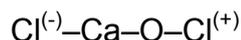
По окончании опыта прекращают ток хлористого водорода и дают остыть прибору в слабом токе воздуха. Катализатором можно пользоваться и в последующих опытах; его хранят в герметически закрытой склянке.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ХЛОРНОЙ
ИЗВЕСТЬЮ CaOCl_2

Реакция протекает по уравнениям



Структурную формулу хлорной извести можно изобразить следующим образом:

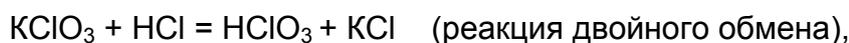


Опыт. Работа проводится под тягой при комнатной температуре (без подогревания). Для опыта необходима пробирка и колба Вюрца с капельной воронкой или обыкновенная колба, закрытая пробкой, в которую вставлены отводная трубка и воронка с длинной трубкой, достающей почти до дна колбы.

В колбу кладут кусочки хлорной извести, наливают воды и добавляют небольшими порциями соляную кислоту.

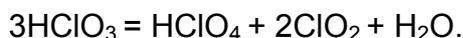
ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ХЛОРАТОМ КАЛИЯ

Уравнения реакций:



Раствор и кристаллы KClO_3

Опыт. Работу проводят на холоду в пробирке или в колбе любой формы (плоскодонной, круглодонной, конической) с капельной воронкой и отводной трубкой. В колбу (или пробирку) насыпают хлорат калия и добавляют концентрированную HCl (уд. вес 1,19, или 37%-ную). При этом способе получения хлора образовавшаяся в результате реакции двойного обмена хлорноватая кислота частично разлагается с образованием следов неустойчивой, легко взрывающейся двуокиси хлора



Поэтому получать непрерывный ток хлора этим способом не рекомендуется.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРМАНГНАТОМ
КАЛИЯ



фото Светланы Гусейновой (mail.ru)

Уравнение реакций:



В этой реакции участвует большое количество соляной кислоты, являющейся восстановителем и источником водородных ионов H^+ ; промежуточного соединения Mn_2O_7 не образуется (как это бывает при действии концентрированной H_2SO_4 на кристаллы KMnO_4), так как HCl немедленно восстанавливает Mn_2O_7 .

Вместо KMnO_4 можно пользоваться NaMnO_4 , а в качестве источника водородных ионов — разбавленной H_2SO_4 . В этом случае реакция протекает по уравнению



Опыт. Хлор получают под тягой. Приборы используются те же, что и в предыдущем опыте. Реактивы: кристаллический KMnO_4 и концентрированная HCl (уд. вес 1,19).

Этот способ позволяет получать постоянный ток хлора, который непрерывно и медленно выделяется на холоду, но к окончанию реакции реагирующие вещества слегка подогревают. Чтобы замедлить очень сильное выделение хлора, KMnO_4 смешивают с порошком MnO_2 и песком. В этом случае нужно небольшое нагревание.

По окончании опыта прекращают нагревание, наливают воду в охлажденную колбу, затем промывают ее водой и раствором щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или щелочным раствором бисульфита натрия NaHSO_3 .



Для очистки газообразный хлор пропускают через промывную склянку с водой, которая поглощает примесь газообразного HCl , затем для просушки — через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 или через осушительную колонку с безводным CaCl_2 .

Для получения жидкого хлора пользуются установкой, изображенной на рис. 66. В колбу емкостью 250 мл помещают немного кристаллического KMnO_4 , капельную воронку наполняют концентрированной HCl , а мерный цилиндр — концентрированным раствором NaCl . В первую промывную склянку наливают концентрированный раствор KMnO_4 , во вторую — концентрированную H_2SO_4 , а хлоркальциевую трубку наполняют безводным CaCl_2 или кусочками глины с нанесенным на нее P_2O_5 .

За хлор кальциевой трубкой следует прибор для сжижения хлора (описание прибора дается ниже), затем U-образная трубка с пемзой, пропитанной концентрированной H_2SO_4 , и двугорлая склянка с раствором щелочи для поглощения хлора, оставшегося несжиженным.

При монтаже установки пользуются парафинированными корковыми пробками и отрезками резиновых трубок для соединения в стык стеклянных трубок. Перед опытом проверяют герметичность установки. Затем в сосуде Дьюара (или в фарфоровом) готовят охлаждающую смесь, состоящую из твердого CO_2 и ацетона (или эфира), которую вводят в холодильник прибора для сжижения хлора.

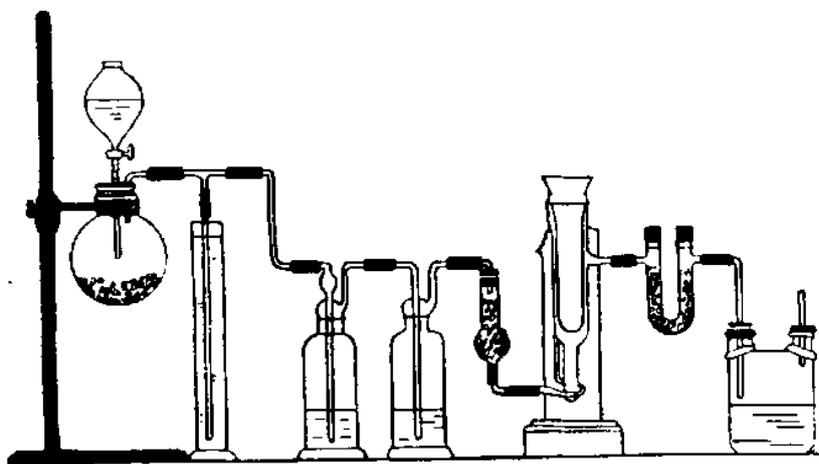
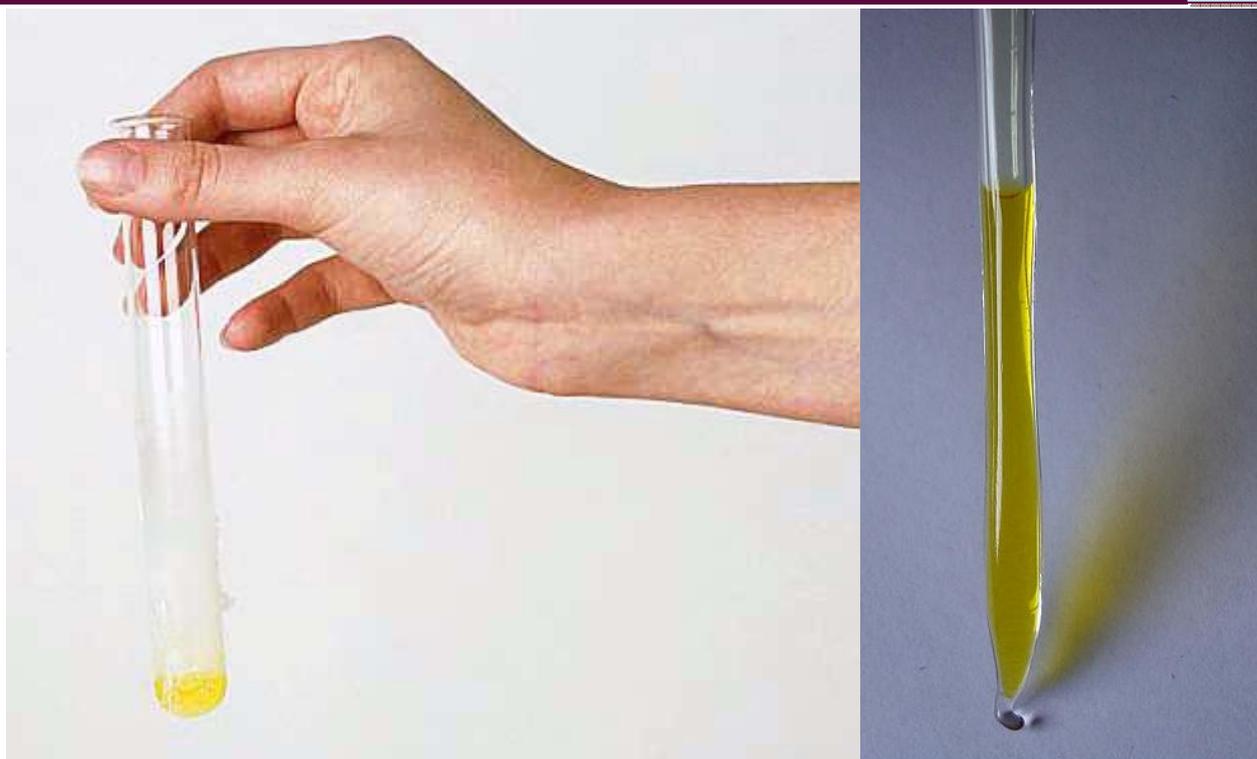


Рис. 66

Для получения хлора открывают кран капельной воронки и приливают HCl в колбу с KMnO_4 . Чтобы лучше было видно, как конденсируется на стенках холодильника и собирается в приемнике жидкий хлор, позади прибора для сжижения помещают белый экран. Сжиженный хлор представляет собой желтую жидкость, кипящую при $-34,7^\circ$, которая при испарении превращается в чистый газообразный хлор.



Жидкий хлор dkimages.com и Wikipedia

По окончании опыта закрывают кран капельной воронки с HCl и осторожно разбирают установку (так чтобы хлор не попал в помещение). Прибор для сжижения хлора оставляют под сильной тягой до полного удаления из него газа.

Если газообразный хлор отводить в охлаждаемую льдом коническую колбу, содержащую 50 мл воды, образуются зеленовато-желтые кристаллы $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (кристаллогидрат хлора).

Прибор для сжижения газов HCl , Cl_2 , SO_2 , NH_3 и др. Прибор состоит из нескольких пробирок, соединенных при помощи парафинированных корковых пробок, как показано на рис. 67. Во внутреннюю верхнюю пробирку помещают охлаждающую смесь — твердый CO_2 с бензином или ацетоном (CH_3COCH_3). Сжижаемый газ поступает через нижнюю боковую трубку верхней внешней пробирки и после конденсации стекает в нижнюю пробирку, на которую для изоляции ее от внешней среды надета другая, большая пробирка.

Некоторые из сжиженных газов можно получить в твердом состоянии. Для этого закрывают верхнюю боковую трубку внешней пробирки, а нижнюю соединяют с действующим водоструйным насосом. Так можно, например, получить твердый HBr ; бромистый водород кипит при $-66,8^\circ$ и замерзает при $-86,9^\circ$.

На рис. 68 изображен другой прибор для сжижения газов. Высота прибора (без подставки) 30 см. На рисунке он изображен в 1/6 натуральной величины.

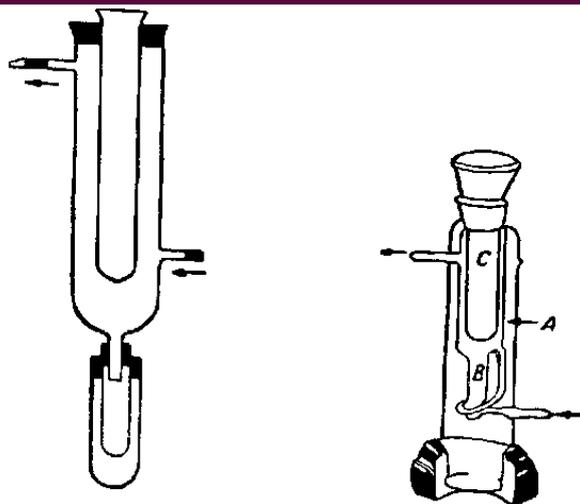


Рис. 67 и 68

Прибор состоит из трех частей: тяжелой деревянной подставки, сосуда *A* с двойными стенками (термоса) и сборником *B* (емкостью 15 мл) для сжиженного газа; сосуд *C* емкостью 100 мл служит для охлаждающей смеси. Сосуды *A* и *C* соединены между собой шлифом.

После тщательной просушки прибора сосуд *C* наполняют охлаждающей смесью (например, жидким воздухом или смесью твердого CO_2 с ацетоном), соединяют его с сосудом *A*, предварительно смазав шлиф ланолином или вазелином, и начинают пропускать через нижнюю трубку снизу вверх сухой газ.

Газообразный хлор конденсируется на холодной стенке сосуда *C* и стекает в сборник *B*, а газ, оставшийся несжиженным, уходит по верхней трубке. Следующие порции газа охлаждаются также и при контакте со сжиженным газом; поэтому конденсация идет быстрее. Двойные стенки сосуда (термоса) предохраняют от внешнего нагревания и предотвращают конденсацию атмосферной влаги на внешних стенках.

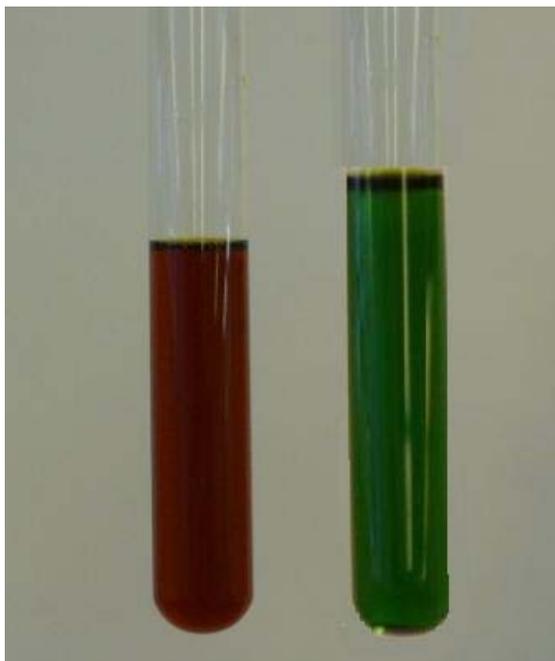
По окончании опыта удаляют сжиженный газ и разбирают прибор. Смазанные шлифы вытирают фильтровальной бумагой или промывают эфиром. Затем весь прибор тщательно моют, высушивают в сушильном шкафу, удаляя теплый воздух при помощи водоструйного насоса, и шлифы снова смазывают ланолином.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ БИХРОМАТОМ КАЛИЯ

Реакция протекает по уравнению



Для опыта пользуются кристаллическим бихроматом калия и концентрированной



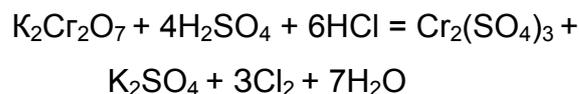
inc.bme.hu

Реакция $K_2Cr_2O_7$ и HCl

HCl (уд. вес 1,19). Реакцию ведут при нагревании слабым огнем на сетке; с прекращением нагревания хлор перестает выделяться.

Опыт. Используется тот же прибор, что и при получении хлора по способу Шееле, только в колбу вместо MnO_2 вводят $K_2Cr_2O_7$.

Реакцию получения хлора окислением соляной кислоты бихроматом можно вести и в присутствии серной кислоты:



Для получения небольших количеств хлора реакцию можно проводить в пробирке с газоотводной трубкой.

В реакционном сосуде заметен переход от оранжевого к зеленому цвету.

При окислении соляной кислоты вместо бихромата калия можно пользоваться хромовым ангидридом.

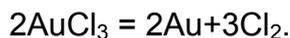
В этом случае реакция идет по уравнению



Опыт. В пробирку с темно-красными кристаллами хромового ангидрида добавляют концентрированную HCl . Наблюдают изменение окраски от красной до зеленой, характерной для ионов трехвалентного хрома.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ХЛОРИДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Опыт. При термическом разложении хлорного золота образуется желтый порошок металлического золота и выделяется хлор



Опыт ведут в пробирке с небольшим количеством хлорного золота; для лучшей видимости пользуются белым экраном.

Хлорное золото — кристаллическое твердое вещество желто-оранжевого цвета, улетучивающееся при нагревании.

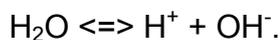
Этим способом получения хлора не пользуются; способы, описанные до этого, являются более дешевыми.



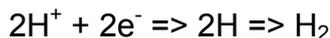
III. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ (26%-НЫХ)
РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Электролиз поваренной соли — основной техникой способ получения хлора.

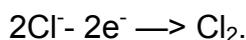
Электролиз водного раствора поваренной соли идет по следующей схеме:



На катоде выделяется водород



и накапливаются ионы OH^- , образующиеся в результате диссоциации воды; ионы натрия остаются в растворе. На аноде выделяется хлор



Раствор у катода благодаря наличию ионов OH^- приобретает щелочные свойства.

Если хлор взаимодействует с материалом, из которого изготовлен анод, то на аноде происходят вторичные процессы. В том случае, когда анодное пространство не отделено от катодного, выделяющийся хлор проникает в катодное пространство и реагирует с гидратом окиси натрия. При этом на холоду образуется гипохлорит натрия



а при нагревании — хлорат натрия



который в результате дальнейшего электролиза превращается в перхлорат.

При разделении анодного и катодного пространства можно получать наряду с газообразным хлором также и гидрат окиси натрия. По применяемым системам разделения анодного и катодного пространства различают три важнейших способа: в ваннах с фильтрующими диафрагмами и в электролизерах с колоколом и с ртутным катодом.

Описанные ниже опыты знакомят с принципами промышленного получения хлора.

Опыт. В стакан емкостью 150—200 мл, наполненный насыщенным (приблизительно 26%-ным) раствором поваренной соли, к которому добавлено немного красного раствора лакмуса или бесцветного раствора фенолфталеина, помещают два электрода. Электроды соединяют с источником постоянного тока с минимальным напряжением 4 в; в цепь включают переменное сопротивление, амперметр, вольтметр и прерыватель (по схеме, приведенной на рис. 69).

Катодом служит железный гвоздь длиной 6—8 см и диаметром 0,6 см или медный стержень такого же размера. Анодом служит угольный стержень от батарейки

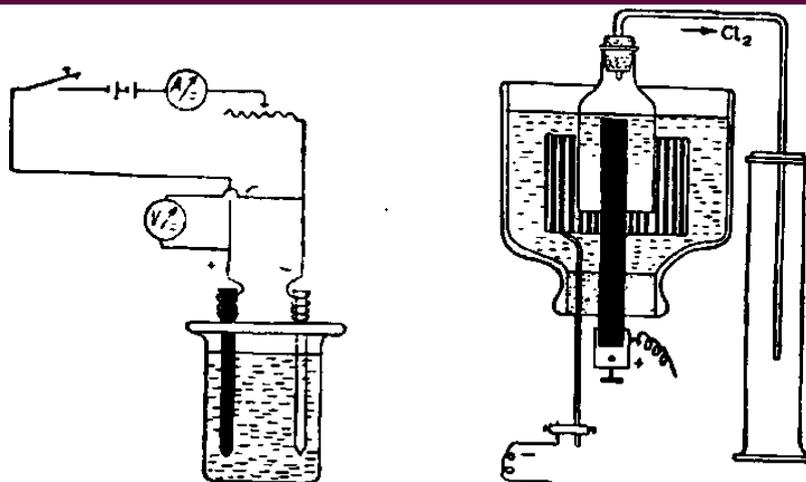
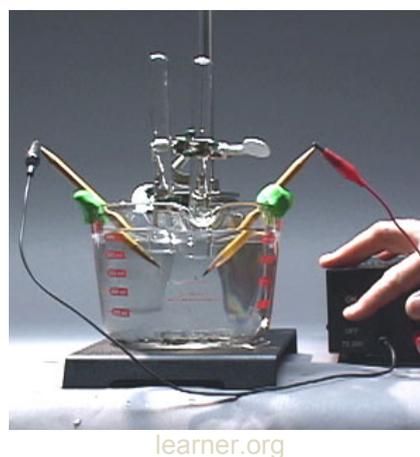
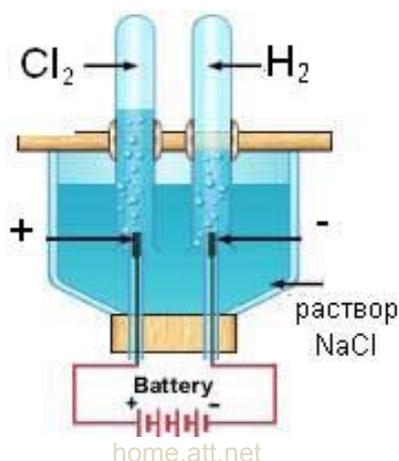


Рис. 69 и 70



карманного фонаря или гальванического элемента, равный по размерам катоду. Электроды закрепляют в парафинированном деревянном кружке или кусочке картона. Источником электрического тока служат два аккумулятора, соединенные последовательно, или выпрямленный ток от осветительной сети.

Через некоторое время после начала электролиза раствор вокруг катода окрашивается в синий цвет, если к нему добавлен лакмус, или в красный, если был добавлен фенолфталеин. В то же время у анода обесцвечивается лакмус и по запаху обнаруживается выделяющийся хлор.

Вместо стакана можно пользоваться электролизером в виде U-образной трубки высотой 10—12 см и диаметром 1—1,5 см, с боковыми трубками или без них. Оба конца U-образной трубки закрывают парафинированными пробками, через которые проходят электроды. Если U-образная трубка не имеет боковых отводов, то в пробках делают щель, через которую удаляются выделяющиеся при электролизе газы. При пользовании U-образной трубкой источник электрического тока должен быть напряжением 6 в. Электролизер доверху не наполняют раствором поваренной соли.

Для лучшего наблюдения выделения хлора у анода позади электролизера помещают белый экран.



Опыт. Получение постоянного тока хлора.

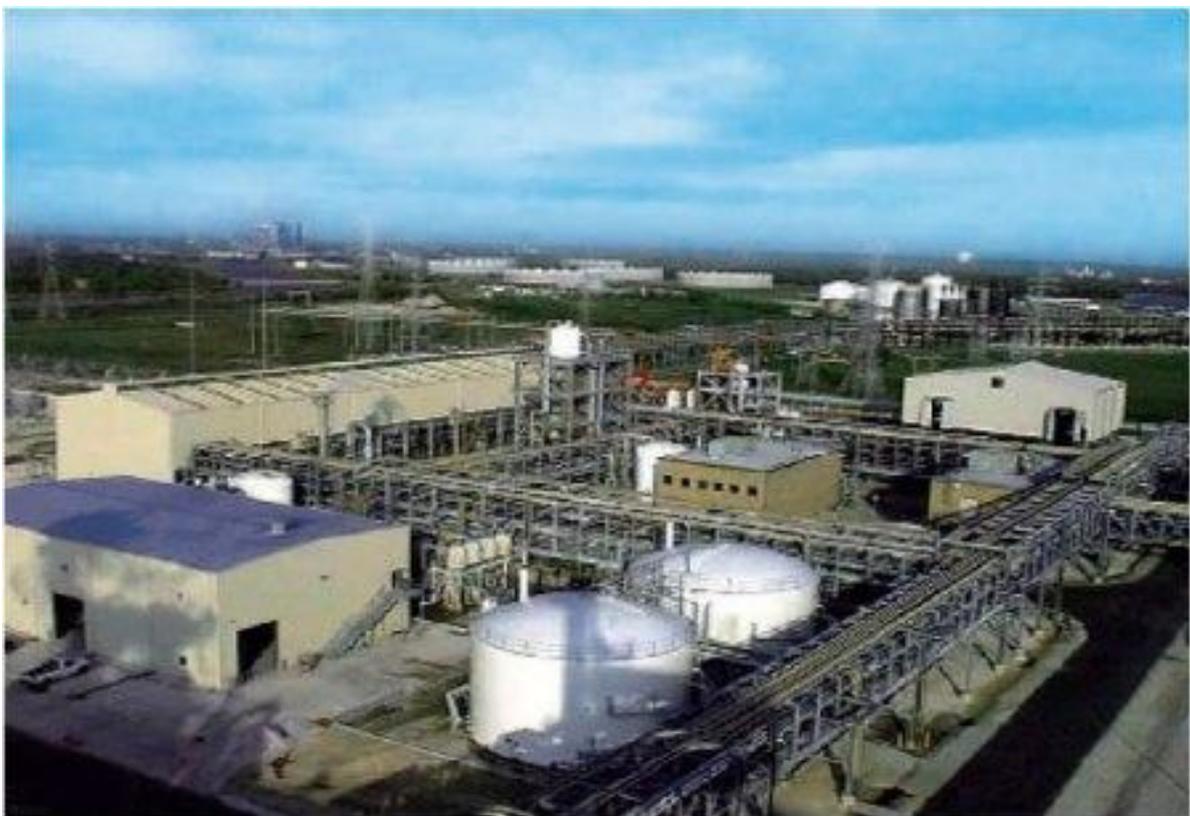
Собирают прибор в соответствии с рис. 70. Самодельным электролизером в этом опыте служит стеклянная банка диаметром 10—12 см; нижнюю часть ее отрезают на расстоянии 8—9 см от горлышка.

Горлышко банки закрывают парафинированной корковой пробкой, сквозь которую пропускают два электрода.

Катод, имеющий форму цилиндра, может быть изготовлен из жести от консервной банки или из спирали медной проволоки диаметром 0,5 см. Высота цилиндра или спирали около 5 см. К цилиндру припаивают толстую железную или медную проволоку, которую пропускают через парафинированную пробку в горлышке электролизера.

Анодом может служить угольный стержень толщиной 5—7 мм и длиной около 20 см. Чтобы налитый раствор не вытекал, пробку электролизера после установки электродов вновь заливают парафином.

Над анодом в зажиме штатива укрепляют самодельный стеклянный колокол, которым служит склянка с отрезанным дном. Диаметр колокола 5 см, высота 6—8 см. Сквозь парафинированную пробку в шейке колокола пропускают загнутую на 180° стеклянную трубку диаметром 0,5 см.



bayertechnology.com

Завод электрохимического получения хлора



Для проведения опыта электролизер наполняют почти доверху насыщенным раствором поваренной соли и соединяют цепь с источником электрического тока, имеющим напряжение не менее 6 в. Через несколько минут становится заметным выделение на аноде хлора, который можно собрать в любой стеклянный сосуд.

В щелочном характере раствора, заключенного между стенками электролизера и катодом, можно убедиться, добавив к нему немного красного раствора лакмуса или бесцветного раствора фенолфталеина. На катоде образуются пузырьки водорода.

Опыт. *Электролитический способ непрерывного получения хлора с помощью прибора, изображенного на рис. 71.* Катодом служат сами стенки электролизера, изготовленного из жестяной банки. Для присоединения к источнику электрического тока к стенкам сосуда припаивают провод. На противоположной стороне выгибают носик для стока в стакан излишнего раствора соли. Стеклянный колокол сооружают из склянки диаметром 10—12 см с отрезанным дном (на расстоянии 16—18 см от горлышка). Горлышко колокола закрывают парафинированной корковой пробкой, через которую пропускают отводную трубку, капельную воронку и угольный электрод (диаметром 5—7 мм), служащий анодом.

Отводная трубка необходима для удаления из колокола хлора, а капельная воронка — для питания электролизера насыщенным раствором поваренной соли. Если нет капельной воронки, вместо нее можно использовать воронку без крана, соединенную при помощи отрезка резиновой трубки (на которой устанавливают винтовой зажим) со стеклянной трубкой.

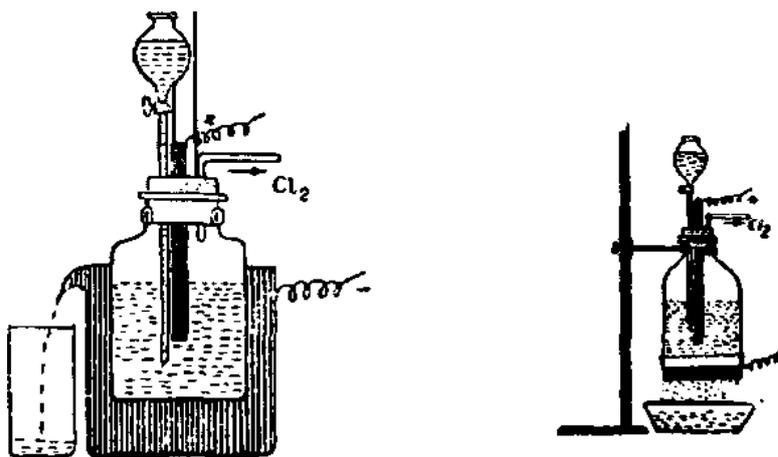


Рис. 71 и 72

После наполнения электролитической ванны и капельной воронки насыщенным раствором поваренной соли открывают кран капельной воронки таким образом, чтобы через носик электролизера раствор стекал по каплям. По мере поступления в электролизер раствора соли он вытесняет в стакан образовавшийся в процессе



электролиза раствор NaOH.

Для электролиза пользуются источником электрического тока с напряжением не менее 6 в.

После наполнения электролизера раствором поваренной соли и включения тока на аноде выделяется газообразный хлор, которым наполняют различные сосуды, применяя способ вытеснения воздуха.

При закрытом электролизере можно собирать и водород. Описанный прибор не пригоден для получения больших количеств хлора.

Опыт. *Непрерывный электролитический диафрагменный способ получения хлора* при помощи прибора, изображенного на рис. 72. В качестве электролизера служит склянка диаметром 10—12 см с отрезанным дном (на расстоянии 16—18 см от горлышка). К тщательно отшлифованному срезу склянки плотно привязывают увлажненный кружок из асбестового картона толщиной 1 мм. На асбестовый картон накладывают катод в виде густой медной сетки, который также плотно привязывают к склянке и соединяют с отрицательной клеммой источника электрического тока.

В парафинированную пробку, которой закрыто горлышко склянки (колокола), вставляют капельную воронку, отводную трубку и угольный анод диаметром 5—7 мм. Капельная воронка служит для питания электролитической ванны насыщенным раствором поваренной соли, а отводная трубка — для наполнения хлором различных сосудов.

Электролизер наполняют раствором поваренной соли приблизительно наполовину, следя за тем, чтобы раствор медленно просачивался через асбестовую диафрагму в подставленный под катод кристаллизатор (от уровня раствора в колоколе зависит скорость его фильтрации).

При проведении опыта следят за тем, чтобы уровень раствора в электролизере и скорость истечения его из капельной воронки сохранялись постоянными. Источник электрического тока должен иметь минимальное напряжение 6 в.

После наполнения прибора раствором включают ток и следят за выделением хлора на аноде.

При помощи индикаторов устанавливают щелочной характер раствора в кристаллизаторе.

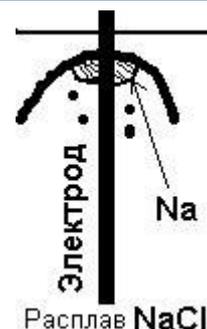
Этот прибор также не может служить для получения больших количеств хлора.

В промышленности диафрагменный способ встречается в системе Биллитера, в ваннах с фильтрующими диафрагмами, в электролизерах с колоколом. В способах с ртутным катодом используются электролитические ванны типа Кастнера и Кельнера или Сольве.



фото VadMat
(chemportal.org.ua)

Установка для электролиза расплава NaCl и шарики полученного натрия в керосине. Электролизер работает от блока питания компьютера. Electrodes steel. Cathode should have a special construction: in the upper part of it is placed an inverted cap, under which is collected molten sodium. In the opposite case sodium will rise to the surface of the NaCl melt (remember, that sodium - light metal) and instantly burn.



СОБИРАНИЕ ХЛОРА

Так как хлор является ядовитым газом, прежде чем приступить к опытам по изучению его свойств, необходимо знать, как и в какие сосуды его собирают.

Опыты по изучению свойств хлора обычно проводят в пробирках, цилиндрах, банках, склянках и других сосудах из бесцветного стекла.

Сосуды с собранным хлором должны быть плотно закрытыми. Закрывают их стеклянными пластинками, парафинированными (прокипяченными в парафине и припудренными тонкоизмельченным мелом) пробками и реже резиновыми пробками. Сосуды заполняют хлором, применяя способ вытеснения воздуха, за наполняемым сосудом устанавливают белый экран. Очень редко сосуды наполняют хлором, применяя способ вытеснения раствора поваренной соли.

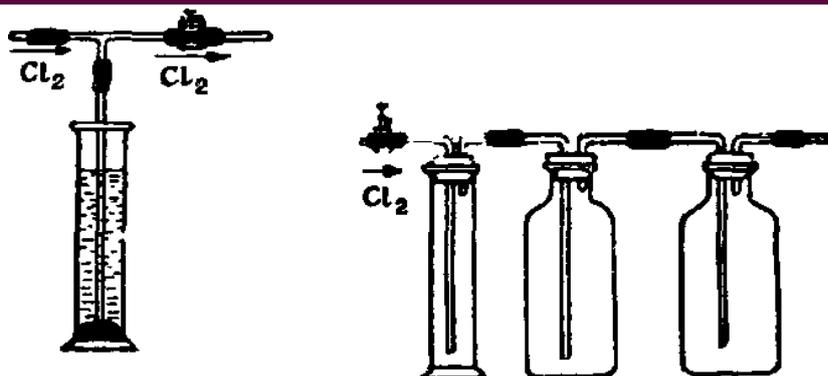


Рис. 73 и 74

При наполнении сосуда по способу вытеснения воздуха трубка, по которой поступает хлор, должна доходить до дна сосуда.

При собирании хлора пользуются слабым током, так как при сильной струе хлора сосуд заполняется не чистым хлором, а его смесью с воздухом. Чтобы лучше следить за наполнением сосуда хлором, вечером эту работу ведут при синем свете.

Во избежание колебания воздуха в сосуде, которое мешает наполнению его хлором, сосуд (банку, цилиндр) прикрывают стеклянной пластинкой или кружком толстого картона (предварительно прокипяченного в парафине) с отверстием для трубки, по которой поступает хлор. После наполнения сосуд закрывают пластинкой без отверстий.

Если сосуд с собранным хлором предназначен для сжигания в нем металлов, на дно его предварительно насыпают слой песка толщиной в 2—3 см, чтобы сосуд не лопнул от соприкосновения с расплавленным металлом.



atlasshrugs2000.typepad.com

Баллоны с хлором

Сосуды наполняют хлором под сильной тягой. Трубку, по которой поступает хлор из прибора, предварительно соединяют с предохранительной трубкой, опущенной в цилиндр с концентрированным раствором NaOH (1 : 5). Этот сосуд (рис. 73) является предохранительным, или абсорбционным. Чтобы увеличить сопротивление столба жидкости в абсорбционном сосуде, на дно его наливают несколько миллилитров ртути, в которую опускают кончик

предохранительной трубки. Предохранительную трубку при помощи отрезка резиновой трубки с винтовым зажимом и стеклянной трубки соединяют с наполняемыми сосудами.



train-photo.ru

Цистерна с хлором

Открывая или закрывая винтовой зажим по желанию, хлор направляют либо в наполняемый, либо в абсорбционный сосуд. Наличие абсорбционного сосуда и тяги обеспечивает благоприятные условия для работы экспериментатора (предохраняют его от вдыхания хлора).

Описанную выше Т-образную трубку можно соединить не с сосудом, содержащим гидрат окиси натрия, а с длинной стеклянной трубкой, по которой избыток хлора можно направить в вытяжную трубу.

Когда наполняют одновременно несколько сосудов, их соединяют последовательно (рис. 74); трубку от последнего сосуда в этом случае направляют за окно или в вытяжную трубу.

СВОЙСТВА ХЛОРА

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях хлор — газ желто-зеленого цвета (хлорос— зеленый). Чтобы легче определить его цвет, за прибором или сосудом устанавливают белый экран.

Хлор обладает резким, удушливым запахом; будучи ядовитым, он поражает дыхательные пути. Предельно допустимой концентрацией свободного хлора в воздухе промышленных предприятий считается 0,001 мг/л; высокая концентрация вызывает тяжелые заболевания. Поэтому опыты получения или изучения свойств хлора проводят под сильной тягой. Хлор, как и другие ядовитые газы и жидкости, никогда не



chemistry.about.com



green-planet-solar-energy.com

Газообразный хлор

нюхают, близко наклонившись к сосуду. При необходимости определить запах газа осторожно вдыхают воздух, слегка направляя его движением руки от сосуда к себе.

Хлор приблизительно в 2,5 раза тяжелее воздуха. При 0°C и давлении 760 мм рт. ст. 1 л хлора весит 3,22 г. Большая плотность хлора позволяет собирать его в сосуды путем вытеснения из них воздуха; при этом сосуды держат отверстием вверх.

Опыт. Диффузия хлора в воздух, объясняемая движением молекул газа. На стеклянный цилиндр с небольшим количеством хлорной извести CaOCl_2 и несколькими каплями концентрированной HCl ставят в перевернутом положении (отверстие к отверстию) другой цилиндр, содержащий воздух. Через некоторое время замечают, что хлор проник в воздух верхнего цилиндра, а еще через некоторое время в обоих цилиндрах наблюдается однородная смесь газов.

Точка кипения хлора -34° . Как уже указывалось при описании опыта получения хлора окислением соляной кислоты перманганатом калия, хлор можно превратить в жидкость. Это происходит под давлением 1 атм при -34° , а под давлением 6 атм — при $15-20^{\circ}$; под давлением 4 атм хлор сжижается при 0°C .

В жидком состоянии хлор имеет желтый цвет и обладает плотностью 1,57.

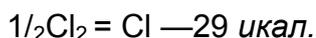
Под обычным давлением при его охлаждении до $-102,4^{\circ}$ он замерзает, превращаясь в твердую массу желтого цвета.

Критическая температура хлора $+144^{\circ}$. Благодаря высокой критической температуре хлор хранят в жидком состоянии в стальных баллонах. Необходимые сведения о правилах хранения газов в зависимости от их критической температуры были указаны в разделе, посвященном водороду.

Молекула хлора состоит из двух атомов. Переход молекулярного хлора в



атомарный возможен при высокой температуре. Схематически процесс может быть записан следующим образом:



При температурах 1940, 2270 и 2670° К содержание атомарного хлора составляет соответственно 1, 10 и 100%.

При всех описанных выше способах получают молекулярный хлор.

Для получения активного хлора (в атомарном состоянии) пользуются царской водкой (смесью трех объемов концентрированной HCl с одним объемом концентрированной HNO₃); в этом случае реакция протекает по уравнению



В молекуле хлора атомы соединены между собой ковалентной неполярной связью и могут быть разделены следующим образом:



В первом случае неравноценный разрыв молекулы происходит при гидролизе, а во втором (равноценный разрыв) — под действием света.

РАСТВОРЕНИЕ ХЛОРА В ВОДЕ

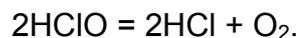
При пропускании хлора через воду происходит как физический, так и химический процесс растворения.

Физический процесс растворения сводится к простой гидратации молекул хлора. Образованный при обычной температуре гидрат хлора имеет формулу Cl₂·8H₂O. При 0° С из насыщенного хлором раствора выделяются желтые октаэдрические кристаллы состава Cl₂·6H₂O.

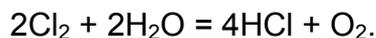
Химический процесс взаимодействия между хлором и водой ведет к образованию хлорноватистой и соляной кислот по уравнению



Очень нестойкая хлорноватистая кислота разлагается на соляную кислоту и кислород:



Поэтому реакцию между хлором и водой можно выразить следующим уравнением:



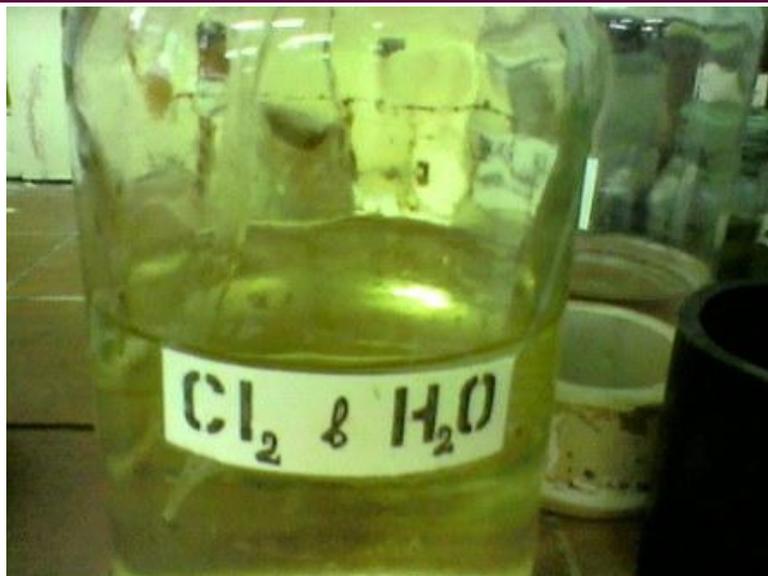


фото Светланы Гусейновой (mail.ru)

Хлорная вода

Растворимость хлора в воде при 8° максимальна; при этой температуре в 1 л воды растворяется 3,4 л хлора.

Свежеприготовленный раствор хлора в воде, который называют хлорной водой, содержит в своем составе Cl_2 , HOCl и HCl , а в сохранявшемся некоторое время растворе остается только HCl .

Разложение хлорной воды ускоряется при повышении температуры, под действием синих, фиолетовых и ультрафиолетовых лучей, а также в присутствии веществ, легко поддающихся окислению (например, SO_2 , As_2O_3 , Fe^{2+} и др.). Поэтому хлорную воду хранят в холодном месте в хорошо закупоренных чистых склянках из темного стекла.

Для получения хлорной воды пользуются прибором, схематически показанным на рис. 75. Образующийся в колбе хлор пропускают через ряд промывных склянок с дистиллированной водой, в которой он растворяется; последний сосуд с раствором гидрата окиси натрия служит для поглощения остатков хлора.

Свежеприготовленная хлорная вода имеет запах хлора, постепенно исчезающий при хранении.

Присутствие Cl_2 и HOCl обуславливает окислительные свойства хлорной воды. Хлорноватистая кислота является самым сильным окислителем; среди кислородных кислот, и в частности кислот хлора, окислительный потенциал у хлорноватистой кислоты наиболее высокий. (При изучении химических свойств хлора рекомендуется сделать ряд опытов окисления хлором в водных растворах.)

Опыт. *Взаимодействие между хлором и водой и выделение кислорода при*



действию солнечного света на хлорную воду. В кристаллизатор (стакан) с водой опрокидывают колбу с хлорной водой (рис. 76) и выставляют на солнечный свет. Через некоторое время в колбе появляются крупные пузырьки выделяющегося газа. При длительном воздействии света в колбе собирается значительное количество газа. Если поднести затем к выделившемуся газу тлеющую лучинку, можно убедиться, что это кислород. Оставшаяся в колбе жидкость к концу опыта теряет запах хлора.

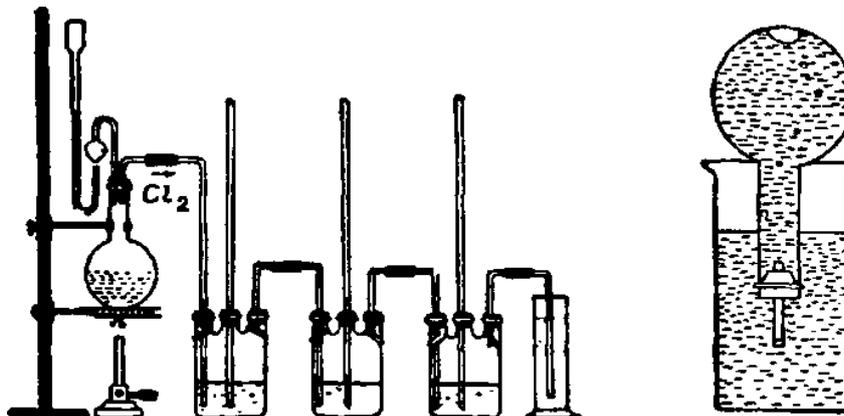


Рис. 75 и 76

Опыт. Восстановление Cl_2 до HCl (процесс, обратный получению хлора по Дикону). Реакция протекает по уравнению



Опыт проводят под тягой, пользуясь прибором, собранным в соответствии с рис. 77. Сведения о приготовлении катализатора даны при описании способа получения хлора по Дикону.

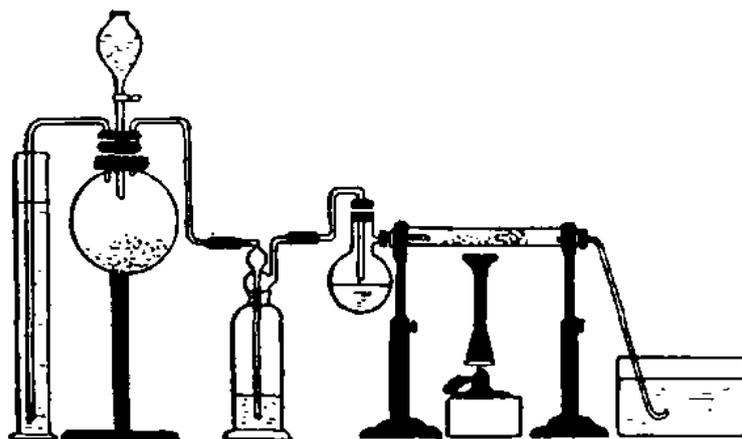


Рис. 77

В колбу насыпают немного кристаллического перманганата калия, в капельную воронку наливают концентрированную HCl , а в цилиндр, служащий в качестве предохранительного сосуда, концентрированный раствор $NaCl$.

В промывную склянку наливают воду. Следующая за промывной склянкой колбочка



Вюрца, боковая трубка которой должна доходить до катализатора, содержит дистиллированную воду и кусочки пористого фарфора. Трубка, по которой в колбочку Вюрца поступает хлор, должна доходить только до поверхности воды. Следующая за колбочкой трубка из тугоплавкого стекла длиной 20 см должна иметь небольшой

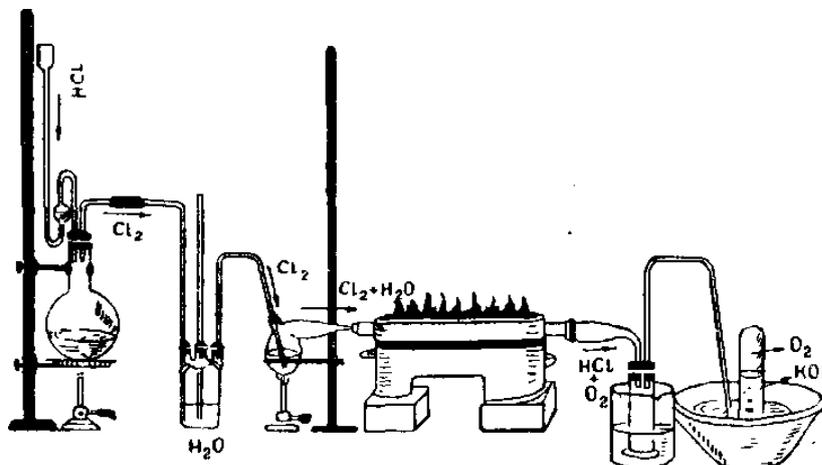


Рис. 78

наклон в сторону кристаллизатора с водой. Все пробки и трубки прибора должны быть соединены плотно.

Для проведения опыта кристаллизатор наполняют водой, сильно нагревают реакционную трубку, пропускают через прибор умеренный ток хлора и слегка нагревают колбочку Вюрца. Воду в колбочке Вюрца нагревают почти до кипения лишь после удаления воздуха из прибора. Через некоторое время выделяющиеся газы собирают в сосуд, пользуясь способом вытеснения воды. Сразу же после наполнения сосуда бросают в него небольшой кусочек КОН или NaOH для поглощения паров HCl и при помощи тлеющей лучинки убеждаются, что в сосуде содержится кислород. Для обнаружения газообразного HCl газоотводную трубку на некоторое время удаляют и подносят к реакционной трубке палочку, смоченную раствором аммиака.

Чтобы окончить опыт, следует прекратить подачу концентрированной HCl из капельной воронки в колбу с перманганатом калия. По окончании выделения хлора удаляют кристаллизатор с водой и прекращают нагревание.

Другой вариант этого опыта заключается в пропускании хлора, насыщенного парами воды, через нагретую до красного каления фарфоровую трубку прибора, изображенного на рис. 78. Выделяющийся в фарфоровой трубке хлористый водород конденсируется в первой пробирке, а во второй пробирке с раствором КОН поглощается избыток соляной кислоты и собирается кислород. В тех частях прибора, где температура не так высока, обратная реакция не идет.

(Продолжение в следующих номерах).