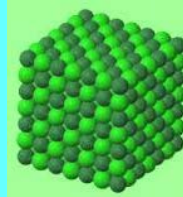




Хлор

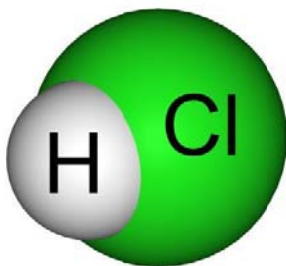
Р. Рипан, И. Четьяну

из книги РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД HCl

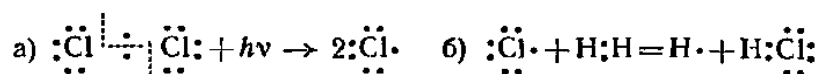


dic.academic.ru

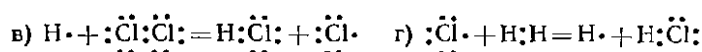
Хлористый водород открыт в XVII в. Глаубером. Содержится в вулканических газах и водах, в желудочном соке (в концентрации 0,3% вместе с пепсином и другими органическими соединениями).

СИНТЕТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

При этом имеет место ряд последовательных реакций. Молекула хлора, поглощая квант световой или тепловой энергии, диссоциирует на атомы, которые, будучи более активными, чем молекулярный хлор, реагируют с молекулами водорода, образовавшийся атом водорода реагирует с молекулой хлора, а атом хлора возобновляет весь этот цикл, в результате чего непрерывно образуются все новые и новые молекулы газообразного хлористого водорода:



Поглощенная энергия идет на расщепление молекулы хлора:



Опыты горения водорода в хлоре, хлора в водороде и соединения хлора с водородом под действием коротковолнового излучения и тепла были уже описаны в разделе, посвященном взаимодействию хлора с водородом.

Опыт. Получение хлористого водорода синтетическим способом. Установку собирают в соответствии с рис. 88. Для опыта пользуются чистым и сухим водородом и хлором. Сжигание водорода в хлоре производят с помощью специального приспособления, состоящего из Т-образной стеклянной трубки, через которую

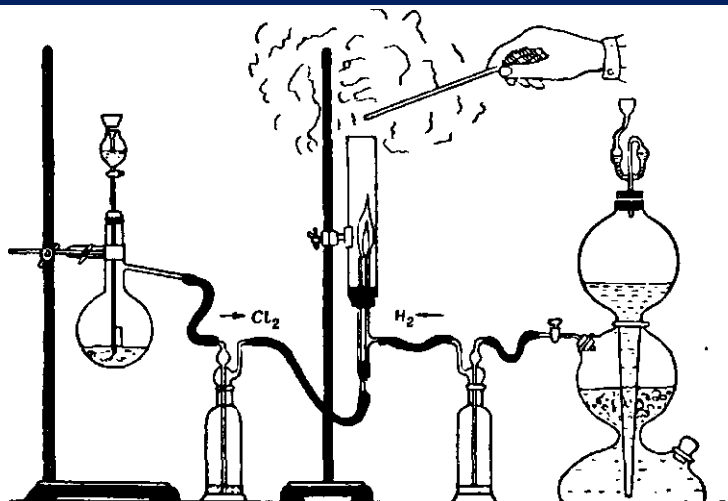


Рис 88

пропущена более узкая прямая трубка, подающая хлор.

После испытания водорода на чистоту поджигают его у открытого конца Т-образной трубки, на которую при помощи корковой пробки насаживают стеклянный цилиндр (или ламповое стекло), защищающее пламя от колебания воздуха. При пропускании хлора водород также спокойно продолжает гореть и в хлоре. Присутствие образовавшегося хлористого водорода можно обнаружить, если к верхнему концу цилиндра поднести смоченную синим раствором лакмуса бумагу, полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором нитрата серебра, или стеклянную палочку, смоченную раствором $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ток водорода и хлора регулируют так, чтобы водород по возможности полностью соединился с хлором и в образовавшейся соляной кислоте не было избытка хлора. Обычно получаемые в лаборатории вещества рассеиваются в воздухе, в то время как в промышленности их улавливают и подвергают дальнейшей переработке, пропуская через приспособления, в которых хлористый водород конденсируется и абсорбируется в воде, образуя соляную кислоту.

Промышленный способ синтетического получения соляной кислоты основывается на сжигании водорода в хлоре. Соединение отдельно поступающих хлора и водорода происходит в кварцевых печах (реакционная камера может быть заполнена огнеупорным материалом, играющим роль теплового регулятора), конденсация паров соляной кислоты осуществляется в керамических змеевиках, а абсорбция — в гранитных башнях, заполненных коксом, омываемым водой, в керамических башнях, кварцевых, фаолитовых (пластмасса, получаемая смешением резольной смолы с асбестом) или танталовых сосудах.

Температура пламени водорода в хлоре достигает 2400° . При сжигании водорода в хлоре избыток водорода может составлять 4— 8%; избыток его сверх 20% приводит к взрыву.



Завод хлористоводородной кислоты sitara.com.pk, oilzip.ru

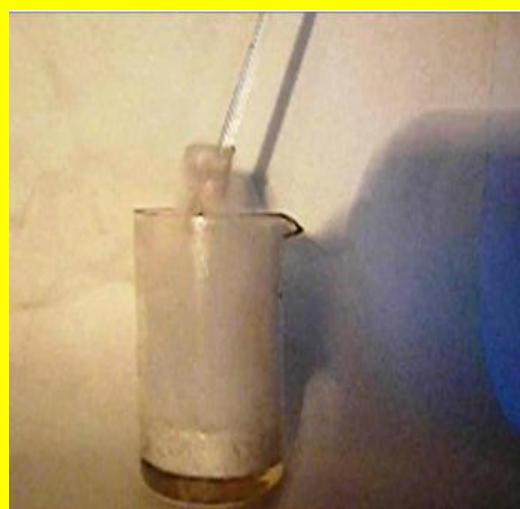
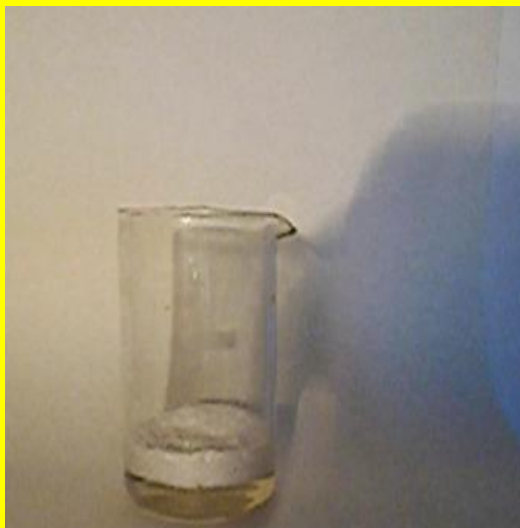


Цистерны с соляной кислотой metalko.com.pl

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПО СПОСОБУ ГЛАУБЕРА (ДЕЙСТВИЕМ
КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ H_2SO_4 , НА $NaCl$)

Для этой цели пользуются сухой поваренной солью и концентрированной (92— 93%-ной) H_2SO_4 ; при разбавленной серной кислоте получается разбавленной и соляная кислота.

Реагирующую массу нагревают до высокой температуры, так как реакция, лежащая в основе этого процесса, протекает эндотермически.



Реакция NaCl и концентрированной H₂SO₄ при комнатной температуре. Образование газообразного HCl можно доказать с помощью влажной индикаторной бумажки или ватки, смоченной раствором аммиака фото В.Н. Витер

Образование HCl протекает в две стадии:



Обычно кислоту получают, действуя на соответствующую соль более сильной кислотой. В данном случае более сильной является HCl, и все же получение ее возможно потому, что образующийся газообразный хлористый водород удаляется из системы. Он направляется в поглотительные башни или сосуды с водой; растворяясь в воде, HCl образует соляную кислоту различной концентрации. Соединение Na₂SO₄·10H₂O носит название глауберовой соли.

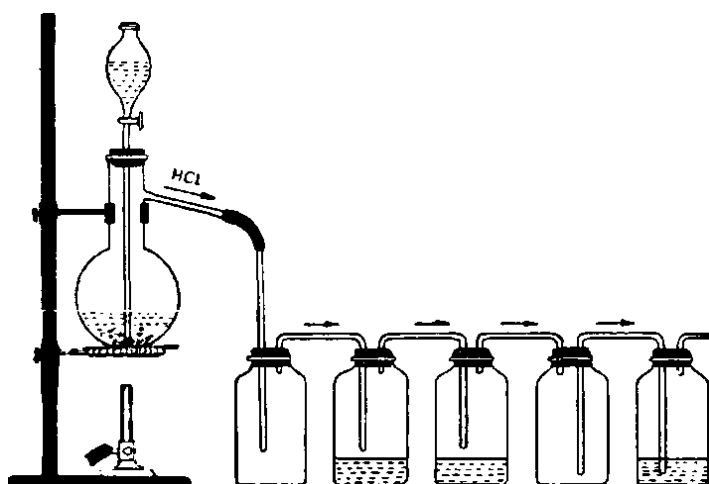


Рис 89



Упрощенный прибор для получения СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ dkimages.com

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 89. В колбу Вюрца насыпают сухой поваренной соли, в капельную воронку наливают 70%-ный раствор H_2SO_4 , а в поглотительные сосуды — воду и раствор KOH . В этом приборе поглотителями служат соединенные последовательно стеклянные банки. Первая и четвертая банки пустые, вторая и третья — с дистиллированной водой для растворения хлористого водорода и образования водного раствора соляной кислоты; последняя пятая банка содержит раствор KOH и служит для улавливания остатков не растворившегося в воде хлористого водорода.

Горлышко банок плотно закрывают пробкой, через которую пропускают две трубки. Трубки, по которым поступает газообразный HCl в банках с водой, не доходят на 1—2 мм до поверхности воды (в воду не опускают во избежание засасывания HCl из одной банки в другую), а в банке с раствором KOH трубку опускают в раствор.

Первая пустая банка (предохранительный сосуд) предохраняет от засасывания соляной кислоты в колбу Вюрца, а предпоследняя пустая банка устанавливается на случай засасывания раствора KOH .

Если кристаллы $NaCl$ крупные, то серную кислоту добавляют очень осторожно во избежание образования пены.

Газообразный HCl при обычной температуре и слабом нагревании образуется по приведенной выше реакции (первая стадия).

По окончании опыта прекращают нагревание, разбирают прибор и определяют

удельный вес полученного раствора HCl. Зная удельный вес, по таблице определяют процентное содержание, а зная объем полученного раствора и количество израсходованного сырья, определяют, какой выход дает этот способ в сравнении с теоретическим расчетом.

Вместо колбы Вюрца можно использовать любую колбу (пробирку) с капельной воронкой и отводной трубкой; вместо банок можно применить различные промывные склянки.

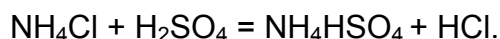
Сухой NaCl можно заменить сухим KCl, а вместо 70%-ного раствора H₂SO₄ взять 40%-ный раствор ортофосфорной кислоты H₃PO₄. (Первая стадия реакции KCl + H₃PO₄ = KH₂PO₄ + HCl протекает без подогревания.)

Когда хотят получить сухой газообразный HCl, колбу Вюрца соединяют с двумя промывными склянками (в одной — техническая HCl, в другой — концентрированная H₂SO₄) и ванной со ртутью. Газообразный HCl собирают в пробирке над ртутью или способом вытеснения воздуха в сосуды, которые держат отверстием вверх. Наполнение сосуда в этом случае становится заметным по распространяющемуся резкому запаху и появлению белого дыма над сосудом (жадно поглощая воду, HCl конденсирует содержащиеся в воздухе пары воды).

В промышленности при получении HCl этим способом нагревание реагирующей массы производится в муфельных механических печах. В итоге образуется хлористый водород и нейтральный сульфат натрия; следовательно, в этом случае имеют место обе стадии реакции.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Уравнение реакции:



Аппарат Киппа заряжают хлористым аммонием (в кусках) и технической серной кислотой. Вместо аппарата Киппа можно использовать любой прибор, позволяющий получать без нагревания газ при взаимодействии жидкого и твердого вещества.

В этом опыте газообразный хлористый водород также можно собирать в различные сосуды, применяя способ вытеснения воздуха (ртути), или растворять в дистиллированной воде.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ВЫТЭСНЕНИЕМ ЕГО
КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ H₂SO₄ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

Опыт. В коническую колбу, присоединенную к водоструйному насосу и содержащую концентрированную соляную кислоту, приливают по каплям из капельной воронки концентрированную H₂SO₄. Вытесняемый концентрированной H₂SO₄ из водного раствора газообразный хлористый водород просушивают путем пропускания его через промывную склянку с концентрированной H₂SO₄.

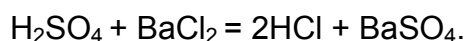
ПРИМЕСИ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ СОЛЯНУЮ КИСЛОТУ

Техническая соляная кислота содержит примеси серной кислоты, хлорного железа, треххлористого мышьяка, сернистой кислоты и солей, внесенных с водой, использованной для получения водных растворов хлористого водорода.

Серная кислота в очень небольших количествах переносится газообразным хлористым водородом; при получении соляной кислоты хлорное железо и H₂SO₃ образуются в результате действия H₂SO₄ (при высокой температуре) на чугунные стенки котлов, в которых получают HCl, а треххлористый мышьяк попадает с H₂SO₄ при получении ее из пиритов, содержащих мышьяковистые соединения.

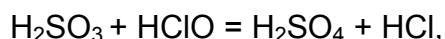
ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Присутствие серной кислоты обнаруживают с помощью хлористого бария, с которым она реагирует по уравнению



После отделения осадка BaSO₄ через фильтрат пропускают ток хлора и снова добавляют BaCl₂.

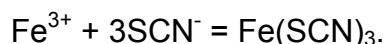
Образовавшаяся в результате взаимодействия хлора с водой хлорноватистая кислота окисляет сернистую кислоту до серной по уравнению



которую затем снова определяют с помощью BaCl₂.

Присутствие треххлористого мышьяка определяют в кислой среде при помощи сероводорода, который с мышьяком образует желтый осадок AsCl₃.

Для открытия иона трехвалентного железа (FeCl₃) используют какой-либо растворимый роданид; реакция протекает по уравнению



Образующийся при этой реакции роданид железа имеет кроваво-красный цвет.



Образование белой мути при добавлении $BaCl_2$ указывает на присутствие сульфатов, образование красного раствора при добавлении NH_4SCN доказывает наличие железа фото В.Н. Витер

ОЧИСТКА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

В загрязненную соляную кислоту добавляют двуокись марганца MnO_2 . Образующийся в результате взаимодействия соляной кислоты и двуокиси марганца хлор разлагает воду, при этом выделяется кислород, окисляющий сернистую кислоту до серной. Затем добавляют BaS , который осаждает сразу H_2SO_4 и $AsCl_3$. После отделения осадка фильтрат подвергают перегонке, для чего пользуются колбой Вюрца, которую соединяют с приемником через холодильник Либиха и аллонж.

В колбу Вюрца через пробку вводят термометр. Если концентрация соляной кислоты достигает 20,24%, то она перегоняется при постоянной температуре 110° (азеотропная смесь). При нагревании соляной кислоты более высокой концентрации сперва улетучивается хлористый водород, пока не получится 20,24%-ный раствор; если же нагревать соляную кислоту более слабой концентрации, то испаряется преимущественно вода, пока концентрация HCl в растворе не достигнет 20,24%.

СВОЙСТВА ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ПРОВЕРКА ИХ

В обычных условиях хлористый водород является бесцветным газом; на воздухе дымит вследствие образования с парами воды капелек тумана; обладает резким запахом; сильно раздражает верхние дыхательные пути; обладает очень кислым вкусом (можно попробовать на вкус 0,3%-ный водный раствор HCl).

Плотность газообразного хлористого водорода относительно воздуха при $0^\circ C$ равна 1,2601; один литр газообразного хлористого водорода при $0^\circ C$ весит 1,639 г.

СОБИРАНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Поскольку газообразный хлористый водород тяжелее воздуха, его собирают в сосуды как жидкость, применяя способ вытеснения воздуха.

Сильно растворяющиеся в воде газы (HCl , NH_3 и др.) собирают в закрытые с одного конца стеклянные трубки, в капельные воронки или другие сосуды над чистой ртутью.

Хлористый водород можно собирать в закрытую с одного конца трубку длиной 20—25 см, диаметром 1,5 см, наполненную ртутью и опрокинутую в чашку со ртутью.

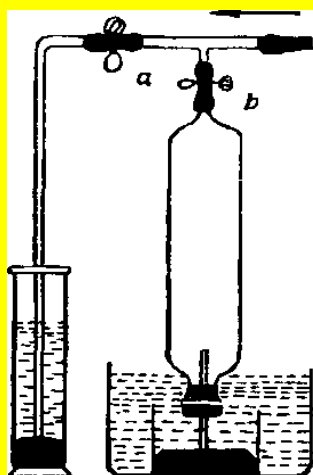


Рис. 90

Заполнение колбы HCl фото В.Н. Витер

Края открытого конца трубки должны быть отшлифованными, чтобы трубку можно было плотно закрыть стеклянной пластинкой.

Аппарат Ребенсторфа (рис. 90) служит для собирания растворимых в воде газов, например HCl (или NH_3).

В большой кристаллизатор с водой помещают меньший кристаллизатор с небольшим количеством ртути. В ртуть опускают короткую стеклянную трубочку диаметром 0,8—1 см, которую при помощи резиновой пробки соединяют с трубкой длиной 50 см и диаметром 4 см, служащей для собирания газов.

Наверху широкая трубка при помощи Т-образной трубки и отрезков резиновых трубок (с зажимами а и b) соединена с одной стороны с источником газа, а с другой — со стеклянной трубкой, доходящей почти до дна цилиндра с небольшим количеством ртути.

Для собирания газа закрывают зажим b, открывают зажим а и продуванием газа удаляют воздух из длинной трубки, конец которой опущен в ртуть. (Воздух считают удаленным, когда проходящие через ртуть пузырьки газа полностью поглощаются водой.)

Затем закрывают зажим а, открывают зажим б и удаляют воздух из широкой трубки. (Воздух будет удален из трубки, и она заполнится газом, когда проходящие через ртуть пузырьки будут полностью поглощены водой.)

Широкую трубку, служащую для собирания газообразного HCl (или NH₃), можно заменить воронкой (цилиндрической или круглой) или ламповым стеклом, плотно закрытым сверху и снизу резиновыми пробками, через которые должны проходить небольшие стеклянные трубки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ГАЗООБРАЗНОГО АММИАКА

Экспериментально проверяют закон, согласно которому скорость диффузии газов обратно пропорциональна корню квадратному из плотности газов.

Молекулярный вес хлористого водорода 36,45; плотность его по отношению к водороду равна $36,45 : 2 \approx 18,23$; $(18,23)^{1/2} = 4,27$.

Молекулярный вес газообразного аммиака равен 17; плотность его по водороду равна $17 : 2 = 8,5$; $(8,5)^{1/2} = 2,93$. Отношение квадратных корней:

$$4,27/2,93 = 1,46/1 \approx 1,50/1 \text{ или } 3/2$$

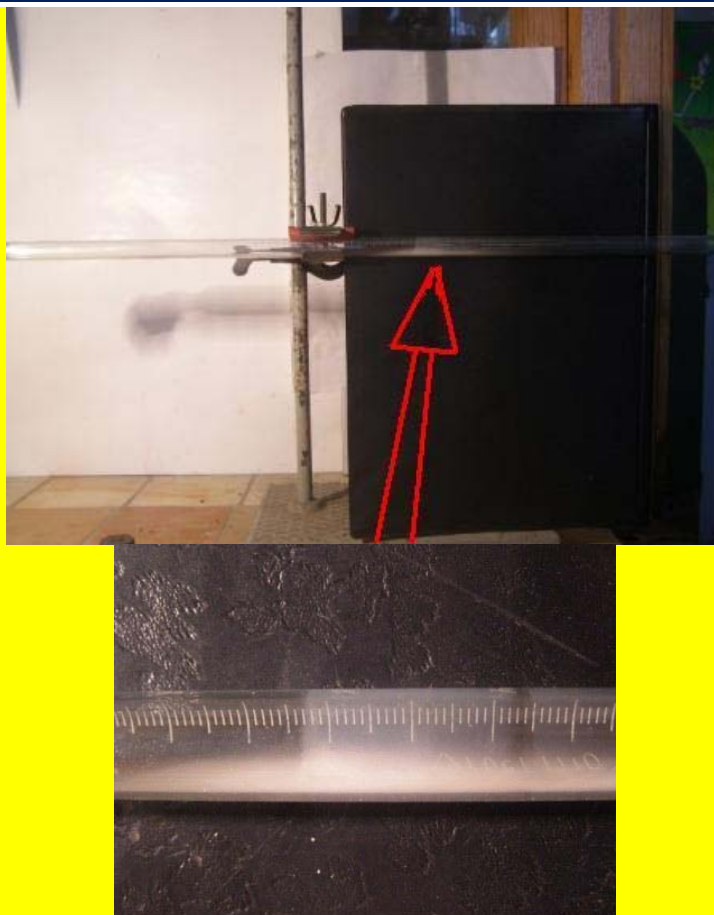
Следовательно, отношение скоростей диффузии HCl и NH₃ будет равно

$$V(\text{HCl})/V(\text{NH}_3) = 3/2$$

Таким образом, если принять, что какой-то объем состоит из пяти равных частей, то в одно и то же время в результате диффузии он на $3/5$ заполнится аммиаком и на $2/5$ — хлористым водородом.

Опыт. В оба конца стеклянной трубки длиной 50 см и диаметром 2—3 см, укрепленной в горизонтальном положении в зажиме штатива, вводят одновременно по тампону ваты, причем один пропитанный 1 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19, 37%-ная), другой — 1 мл концентрированного раствора NH₃ (уд. вес 0,91, 25%-ный). Тампоны ваты закрепляются булавкой в корковой пробке. Вместо ваты можно воспользоваться фильтровальной бумагой.

Через некоторое время в трубке будет заметно появление белого дыма NH₄Cl на расстоянии, более близком к вате, пропитанной соляной кислотой. Если измерить расстояние между концами трубки и местом появления белого дыма NH₄Cl, то можно убедиться, что NH₄Cl появился на расстоянии $2/5$ длины трубки, считая от ваты, смоченной HCl.



Диффузия газообразных HCl и NH_3 в бюретке фото В.Н. Витер

Хлористый водород сжимается при $+10^\circ\text{C}$ и давлении 40 *атм* или при -83°C и давлении 1 *атм* (жидкость содержит 99,9% HCl).

Жидкий хлористый водород не проводит электрического тока и не реагирует с большинством металлов, с окислами, карбонатами и сульфидами.

При охлаждении хлористого водорода до $-111,3^\circ$ при обычном давлении он превращается в белую кристаллическую массу.

Критическая температура хлористого водорода $51,25^\circ$, а критическое давление 81,6 *атм*.

При обычной температуре молекулы хлористого водорода неполимеризованы. В чистом виде HCl состоит из молекул, в которых атомы связаны между собой полярной ковалентной связью.

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД РАСТВОРЯЕТСЯ В БЕНЗОЛЕ

Опыт. Готовят раствор сухого хлористого водорода в бензоле C_6H_6 , принимая меры к тому, чтобы в раствор не попали пары воды из воздуха. Бросают в приготовленный раствор кусочки цинка, водород не выделяется; он начинает выделяться только после добавления в раствор небольшого количества воды.

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД РАСТВОРЯЕТСЯ В ВОДЕ

Растворимость хлористого водорода в воде при различных температурах приводится в табл. 5.

Таблица 5

Температура, °С.....	0	10	20	30	40	50	60
Количество литров HCl, растворяющихся в 1 л воды	506,5	473,9	442,0	411,5	385,7	361,6	338,7

Хлористый водород растворяется в воде с выделением большого количества тепла по уравнению



Согласно приведенным выше данным, при 20° один объем воды растворяет 442 объема хлористого водорода; чистый хлористый водород растворяется моментально.

Опыт. Применяя способ вытеснения воздуха, наполняют пробирку газообразным хлористым водородом; закрывают ее пальцем и в перевернутом состоянии опускают в чашку со ртутью (рис. 91).

В чашку на ртуть наливают воду. Если пробирку слегка приподнять, чтобы ее отверстие оказалось в воде, то уже первые капли воды растворяют весь хлористый водород и вода моментально заполняет пробирку. Если пробирка тонкостенная, ее перед опытом обертывают мокрой тряпкой.

В кислом характере образовавшегося раствора убеждаются при помощи синей лакмусовой бумажки или бумажки универсального индикатора; можно также перед

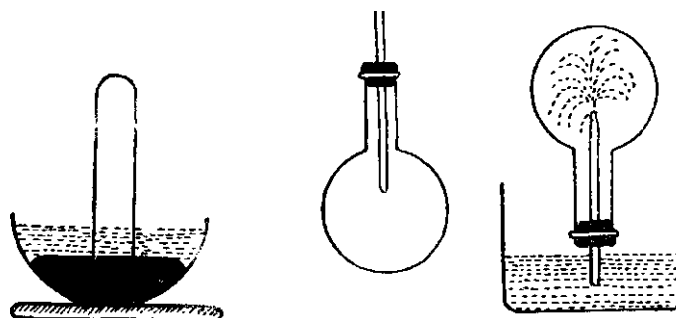
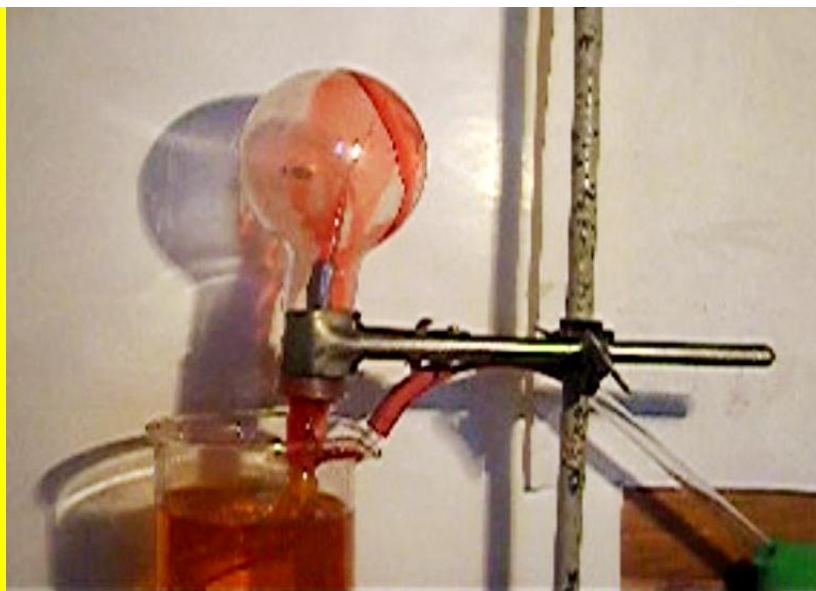


Рис. 91 и Рис. 92

опытом прибавить в чашку несколько капель разбавленного раствора NaOH и 1—2 капли раствора фенолфталеина (или синего раствора лакмуса). Вместо пробирки можно пользоваться стеклянным цилиндром, который закрывают стеклянной пластинкой, а вместо чашки — кристаллизатором.

Опыт. «Хлористоводородный фонтан»¹ (рис. 92). Совершенно сухую колбу емкостью 250—500 мл наполняют путем вытеснения воздуха газообразным хлористым водородом и плотно закрывают корковой пробкой, через которую пропущена стеклянная трубка длиной 8—10 см и диаметром 6—7 мм. В колбу трубка входит на 5—6 см; находящийся в колбе кончик трубки должен быть оттянут. Наполнив колбу хлористым водородом, вставляют пробку с оттянутой трубкой, закрывают наружный конец трубки пальцем и, не отнимая его, погружают в кристаллизатор с водой, в которую предварительно добавляют несколько капель щелочи и 2—3 капли раствора фенолфталеина или синего раствора лакмуса.

Вступив в соприкосновение с водой, хлористый водород моментально в ней растворяется. Создается разрежение, вода устремляется в колбу и бьет фонтаном (рис. 92).



«Хлористоводородный фонтан» фото В.Н. Витер

После полной нейтрализации щелочного раствора образовавшейся соляной кислотой вода в колбе обесцвечивается, если был добавлен фенолфталеин, или окрашивается в красный цвет, если добавлялся синий лакмус.

Этот опыт удобно проводить также в аппарате Ребенсторфа. Для этого надо приподнять трубку из ртути, чтобы кончик ее оказался в воде кристаллизатора. Хлористый водород, вступив в соприкосновение с водой, растворяется, вода устремляется в аппарат и бьет фонтаном (если кончик стеклянной трубки в аппарате оттянут).

Соляная кислота представляет собой раствор хлористого водорода в воде.

¹ Более подробное описание опыта «хлористоводородный фонтан» приведено в следующей статье (- прим. ред.).

Концентрированная соляная кислота содержит 37% хлористого водорода и имеет удельный вес 1,19. В соединении с водой хлористый водород образует ряд гидратов ($\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Гидрат $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствует средней концентрации между концентрированной и разбавленной соляной кислотой.

Хлористый водород растворяется и в других жидкостях, например в этиловом спирте $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, этиловом эфире $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ и др.

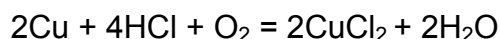
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства хлористого водорода зависят от того, в каком состоянии он находится. Хлористый водород может быть в газообразном и жидком состоянии или в растворе.

Хлористый водород в растворе является сильной кислотой. Выше уже указывалось, что кислотный характер раствора может быть установлен при помощи индикаторов: лакмуса, метилоранжа или фенолфталеина.

Ртуть и серебро при температуре 550° разлагают хлористый водород. Соляная кислота растворяет металлы, находящиеся левее водорода в ряду напряжений Вольта — Бекетова.

Металлы, расположенные правее водорода в ряду Вольта — Бекетова, растворяются соляной кислотой только в присутствии кислорода (окислителей), например:



Металлический калий при внесении его в сухой газообразный хлористый водород самопроизвольно воспламеняется.

Опыт. В нескольких пробирках и стаканах наблюдают действие разбавленной и концентрированной HCl на металлы (цинк, железо, алюминий, медь, олово) и нейтрализацию 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH .

При нейтрализации соляной кислоты основаниями образуются хлориды:



В опыте нейтрализуют 10 мл 0,1 н. раствора HCl в 10—20 мл дистиллированной воды в присутствии фенолфталеина (или метилоранжа) приблизительно 0,1 н. раствором NaOH . Соляную кислоту измеряют пипеткой (или бюреткой), воду — мензуркой, а раствор гидрата окиси натрия вводят по каплям из бюретки до изменения



Реакция цинка и HCl

фото В.Н. Витер

цвета индикатора, указывающего на нейтрализацию.

Для опыта предварительно готовят из концентрированной HCl (уд. вес которой определяют пикнометром или ареометром) 0,1 н. раствор и приблизительно 0,1 н. раствор NaOH (необходимое для этого количество NaOH помещают на часовое стекло или в химический стакан и взвешивают в закрытом виде на весах).

Опыт. В пробирку наливают 2 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19) и немного раствора (1 : 5) гидрата окиси натрия. После нейтрализации и выпаривания раствора получают осадок NaCl.

Соляная кислота вытесняет более слабые кислоты из их солей. Об этом свидетельствуют опыты получения сероводорода действием HCl на сульфиды и получения CO₂ действием HCl на карбонаты.

ПРИ ДЕЙСТВИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОКИСЛЫ ОБРАЗУЮТСЯ ХЛОРИДЫ

Опыт. Берут три пробирки, в одну кладут немного CaO (негашеной извести), во вторую — BaO, в третью — HgO (красной окиси ртути) и в каждую пробирку добавляют концентрированной HCl.

После выпаривания в первой пробирке будет остаток хлористого кальция, во второй — хлористого бария и в третьей — хлорная ртуть (осторожно, яд!).

Опыт. При соединении газообразного хлористого водорода и газообразного аммиака образуется в виде дыма хлористый аммоний — твердое белое вещество.

Если сближать открытые пробирки с концентрированной HCl и с концентрированным NH₃, то вокруг них появляется облачко хлористого аммония, который образуется по уравнению



Образование хлористого аммония можно также наблюдать при сближении двух стаканов, стеклянных палочек, лучинок, смоченных концентрированной HCl и концентрированным NH₃.

Более наглядными являются два следующих опыта (дополнение ред.).

В литровый стакан или банку налейте 10-20 мл концентрированного раствора NH₃. Слегка смочите универсальную индикаторную бумажку водой и приклейте ее к внутренней стенке. Накройте стакан стеклом и немного его встряхните, чтобы ускорить заполнение пространства парами аммиака. Бумажка станет синей.

К проволочке или стеклянной палочке прикрепите кусочек ваты и вторую полоску универсальной индикаторной бумажки. Вату и бумажку смочите в концентрированной HCl. Бумажка станет красной.



Взаимодействие HCl и NH₃ фото В.Н. Витер

Внесите ватку и бумажку с соляной кислотой в банку с парами аммиака. Сразу же появится много белого дыма, особенно если совершать ваткой легкие колебательные движения.

В другом варианте опыта на дно конической колбы насыпают несколько грамм NaHCO₃. Потом приливают 5-10 мл концентрированного NH₃. Теперь в колбу добавляют избыток концентрированного раствора соляной (или азотной) кислоты. В результате взаимодействия HCl и NH₃ появится густой белый дым NH₄Cl, а при реакции кислоты и соды образуется много CO₂. Из колбы ударит настоящий фонтан белого дыма.



К твердому NaHCO₃, смоченному раствором NH₃ добавим конц. HCl. фото В.Н. Витер

ПРОВЕРКА ОБЪЕМНОГО СОСТАВА ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРИСТОГО
ВОДОРОДА

Опыт. Проверка основана на возможности измерить объем водорода, выделяющегося при взаимодействии определенного объема хлористого водорода с амальгамой натрия по уравнению



Получение амальгамы натрия было описано в опыте получения водорода при взаимодействии амальгамы с водой.

Берут стеклянную трубку длиной 40—50 см и диаметром 10—12 мм, закрывают один ее конец резиновой пробкой, а на другой надевают резиновую трубку длиной 6—7 см.

Резиновую трубку возле стеклянной трубки закрывают зажимом Мора, а свободный конец плотно затыкают резиновой пробкой или стеклянной палочкой.

Установив стеклянную трубку в вертикальное положение (резиновой трубкой вверх), вынимают пробку из резиновой трубки, закрывают зажим, наливают в резиновую трубку немного амальгамы натрия и закрывают пробкой таким образом, чтобы в резиновой трубке не осталось воздуха.

Перевертывают трубку и наполняют ее сухим хлористым водородом.

Когда у верхнего конца трубки появится густое облачко белого дыма (означающего, что трубка наполнилась хлористым водородом), быстро вынимают стеклянную трубочку, по которой поступал HCl, и закрывают трубку резиновой пробкой. Открывают зажим, зажимают пальцами резиновую трубку, вводят таким образом амальгаму в стеклянную трубку и вновь закрывают зажим.

Перевертывают трубку несколько раз на 180° и опускают ее конец, закрытый пробкой, в кристаллизатор с водой. Вынув пробку под водой, замечают, как течет амальгама в кристаллизатор с водой, а вода поднимается в трубку. Отмечают на трубке уровень поднявшейся воды и устанавливают, что расстояние от конца трубки до метки и от метки до зажима одинаково. Этот опыт подтверждает, что водород и хлор при образовании хлористого водорода соединяются в равных объемах. Как обращаться с трубкой при проведении опыта, показано на рис. 93.

Опыт. В согнутую часть стеклянной трубки (рис. 94), наполненной путем вытеснения воздуха газообразным HCl, вводят кусочек металлического натрия (или олова). Закрывают пальцем трубку и перевертывают ее в чашечку со ртутью.

Слегка нагревают спиртовой горелкой ту часть трубки, в которой находится

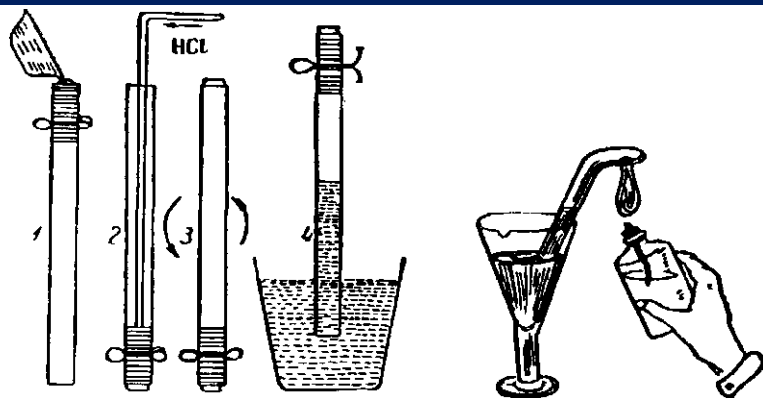


Рис. 93 и Рис. 94

металл; при этом он реагирует с хлористым водородом по уравнению



По окончании опыта замечают, что объем газа в трубке уменьшается вдвое (если вся трубка перед опытом была заполнена хлористым водородом). Опыт показывает, что при соединении одного объема водорода с одним объемом хлора образуется два объема хлористого водорода.

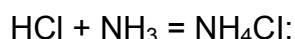
СОЛИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Соли соляной кислоты называются хлоридами. Их можно получить:

*действием хлора на металлы и металлоиды в различных условиях;

действием соляной кислоты на металлы, находящиеся в ряду напряжений слева от водорода, либо на металлы, находящиеся правее водорода, действием кислоты в присутствии окислителя, например царской водки (3 объема HCl + 1 объем HNO_3);

*в результате реакции присоединения, например:

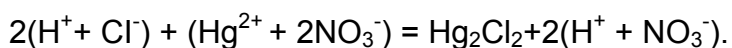
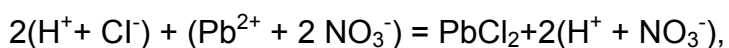
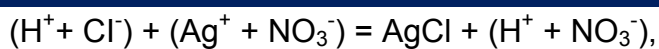


*как побочные продукты при реакциях обмена.

Для классификации хлоридов можно применить различные критерии. По растворимости они делятся на растворимые и трудно растворимые.

К растворимым относятся хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, хлорная медь, хлористый цинк, хлористый кобальт, хлористый никель, хлорное железо и т. д. К трудно растворимым хлоридам относятся AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , TiCl и др.

Опыт. Получение трудно растворимых хлоридов серебра, свинца и ртути (AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2). Эти хлориды образуются в результате реакции двойного обмена между солями растворимых хлоридов (или HCl) и растворами, содержащими ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

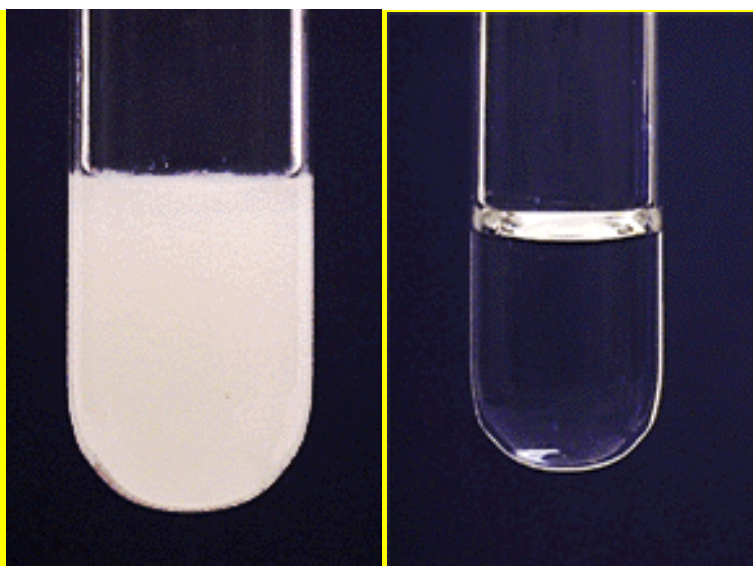
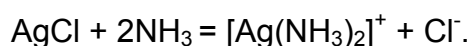
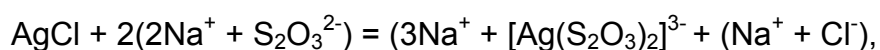
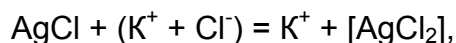


Полученный в каждом случае осадок промывают несколько раз дистиллированной водой путем декантации, затем переносят на фильтр, на котором снова промывают 2—3 раза дистиллированной водой.



Осаждение $PbCl_2$ фото В.Н. Витер

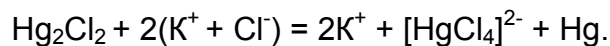
Действуя на творожистый осадок хлористого серебра хлористым калием, тиосульфатом натрия или аммиаком, убеждаются, что в этих случаях хлористое серебро растворяется в результате проходящих между ними следующих реакций:



Растворение осадка $AgCl$ под действием NH_3

public.asu.edu

Таким же образом происходит растворение хлористого свинца и хлористой ртути (каломели) в концентрированном растворе хлористого калия; при этом реакция протекает по уравнениям



В отличие от хлористого серебра, восстанавливающегося под влиянием света, хлористый свинец и хлористая ртуть устойчивы по отношению к нему (их можно хранить в коллекции полученных веществ).

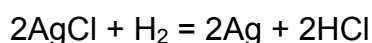
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДОМ

Многие хлористые металлы способны восстанавливаться водородом, при этом выделяется газообразный хлористый водород.

Опыт. В шарик трубки из тугоплавкого стекла кладут немного хлористого серебра, нагревают его и пропускают ток сухого водорода. Через некоторое время замечают, что в шарике появляется металлическое серебро, а из свободного конца трубки выделяется хлористый водород, образующий дымок.

После окончания восстановления тугоплавкую трубку охлаждают, продолжая пропускать сквозь нее ток водорода.

Реакция восстановления обратима, так как при нагревании серебро разлагает хлористый водород.



Хлористое серебро может быть также восстановлено водородом и без нагревания следующим образом: в пробирку с небольшим количеством хлористого серебра бросают несколько кусочков цинка и наливают немного воды, подкисленной серной или соляной кислотой.





Хлорид меди CuCl_2 также восстанавливается в растворе водородом в момент выделения (аналогично хлористому серебру) фото В.Н. Витер

Опыт. Хлористое железо, нагретое до темно-красного каления, восстанавливается водородом до металлического железа. Для восстановления в этом опыте также пользуются трубкой из тугоплавкого стекла.

ХРАНЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Соляную кислоту хранят в резервуарах, облицованных резиной, построенных из песчаника, покрытого гудроном, и изготовленных из гудронированных сосновых досок, а также в больших стеклянных оплетенных бутылках.

ПЕРЕВОЗКА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Соляную кислоту перевозят в специальных стальных цистернах, облицованных резиной, в стеклянных бутылках емкостью 30—40 л, помещенных в плетеные корзины и обложенных соломой, деревянными стружками или стеклянной ватой.

Жидкий 99,9%-ный хлористый водород перевозят в стальных баллонах.

ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Соляная кислота применяется для получения водорода, хлора, хлоридов (BaCl_2 , NH_4Cl , ZnCl_2 и др.), различных органических хлорзамещенных (хлористого этила, хлорвинила, хлорвиниловых смол, этиленхлоргидрина), а также других органических соединений (анилина, дифениламина, синтетического каучука, синтетической камфары, целого ряда красителей и т. д.).

Применяется она также для извлечения фосфатов, желатины из костей, для очистки сажи, активированного угля, для омыления, жиров и масел, в производстве глюкозы и спирта (для осахаривания крахмала), в кожевенной промышленности, в медицине при пониженной желудочной кислотности и т. д.

В аналитической химии, металлургии и гальванопластике соляная кислота служит реактивом.

Жидкий хлористый водород используется для гидрохлорирования различных органических соединений.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

Хлор не соединяется непосредственно с кислородом; все его кислородные соединения образуются в результате эндотермических реакций и разлагаются под воздействием тепла. Наиболее устойчивой из приведенных в табл. 6 кислородных кислот хлора является HClO_4 , которую можно получить в чистом виде; остальные существуют только в растворах.

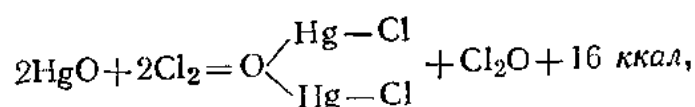
Таблица 6. Кислородные соединения хлора

Валентность	I	II	III	IV	V	VI	VII
Окислы	Cl_2O	ClO	Cl_2O_3	ClO_2	—	Cl_2O_6	Cl_2O_7
Кислоты	HClO	—	HClO_2	—	HClO_3	—	HClO_4

ОКИСЬ ХЛОРА Cl_2O (ХЛОРНОВАТИСТЫЙ АНГИДРИД)

Окись хлора была получена впервые в 1834 г. Баларом.

Опыт. Получение и свойства окиси хлора. Окись хлора получают под тягой по способу Пелуза:



действуя при 0° на свежесажденную и просушенную при 300°C желтую окись ртути HgO слабым током сухого газообразного хлора. Желтая окись ртути в этом случае легче разлагается, чем получаемая сухим способом красная окись.

Полученный в колбе *A* (рис. 95), промытый в склянке *B* и просушенный в трубке *C* хлор пропускают через охлаждаемую льдом трубку *D*, в которой находится желтая окись ртути, смешанная с обожженной пемзой.

В результате взаимодействия хлора с желтой окисью ртути образуется окись хлора и оксихлорид ртути. Образовавшуюся окись хлора собирают в охлаждаемую до 0°C реторту или трубку с шариком (*E*).

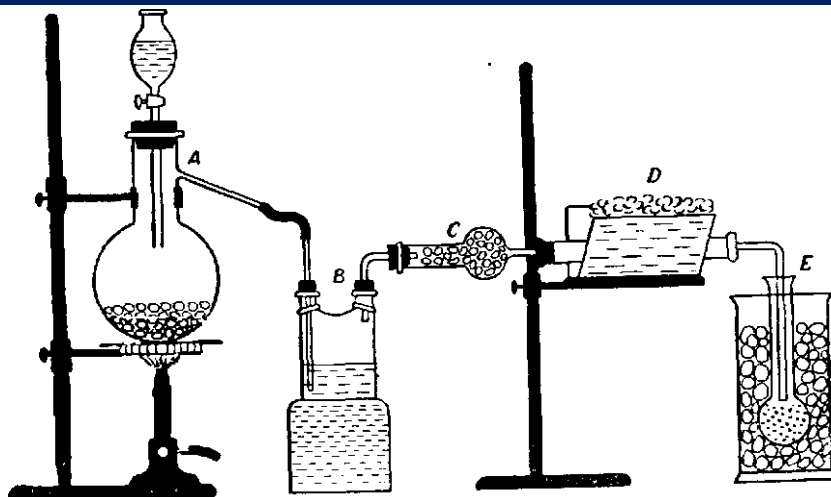
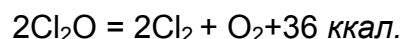


Рис. 95

В обычных условиях окись хлора — газ буровато-желтого цвета с резким запахом; поражает дыхательные органы. Плотность его относительно воздуха равна 3,007. Легко растворяется в воде, образуя хлорноватистую кислоту по уравнению

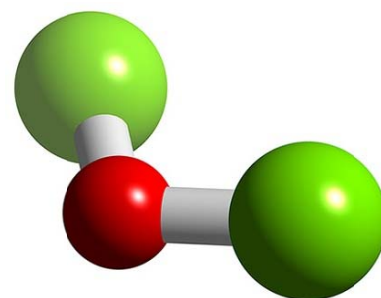
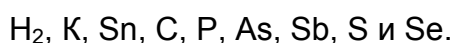


При +4° сгущается в жидкость золотисто-красного цвета. Будучи очень неустойчивым соединением, окись хлора разлагается со взрывом; при этом реакция протекает по уравнению



Реакция значительно ускоряется под влиянием катализатора (никеля).

С окисляемыми и хлорирующимися веществами взаимодействует очень бурно. В газообразной окиси хлора горят следующие элементы:



Модель молекулы Cl_2O
3dchem.com

ОБЩИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ ХЛОРА И ДРУГИХ ГАЛОГЕНОВ

У кислородных кислот хлора HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 кислотные свойства усиливаются от HClO к HClO_4 . Это объясняется тем, что с ростом заряда центрального атома облегчается освобождение иона H^+ (эффект отталкивания). Окислительная активность снижается от HClO к HClO_4 , так как переход к устойчивой форме Cl^- легче для одновалентного хлора в ClO^- .

В ряду соответствующих кислородных кислот различных галогенов HClO , HBrO , HIO кислотные свойства и окислительная активность уменьшаются от HClO к HIO . Это объясняется увеличением радиуса центрального атома, что подтверждается

амфотерным характером иодноватистой кислоты HIO , которая диссоциирует следующим образом:



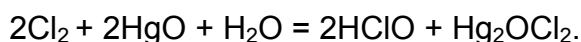
ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

Хлорноватистая кислота открыта Баларом в 1834 г.

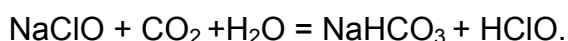
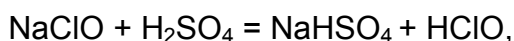
ПОЛУЧЕНИЕ

Как упоминалось выше, хлорноватистая вместе с соляной кислотой образуются при растворении хлора в воде.

Хлорноватистую кислоту получают также при пропускании Cl_2O через воду или при введении воды в сосуд, в котором получают окись хлора, или же путем взбалтывания склянки с хлором, в которую добавлена желтая окись ртути и вода. В последнем случае реакция идет по уравнению



Хлорноватистую кислоту можно также получать при действии на гипохлориты разбавленной H_2SO_4 или даже H_2CO_3 (пропуская CO_2 через раствор гипохлоритов):



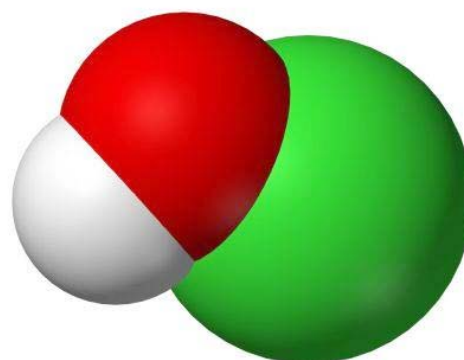
Реакция разложения хлорноватистой кислоты лежит в основе использования гипохлоритов для отбеливания $2\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{O}_2$.

Опыт. Открытие хлорноватистой кислоты обесцвечиванием лакмуса. В охлаждаемый холодной водой стакан наливают 50 мл раствора NaOH (1 : 10) и пропускают через него в течение 5—10 минут ток хлора. В результате образуется гипохлорит натрия: $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Смоченная этим раствором лакмусовая бумажка под действием углекислого газа обесцвечивается. Обесцвечивание лакмусовой бумажки становится очень хорошо заметным, если ее смочить раствором NaClO , к которому предварительно добавлено немного разбавленной (1 : 5) H_2SO_4 .

Лакмус обесцвечивается не гипохлоритом натрия, а образовавшейся в результате подкисления раствора хлорноватистой кислотой.

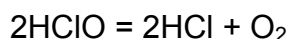
Опыт. Открытие хлорноватистой кислоты обесцвечиванием синего раствора



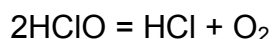
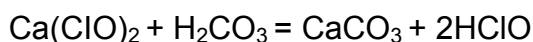
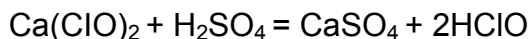
Модель молекулы HClO

dic.academic.ru

лакмуса хлорной известью в присутствии разбавленной H_2SO_4 или слабой кислоты, например H_2CO_3 . В стакан с теплой водой всыпают ложку CaOCl_2 ; содержимое взбалтывают и фильтруют. Фильтрат разливают в два стакана и в оба добавляют понемногу синего раствора лакмуса; затем в один стакан добавляют разбавленной H_2SO_4 , в другой пропускают ток углекислого газа. Кислород, выделяющийся при разложении хлорноватистой кислоты (образовавшейся в результате реакции двойного обмена), обесцвечивает лакмус в обоих стаканах.



Если вместо хлорной извести пользоваться гипохлоритом кальция, то имеют место следующие реакции:



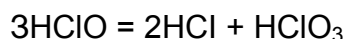
СВОЙСТВА ХЛОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Хлорноватистая кислота в свободном состоянии неизвестна; она существует только в растворах.

Это слабая ($K = 1 \cdot 10^{-8}$ при 20°) и неустойчивая кислота; легко разлагается (как указывалось выше) на соляную кислоту и кислород. Разложение ее ускоряется под влиянием нагревания, под действием коротковолнового излучения (испускаемого горящим магнием) и в присутствии катализаторов, например MnO_2 , губчатой платины и окиси кобальта.

Хлорноватистая кислота устойчива в разбавленных растворах, хранящихся в холодном и темном месте в склянках из темного стекла.

Хлорноватистая кислота разлагается также по уравнениям

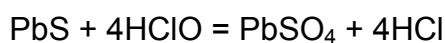


Процесс разложения идет в соответствии с первым или вторым уравнением в зависимости от условий (температуры и концентрации). Хлорноватистая кислота — сильный окислитель; окислительный потенциал ее выше, чем потенциал гипохлоритов.

На практике можно наблюдать окисление хлорноватистой кислотой иона Br^- в растворимых бромидах и иона I^- в растворимых иодидах (см. описанные уже опыты) и

окисление сульфида свинца до PbSO_4 .

Опыт. При обработке черного сульфида свинца хлорноватистой кислотой образуется белый осадок сульфата свинца; реакция протекает по уравнению



Окисление сульфида свинца проводят в пробирке. Хлорноватистая кислота, хлорная вода, гипохлориты разрушают органические вещества, а поэтому фильтрование подобных растворов проводят в воронке с пористой стеклянной пластинкой.

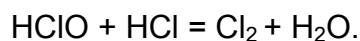


Слева - PbS (минерал), справа - PbSO_4 dic.academic.ru и .wikipedia.org



Окисление черного осадка PbS хлорноватистой кислотой фото В.Н. Витер

Хлорноватистая кислота может применяться для хлорирования (уже рассмотрены опыты получения хлора окислением концентрированной HCl хлорной известью; при этом на промежуточной стадии образуется HClO):



Соли хлорноватистой кислоты называются хлорноватисто-кислыми солями или гипохлоритами (NaClO , KClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ и др.).

Гипохлориты легко можно получать при пропускании не очень сильного тока хлора через щелочные растворы гидратов окиси и карбонатов при обычной температуре.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИПОХЛОРИТОВ В СМЕСИ С ХЛОРИДАМИ

Опыт. Если пропускать ток хлора через разбавленный холодный раствор гидрата окиси натрия до его насыщения, образуется гипохлорит натрия и хлористый натрий:



Между источником хлора и сосудом с гидратом окиси натрия помещают промывную склянку, которая очищает хлор и помогает установить момент насыщения раствора хлором.

Хлор вначале полностью поглощается щелочным раствором, затем по мере насыщения раствора поглощение прекращается.

Если пользоваться раствором гидрата окиси калия, образуется гипохлорит калия:



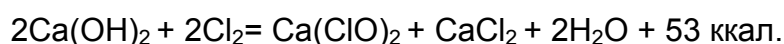
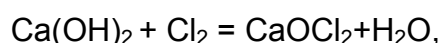
Можно также пользоваться раствором карбоната натрия. В этом случае имеет место реакция:



Гипохлорит натрия (или калия) можно еще получить при смешивании свежеприготовленной хлорной воды с 4—5 н. раствором гидрата окиси натрия (калия).

Хлорную известь CaOCl_2 (смешанный гипохлорит — хлорид кальция), которая служит в качестве отбеливающего средства, получают взаимодействием известкового молока с хлором.

Для этого в пробирке сначала гасят известь $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$. Затем пробирку, на внутренних стенках которой образовался в виде пасты влажный осадок Ca(OH)_2 , укрепляют в зажиме штатива в горизонтальном положении и по отводной трубке пропускают в нее хлор. При этом имеют место следующие реакции:



По последней реакции образуется не хлорная известь, а гипо-хлорит кальция. Одновременно с Ca(ClO)_2 образуется и $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — негигроскопическая

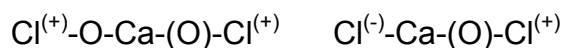


Хлорная известь
unibondcn.ec51.com

основная соль хлористого кальция.

Хлорную известь можно также получить, если в склянку, наполненную хлором, всыпать ложку гашеной извести, закрыть плотно пробкой и хорошенько встряхнуть.

Структурные формулы гипохлорита и хлорной извести можно записать следующим образом:



При взаимодействии раствора карбоната натрия и хлорной извести образуется осадок карбоната кальция и раствор хлористого натрия и гипохлорита натрия, который называют жавелевой водой:



СВОЙСТВА ГИПОХЛОРИТОВ

Гипохлориты устойчивее хлорноватистой кислоты. Имея в своем составе положительно заряженный одновалентный атом хлора, они могут выступать в роли окислителей или восстановителей в зависимости от условий реакции.

При нагревании гипохлориты разлагаются с образованием хлоридов и хлоратов:

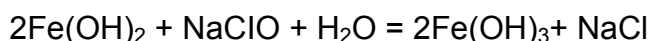


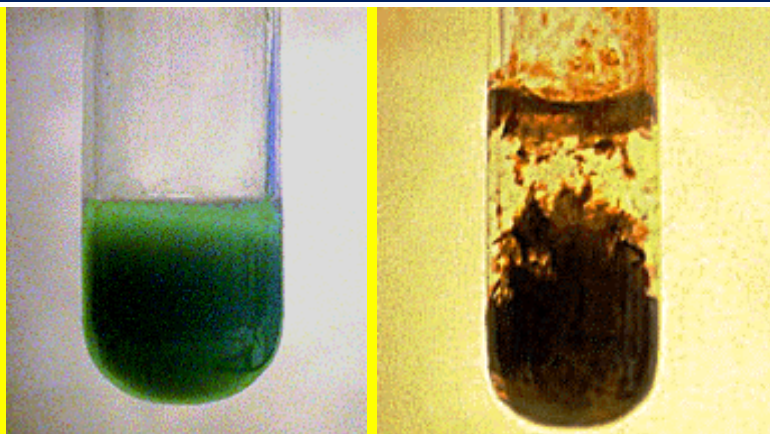
На опытах в пробирках можно наблюдать окисление гипохлоритами ионов Co^{2+} до Co^{3+} , Fe^{2+} до Fe^{3+} , Ni^{2+} до Ni^{3+} , S^{2-} до S (окисление иона Cr^{3+} до CrO_4^{2-} было уже рассмотрено в опытах по изучению окислительных свойств хлора).

Опыт. Если через розовый осадок гидрата закиси кобальта (полученный действием избытка щелочи на соли двухвалентного кобальта) пропускать ток хлора (или добавить к нему свежеприготовленной хлорной воды), происходит процесс окисления гидрата закиси кобальта до черного осадка гидратированной окиси кобальта по уравнению



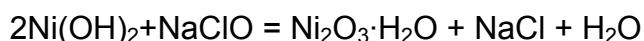
Опыт. Если к зеленовато-белому осадку гидрата закиси железа Fe(OH)_2 (полученному действием щелочи на FeSO_4) добавить хлорной воды, то образуется красновато-бурый осадок гидрата окиси железа:



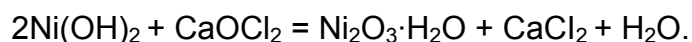
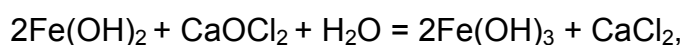


Окисление гидроксида железа (II) гипохлоритом public.asu.edu

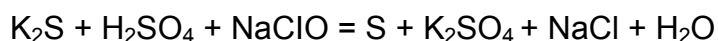
Опыт. При добавлении хлорной воды к зеленому осадку гидрата закиси никеля (полученного действием на соли двухвалентного никеля) образуется черный осадок окиси гидратированного трехвалентного никеля; реакция протекает по уравнению



Если вместо гипохлорита натрия или калия пользоваться хлорной известью, то уравнения окислительно-восстановительных реакций будут иметь следующий вид:



Опыт. Окисление сероводорода (образующегося в результате взаимодействия сульфида калия с серной кислотой) гипохлоритом натрия до элементарной серы. При введении в пробирку сульфида калия (твердого желто-коричневого вещества), серной кислоты (1 : 5) и небольшого количества гипохлорита натрия заметно выделение серы:



Образование коллоидной серы при действии гипохлорита на раствор Na_2S
фото В.Н. Витер

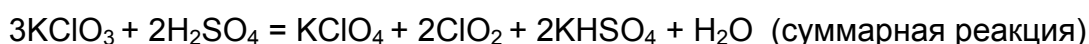
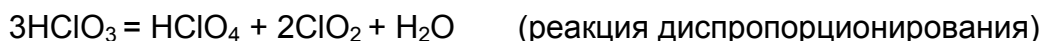
ДВУОКИСЬ ХЛОРА ClO_2

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. Получение двуокиси хлора действием концентрированной H_2SO_4 на сухой хлорат калия (бертолетову соль) при температуре 20—30°. Реакция протекает по уравнению

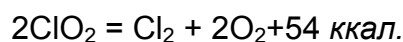


По существу, здесь имеют место следующие реакции:



Двуокись хлора при 65° разлагается со взрывом, поэтому при ее получении следует соблюдать осторожность и работать с очень малыми количествами вещества.

Разложение двуокиси хлора происходит с выделением большого количества тепла по уравнению



В толстостенную пробирку из иенского стекла или пирекса или же в фарфоровую ступку кладут около 0,5 г бертолетовой соли KClO_3 и при помощи стеклянной палочки смачивают 1—2 каплями концентрированной H_2SO_4 ; раздается треск и выделяется зеленовато-желтый газ.

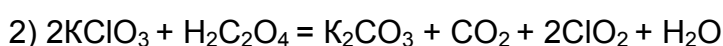
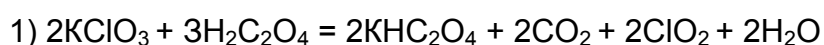
Наблюдение за этим опытом ведут на некотором удалении; ни в коем случае нельзя наклоняться над реакционным сосудом, так как реакции между KClO_3 и H_2SO_4 протекают очень бурно и брызги серной кислоты могут попасть на экспериментатора или на окружающих.

При проведении опыта в пробирке треск от разлагающейся двуокиси хлора значительно усиливается за счет резонанса.

Производить опыты с большими количествами бертолетовой соли и концентрированной серной кислоты категорически запрещается.

Опыт. Получение двуокиси хлора нагреванием до 60° смоченной водой смеси щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с бертолетовой солью.

Уравнения реакций:



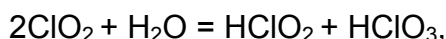
Из пробирки со смесью 0,5—1 г KClO_3 , 0,5 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 2—3 капель

дистиллированной воды доносится потрескивание шипение. При опускании пробирки в стакан с нагретой до 50—60° водой потрескивания (небольшие взрывы) становятся громче.

СВОЙСТВА ДВУОКИСИ ХЛОРА

В обычных условиях двуокись хлора представляет собой зеленовато-желтый газ с неприятным (резким) запахом; плотность ее относительно воздуха 2,315; т. кип. 9,9°. Газ легко сжижается в красно-коричневую жидкость. При —76° жидкость превращается в кристаллы красного цвета. При +65° двуокись хлора разлагается со взрывом.

В воде разложение идет по следующему уравнению:



Двуокись хлора принято считать смешанным ангидридом (хлористой и хлорноватой кислот). При взаимодействии двуокиси хлора с раствором щелочи образуются соли хлорноватой и хлористой кислот:



Фосфор, мышьяк и сера разлагают двуокись хлора; разложение происходит со взрывом.

Двуокись хлора является сильным окислителем.

Опыт. Горение белого фосфора под водой (окисление белого фосфора двуокисью хлора до его воспламенения). В рюмку (или в стакан Берцелиуса) емкостью 200—300 мл насыпают около 10 г бертолетовой соли KClO_3 , наливают 140—200 мл воды и бросают 3—4 кусочка фосфора величиной с пшеничное зерно.

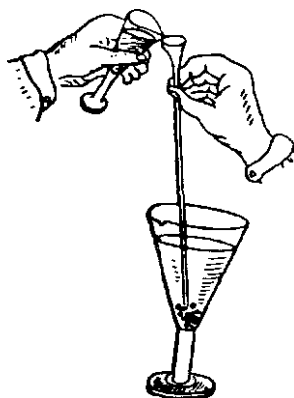


Рис. 96

При помощи воронки с длинной трубкой (рис. 96) или пипетки наливают на бертолетову соль с фосфором концентрированную серную кислоту.

Выделяющаяся при взаимодействии KClO_3 и концентрированной H_2SO_4 двуокись хлора окисляет фосфор (в жидкости появляются яркие искры).

Плавлению и загоранию белого фосфора способствует тепло, выделяющееся при введении в воду концентрированной H_2SO_4 и в результате реакции между KClO_3 и H_2SO_4 .

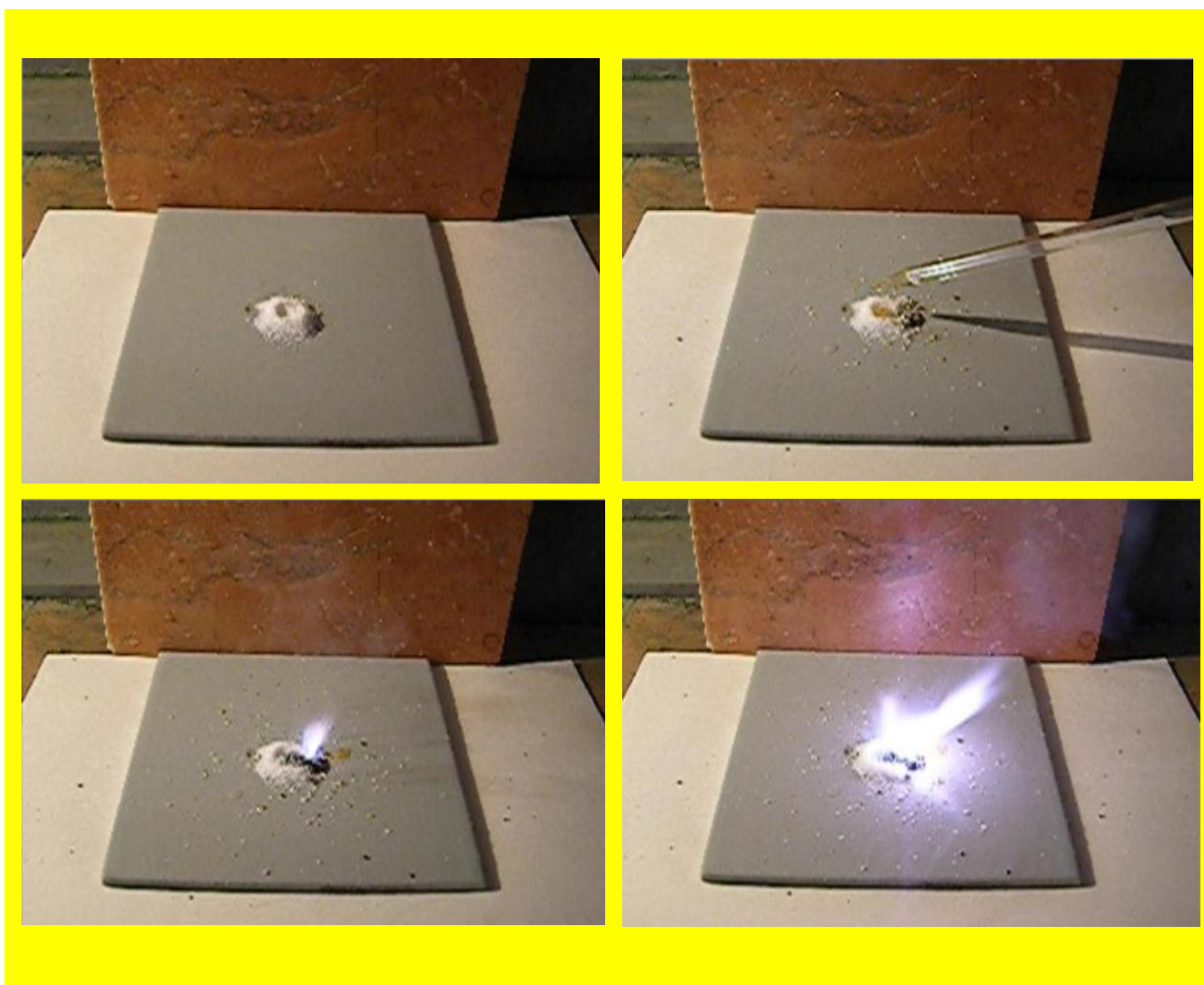
Разлагающаяся с небольшими взрывами двуокись хлора вызывает потрескивание в рюмке, при этом происходят следующие реакции:

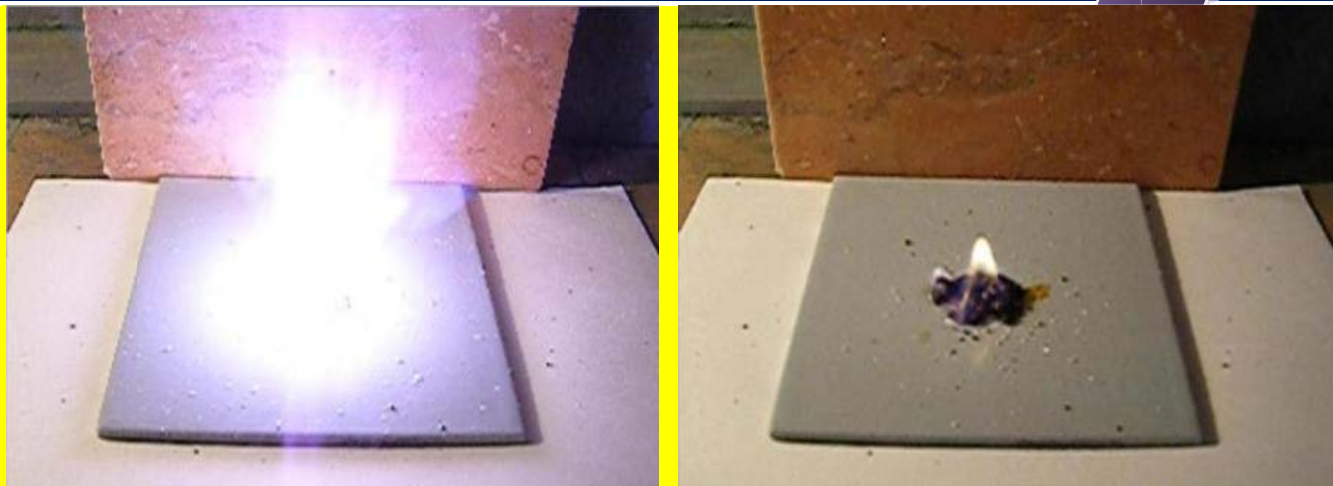


Между двуокисью хлора и фосфором протекает следующая реакция:



Опыт. 1—1,5 г тонкорастертой бертолетовой соли KClO_3 смешивают на листке бумаги с равным количеством порошка глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ или какой-либо смолы, например канифоли). Смесь высыпают в фарфоровую чашку, ставят под тягу и при помощи стеклянной палочки или пипетки смачивают несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 . Смесь воспламеняется и сгорает ярким фиолетовым пламенем, характерным для калия.





К 1 г смеси сахара и KClO_3 добавили 4 капли конц. H_2SO_4 фото В.Н. Витер

При выполнении опыта следует соблюдать осторожность, чтобы разлетающиеся брызги концентрированной H_2SO_4 не попали на экспериментатора и окружающих.

Глюкоза, сахара, крахмал, канифоль загораются в результате окисления их выделяющейся при взаимодействии KClO_3 и H_2SO_4 двуокиси хлора по следующим уравнениям:



ХЛОРАТЫ, СОЛИ ХЛОРНОВОЙ КИСЛОТЫ

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРАТОВ ПРОПУСКАНИЕМ ТОКА ХЛОРА ЧЕРЕЗ ГОРЯЧИЙ РАСТВОР ЩЕЛОЧИ

Опыт. В колбочку (стакан Берцелиуса, рюмку или пробирку) наливают 30—40 мл приблизительно 32%-ного раствора KOH (или NaOH), подогревают до 75—80° и под тягой в течение 10—15 минут через раствор пропускают слабый ток хлора. Хлор

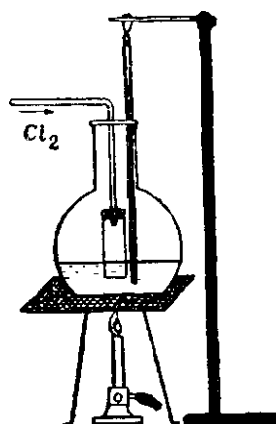


Рис. 97

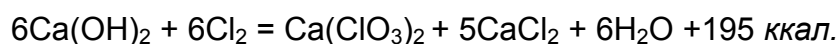
пропускают при помощи аллонжа или стеклянной трубки возможно большего диаметра, чтобы она не закупорилась образующимися кристаллами (рис. 97). Для контроля за температурой раствора в колбу опускают термометр.

После прекращения подачи хлора и охлаждения колбочки в ней появляются белые кристаллы хлората калия (бертолетовой соли):

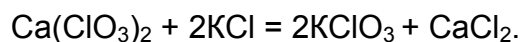


Белые блестящие кристаллы KClO_3 отфильтровывают при помощи воронки Бюхнера, дважды промывают небольшим количеством ледяной воды, помещают на часовое стекло и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100—103°.

Если хлор пропускать через горячий раствор гидрата окиси кальция, образуется хлорат кальция по уравнению ,



Если затем хлорат кальция обработать хлористым калием, то в результате реакции двойного обмена образуется хлорат калия:



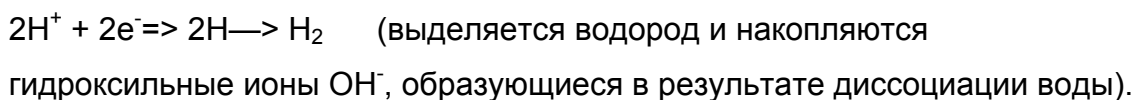
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРАТОВ

Хлорат калия KClO_3 можно получать электролизом нагретого до 70—80° водного раствора KCl , к которому для ускорения реакции образования KClO_3 вначале добавляют небольшое количество KOH . В растворе хлористого калия имеются следующие ионы:

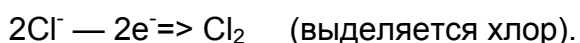


При обычной температуре электролиз протекает по схеме:

Реакция на катоде:



Реакция на аноде:



Если анодное пространство не отделено диафрагмой от катодного, то растворившийся хлор реагирует с образовавшимся у катодного пространства, а также добавленным вначале KOH по уравнению



Нагревание раствора гипохлорита до 75° приводит к его разложению и

образованию хлората калия:



Для предупреждения восстановления хлората калия выделяющимся на катоде водородом к раствору хлористого калия добавляют немного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который образует на катоде слой зеленого осадка гидрата окиси хрома, не позволяющий водороду вступать в контакт с хлоратом калия.



Слева - установка для электрохимического синтеза KClO_3 .

Справа – полученный загрязненный продукт pirotek.info

Опыт. В стакан Берцелиуса, служащий электролизером, наливают 100 мл нагретой до $60\text{--}80^\circ$ воды и растворяют в ней 18,5 г KCl , 2 г KOH и 0,2 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Стакан накрывают пробочным кружком, сквозь который пропускают два электрода (графитовые стержни длиной 8—10 см и диаметром 0,6 см или платиновый анод и платиновый, никелевый или медный катоды в виде пластинок). Электролиз ведут 10—15 минут, пользуясь источником постоянного тока напряжением 8—10 в. После окончания электролиза и охлаждения раствора наблюдается выпадение кристаллов KClO_3 , которые отфильтровывают, промывают ледяной водой и высушивают на часовом стекле в сушильном шкафу при $100\text{--}103^\circ$.

СВОЙСТВА ХЛОРАТА КАЛИЯ

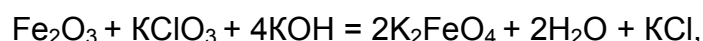
Хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль) — твердое белое вещество, состоящее из красивых кристалликов в виде пластинок; эта соль ядовита, растворяется в воде (поэтому очищают ее перекристаллизацией) и трудно растворяется в этиловом спирте.

О термическом разложении хлората калия без катализатора и в присутствии

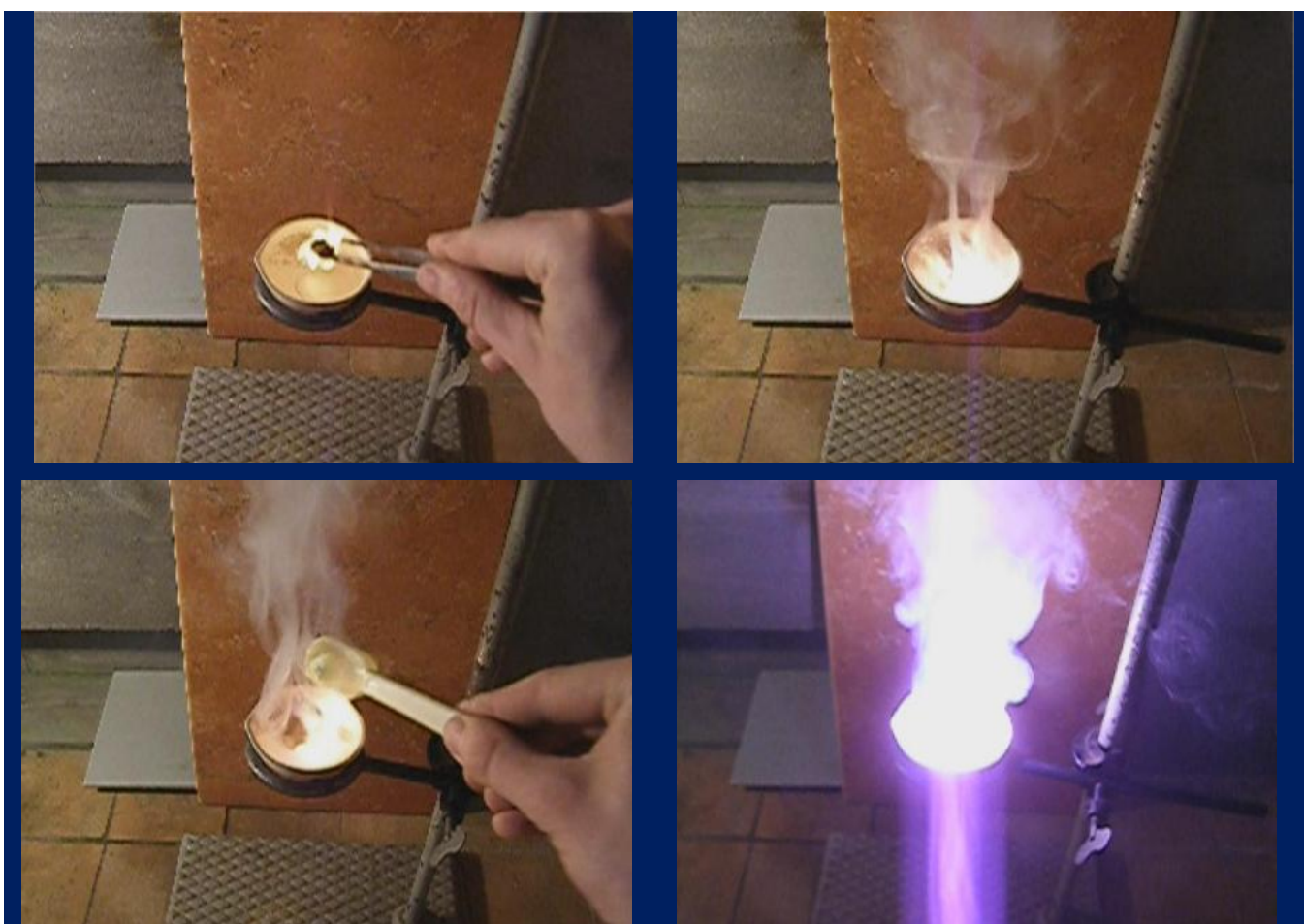
катализатора сказано при описании способов получения кислорода термическим разложением кислородсодержащих солей. Хлорат калия служит источником получения кислорода, который легко выделяется при его термическом разложении.

Расплавленные хлораты являются сильными окислителями, в чем легко убедиться на опытах.

Опыт. Окисление бертолетовой солью окиси железа Fe_2O_3 . При внесении небольшого количества красной окиси железа Fe_2O_3 в расплавленную на крышке тигля бертолетову соль со щелочью происходит окисление Fe_2O_3 до феррата железа, появляется красно-фиолетовое окрашивание.

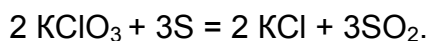
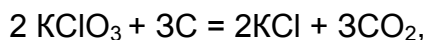


Опыт. Горение древесного угля и порошка серы в кислороде, выделяющемся при термическом разложении бертолетовой соли без катализатора и в присутствии двуокиси марганца.



В нагретый хлорат калия внесем кусочек раскаленного древесного угля. Уголь ярко загорится. Теперь добавим немного серы. Сера вспыхнет и сгорит ярким фиолетово-белым пламенем фото В.Н. Витер

Если в нагретую в пробирке до 500° бертолетову соль бросить кусочек древесного угля величиной с пшеничное зерно или всыпать щепотку порошка серы, оба вещества воспламеняются и сгорают ярким пламенем. Тот же эффект получается, если нагреть бертолетову соль до 200° в присутствии MnO₂. Горение угля и серы описывается следующими уравнениями:



Причиной воспламенения угля и серы является большое количество тепла, выделяющегося при их соединении с кислородом (горение угля и серы в кислороде специально рассматривается в разделе, посвященном изучению свойств кислорода). При горении угля наблюдается красивое искрение, а при горении серы — интенсивное синее пламя, распространяется характерный резкий запах сернистого газа.

Пробирку при проведении опыта держат деревянными держателями.

Опыт. Горение смеси порошков алюминия и бертолетовой соли. Оба порошка в равных небольших количествах смешивают на листке бумаги простым движением листка, без применения стеклянной палочки или шпателя. Для опыта берут немного смеси, завертывают в бумагу и поджигают при помощи смоченной в растворе KNO₃ и высушенной фильтровальной бумаги. Смесь моментально вспыхивает и сгорает ослепительным пламенем.

Опыт проводят во дворе. Смесь поджигают на кирпиче или железном листе. За опытом наблюдают в защитных очках, на расстоянии 3—4 метров.

Алюминий можно заменить магнием. Для этого смешивают 2 вес. ч. порошка магния с 3 вес. ч. порошка бертолетовой соли. Пламя этой смеси богаче коротковолновым излучением с длиной волны 2000 А.

Очень небольшое количество смеси бертолетовой соли с порошком алюминия или магния завертывают в бумагу, кладут на камень, кусок рельса или наковальню и ударяют молотом. Происходит взрыв (во избежание большого взрыва всегда берут очень маленькое количество смеси).

Опыт. Соединение бертолетовой соли с порошком серы при обычной температуре. 0,5—1 г (не больше!) смеси одинаковых количеств порошков бертолетовой соли и серы помещают на камень или рельс и ударяют молотком. Происходит взрыв.

Опыт можно провести и следующим образом: в большой ступке равномерно

рассыпают 0,5 г порошка бертолетовой соли и 0,5 г порошка серы, затем начинают легко тереть пестиком, происходят небольшие взрывы.

Опыт следует проводить осторожно, никогда нельзя брать большого количества смеси, так как взрыв может расколоть ступку. Рука экспериментатора должна быть завернута в полотенце.

Смесь порошков бертолетовой соли, серы и угля обладает взрывчатыми свойствами.

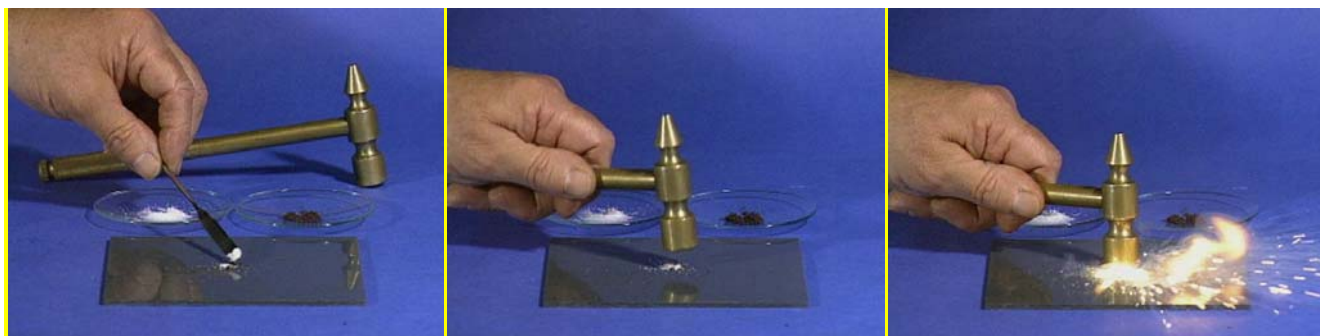
Опыт. Взрыв смеси красного фосфора с бертолетовой солью. При набирании порошка красного фосфора нужно быть осторожным, так как от трения он может воспламениться.

Для проведения опыта небольшое количество смеси красного фосфора и бертолетовой соли насыпают на наковальню, кусок рельса или камень и ударяют молотком.

Во избежание травм ни в коем случае нельзя брать большого количества смеси.

Порошки смешивают осторожно, простым покачиванием листа. На одну часть сухого порошка красного фосфора берут не менее двух частей порошка бертолетовой соли. При проведении опыта обращают особое внимание на состав смеси, ее количество, чтобы взрыв не был очень сильным, а также чтобы смесь не взорвалась неожиданно в руках экспериментатора.

Избыток красного фосфора приводит к тому, что во время опыта фосфор просто воспламеняется; с влажным фосфором опыт не удастся.



Взрыв смеси бертолетовой соли и красного фосфора при ударе jchemed.chem.wisc.edu

Опыт. Взрыв смеси красного фосфора, бертолетовой соли и серы. На листке бумаги осторожно смешивают 0,2—0,3 г сухого порошка красного фосфора, 2—3 г сухого порошка бертолетовой соли и 0,5 г порошка серы.

При смешивании листок бумаги держат двумя руками, попеременно несколько перемещая их вверх и вниз. Полученную однородную смесь делят на 5—6 частей.

Одну часть смеси высыпают на листок бумаги 10 x 10 см, кладут в нее дробинку,

складывают углы бумаги и слегка скручивают их вместе.

Полученный узелок бросают на что-либо твердое (камень или цементный пол) — происходит сильный взрыв.

Если хотя бы одно из исходных веществ было влажным, опыт не удастся.

ПРИМЕНЕНИЕ БЕРТОЛЕТОВОЙ СОЛИ

Бертолетова соль применяется в спичечном производстве, для изготовления взрывчатых веществ, в пиротехнике для изготовления сигнальных ракет, бенгальских огней, в производстве анилиновых красителей и т. д.

В состав головки спичек входит смесь, состоящая из $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, S, ZnO, толченого стекла, сурика и костяного клея; узкая сторона спичечной коробки намазывается пастой, в которую входят красный фосфор, Sb_2S_3 , сурик, мел, ZnO, толченое стекло и костяной клей.



swollencranium.com и flickr.com

В бенгальских огнях горючей основой являются уголь или сера или то и другое; смесь сгорает за счет кислорода, выделяющегося при разложении $KClO_3$ либо других окислителей. Для большего эффекта добавляют соединения, окрашивающие пламя в различные цвета. Применяемые для бенгальских огней химикаты должны быть сухими и измельченными в порошок. Каждое вещество измельчают в ступках отдельно.

После измельчения готовят смеси веществ по приводимым ниже рецептам. Можно смешивать и меньшие количества веществ при соблюдении указанного в рецептах их весового соотношения.

Совершенно сухую и однородную смесь (во избежание взрыва перемешивают осторожно!) раскладывают костяным шпателем по 1— 2 г на металлические листы или кирпичи и поджигают при помощи смоченных в растворе KNO_3 и высушенных полосок

фильтровальной бумаги. Опыт проводят во дворе или под вытяжным шкафом (соли бария и стронция ядовиты!).

РЕЦЕПТЫ:**Желтое пламя**

6 г $KClO_3$, 3,2 г S, 3 г Na_2CO_3 безводной.

Зеленое пламя

60 г $KClO_3$, 16 г S, 24 г $BaCO_3$;

73 г $KClO_3$, 17 г S, 10 г H_3BO_3 ;

18 г $KClO_3$, 20 г S, 62 г $Ba(NO_3)_2$;

100 г $KClO_3$, 50 г S, 170 г $Ba(NO_3)_2$, 10 г Sb_2S_3 и 2 г тонкого угольного порошка.

Красное пламя

8 г $KClO_3$, 22 г S, 67 г $Sr(NO_3)_2$, 4 г угольного порошка;

61 г $KClO_3$, 16 г S, 23 г $CaCl_2$;

100 г $KClO_3$, 50 г S, 170 г $Sr(NO_3)_2$, 0,5 г тонкого угольного порошка.

Зеленое или красное пламя

1,5 г $KClO_3$, 3 г шеллака в порошке, 9 г $Ba(NO_3)_2$ или $Sr(NO_3)_2$

(в расплавленный шеллак вводят малыми дозами остальные компоненты смеси).

Фиолетовое пламя

60 г $KClO_3$, 16 г S, 12 г $KAl(SO_4)_2$ (в виде сухого порошка) и 12 г чистого K_2CO_3 .

Синее пламя

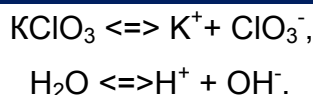
25 г $KClO_3$, 4 г S, 3 г безводного $KAl(SO_4)_2$ и 3 г $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

ПЕРХЛОРАТ КАЛИЯ $KClO_4$ И ХЛОРНАЯ КИСЛОТА $HClO_4$
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ

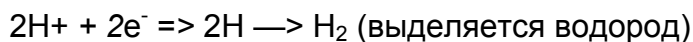
Опыт. В электролизер, которым может служить стакан Берцелиуса емкостью 300 мл, наливают насыщенный раствор бертолетовой соли (около 12 г $KClO_3$ в 200 г H_2O), подкисленный несколькими каплями серной кислоты.

Анодом служит платиновая пластинка с общей поверхностью обеих сторон 40 см^2 , а катодом — медная пластинка. В электролите электроды располагают на расстоянии 3 см друг от друга. Плотность анодного тока должна составлять около $0,1 \text{ а/см}^2$, температура не должна превышать 25° .

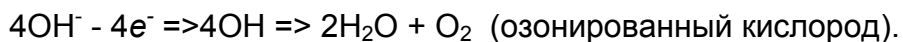
Схема электролиза:



На катоде:



На аноде:

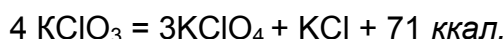


Озонированный кислород окисляет хлорат до перхлората; заметно, как у анода на дно стакана осаждаются очень мелкие кристаллы KClO_4 .

Через 2—3 часа прекращают электролиз, охлаждают стакан, отфильтровывают на воронке Бюхнера полученные кристаллы и промывают их сначала ледяной водой, затем спиртом и эфиром.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ НАГРЕВАНИЕМ ХЛОРАТА КАЛИЯ

При нагревании хлората калия до 400° образуется перхлорат калия и хлористый калий. Реакция идет по уравнению



Пользуясь тем, что перхлорат калия очень мало растворим в воде, его легко отделить от хлористого калия, если всыпать полученную смесь в холодную воду.

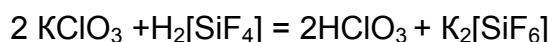
При 610° перхлорат калия плавится и разлагается по уравнению:



ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

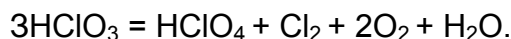
Опыт. *Получение хлорной кислоты из хлорноватой при нагревании последней (способ Роско).* Насыщенный и горячий раствор 40—50 г KClO_3 обрабатывают избытком кремнефтористоводородной кислоты.

В результате реакции обмена



образуется хлорноватая кислота и трудно растворимый кремнефтористый калий, который отделяют фильтрованием.

Фильтрат (раствор хлорноватой и кремнефтористоводородной кислот) упаривают до появления белого дыма, затем смесь помещают в реторту с тубусом и подвергают перегонке, в результате которой хлорноватая кислота переходит в хлорную по уравнению



Разбавленную хлорную кислоту ($\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) собирают в колбу, обернутую полотенцем и охлаждаемую струей холодной воды. При перегонке под пониженным давлением концентрация разбавленной HClO_4 достигает 72%.

Азеотропная смесь HClO_4 содержит 72% кислоты и кипит при 203° . Так как при 203° хлорная кислота уже разлагается, перегонку ведут под вакуумом (при давлении 20 мм рт. ст. азеотропная смесь перегоняется при 111°).

СВОЙСТВА ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

В водных растворах хлорная кислота — самая устойчивая из всех кислородных кислот хлора. Безводная хлорная кислота, которую получают при помощи концентрированной серной кислоты из 72%-ной HClO_4 , мало устойчива.

Разбавленные растворы HClO_4 окислительных свойств не проявляют, но по кислотным свойствам HClO_4 является самой сильной из кислородных кислот хлора. Соли хлорной кислоты называются хлорнокислыми солями или перхлоратами.

В разбавленных растворах хлорная кислота находит применение в качестве реактива при химических анализах, в частности для осаждения иона K^+ (так как KClO_4 трудно растворим в воде и спирте). Безводная хлорная кислота дымит на воздухе, взрывается при 92° ; окисляет бумагу, дерево, уголь до их воспламенения. Перхлорат аммония NH_4ClO_4 применяется во взрывчатых смесях, а также входит в состав топлива боевых ракет. В продажу поступает 40%-ный раствор хлорной кислоты.



Осаждение малорастворимого KClO_4 illumina-chemie.de