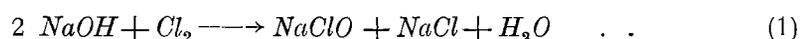


## Растворы гипохлорита натрия <sup>1)</sup>.

(К вопросу о применении жидкого хлора в отбелке целлюлозных материалов).

Гипохлорит натрия ( $NaClO$ ) имеет много преимуществ в отбелке хлопчатобумажных изделий и целлюлозных материалов против так называемой белильной извести, не отличающейся обычно постоянством состава. Для окислительного отбельного процесса особенно ценными являются разбавленные растворы  $NaClO$ , полученные электролизом; как известно, эти растворы являются нейтральными и в практическом смысле достаточно устойчивыми.

В нашем случае мы имеем в виду рассмотреть растворы гипохлорита натрия, получаемого путем насыщения растворов каустика жидким или газообразным хлором; эта реакция протекает скоро, гладко и (почти) количественно по уравнению



Количество хлора, входящего в гипохлорит, всегда при соблюдении некоторых несложных условий более или менее близко к половине фактически затраченного, а количество так называемого «активного хлора» эквивалентно двойному количеству гипохлоритного хлора. Таким образом, жидкий хлор, получаемый при электролизе щелочей, получит на указанном пути почти количественное использование, что является весьма важной предпосылкой для укрепления жидкого хлора в отбельном деле.

Данное исследование ставило себе целью прежде всего выяснение наивыгоднейших условий получения маточных (концентрированных) растворов гипохлорита натрия при насыщении растворов каустика газообразным хлором, изучая параллельно свойства и поведение названных растворов и имея в конечном счете выявление тех условий получения, хранения и применения растворов  $NaClO$ , с каковыми в скором времени придется встретиться в отбельном деле веществ целлюлозной природы.

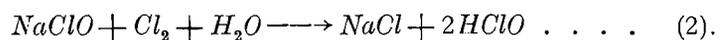
Из литературных данных, касающихся хлорноватистой кислоты и ее натриевой соли, следует принять к сведению следующее.

Белящее действие солей хлорноватистой кислоты, как известно, сво-

---

<sup>1)</sup> В настоящей работе деятельное участие принимали и сотрудники-студенты Б. С. Фомин и Г. И. Якимов.

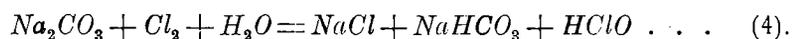
дится к действию свободной  $HClO$ . Последняя является весьма слабой кислотой; уже  $CO_2$  освобождает  $HClO$  из ее солей. Концентрированные растворы  $NaClO$ , содержащие более 35 % активного хлора на 100 к. с., держатся недолго. Избыток  $NaOH$  замедляет белящее действие; избыток хлора ведет к разложению



Конц. растворы  $HClO$  разлагаются на хлор, кислород и хлорноватую кислоту. Свет способствует этому разложению <sup>1)</sup>. Концентрированные растворы гипохлорита, из коих выпала соль  $NaCl$ , тоже не устойчивы; разложение  $NaClO$  на хлорид и хлорид ускоряется тем, что одна из этих солей выпадает

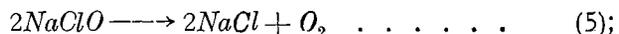


равновесия здесь ожидать нельзя, так как  $NaClO_3$  и  $NaCl$  не образуют гипохлорита натрия. Устойчивость растворам гипохлорита натрия придается также присутствием бикарбоната натрия:



Растворы, содержащие  $Na_2CO_3$  столь же устойчивы, как и растворы, содержащие едкую щелочь в некотором избытке, и в то же время обнаруживают белящие свойства, как и растворы нейтральные <sup>2)</sup>. Это обстоятельство, повидимому, должно иметь практическое значение.

Абель указывает на возможность разложения гипохлората с выделением кислорода



этот процесс может усиливаться от присутствия некоторых соединений  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Fe$  и  $Mn$ ; в практических условиях это разложение легко может иметь место от соединений железа.

Методика получения концентрированных растворов гипохлорита натрия была такова. Подготавливались различной концентрации растворы едкого натра от 9° до 25°  $B\grave{e}$ . Затем производилось определение точного содержания  $NaOH$  в этих щелоках, выраженное в % на литр раствора, а также и в % %. Расчет насыщения подготовленных щелоков хлором производился стехиометрически на основании реакции, выражаемой вышеприведенным уравнением (1). Практически насыщение хлором велось по наперед установленному заданию, что выражалось в % на литр взятого щелока и в % % от теоретически необходимого хлора, принимая полное насыщение за 100 %-ное. Исследовались растворы, полученные насыщением

<sup>1)</sup> Muspratt u. Smith, Ch. Z. 1899, I, S. 405.

Gracbe, B. 35, 2753 (1902).

Abbeg, Handbuch d. anord. Ch., II, S. 255 (1908).

Forster, J. prakt. Ch. (1899).

Färber-Ztg. (1895) S. 116 и 371; (1897) S. 221; (1910) S. 206, и пр.

<sup>2)</sup> Ullmann, Enzyklopädie, III, S. 456.

хлором на 93%, 95—96, 98—99° и до 100%, а также и пересыщенные (100,39% и 104,74%).

Насыщение с охлаждением или без охлаждения проводилось в 1 литре взятого щелока под достаточно точным контролем по привесу (на весах с чувствительностью до  $3,10^{-3}$ ). По окончании насыщения измерялся объем гипохлоритного раствора и производилось точное аналитическое определение хлора по Бунзену (с гипосульфитом,  $\frac{1}{10}$  норм. раствор которого был приготовлен заблаговременно, выдержан и выверен) и по Пено (с  $\frac{1}{10}$  норм. раствором мышьяковистой кислоты). Полученное, таким образом, количество хлора в  $\lambda$  на весь объем пересчитывалось на литр полученного гипохлоритного раствора и выражалось в %%; таким образом, мы получаем выраженное в процентах использование фактически затраченного хлора, или, что то же, при пересчете на литр: %-ное содержание «активного хлора» <sup>1)</sup>.

В наблюдаемое увеличение объема получаемого гипохлоритного раствора против взятого для насыщения 1 литра раствора каустика вводилась поправка на увеличение объема за счет образующейся реакционной воды, что легко подсчитывается по уравнению (1), из которого видно точное соответствие между получающейся водой (1 мол.) и затраченным при насыщении хлором (1 мол.). Увеличение объема за счет образования 2 молекул солей NaClO и NaCl вместо взятых 2 молекул NaOH, выраженное в %% от начального, отмечено в особой графе в нижеприводимой сводной таблице <sup>2)</sup> (см. стр. 560 и 561).

Результаты исследования растворов гипохлорита натрия, полученных при различных условиях насыщения и при различных концентрациях исходных растворов едкого натра, представляются в следующей сокращенной сводной таблице № 1.

Исследование полученных растворов гипохлорита натрия на их постоянство во времени, т.-е. при продолжительном хранении, показало вполне определенную зависимость устойчивости названных растворов от а) их концентрации, б) степени насыщения хлором и в) условий хранения на свету или в темноте.

Наиболее устойчивыми являются растворы в 9° и 13° *Вé*, менее устойчивыми при тех же условиях будут растворы в 20° и 25° *Вé*.

Влияние степени насыщения хлором сказывается в том, что наиболее устойчивыми при прочих равных условиях являются растворы с насыщением в 93%, менее устойчивыми становятся растворы с насыщением близким к 100% и совершенно неустойчивыми будут растворы хотя бы незна-

<sup>1)</sup> За «активный хлор» ниже мы будем принимать лишь «хлор», определяемый по способу Пено. Эта цифра всегда несколько ниже цифры, определяемой по гипосульфиту.

<sup>2)</sup> При насыщении хлором растворов каустика велись также и другие наблюдения, как, например, за движением температуры в растворе, а также отмечалась продолжительность насыщения. Все эти наблюдения, равно как и вышеотмеченное увеличение объема получающегося раствора гипохлорита натрия для каких-либо дальнейших выводов и заключений пока не использованы.

№№ опытов	Содержание NaOH в 1 литре					% насыщения хлором	Условия насыщения хлором взятого 1 литра раствора NaOH			Увеличение об полученного рас гипохлорита н			
	В градусах Бомэ	Точное содержание NaOH в граммах	Тоже в %/о	Теоретически необходимое количество хлора в граммах для полного насыщения 1 литра раствора NaOH	Количество хлора, фактически затраченное в граммах		Продолжительность	Температура		Повышение температуры	Измеренное после опыта в куб. см. (при объеме температуры)	В %/о по отношению к взятому объему (1 л)	Необходимое по вычислению за счет образующейся реакционной H <sub>2</sub> O
								В конце насыщения	В начале				
1	9	66,04	6,6	58,62	57,0	97,4	55 м.	14,5	2,5	12	1.035	3,5	1,13
2	13	101,907	10,19	90,33	83,0	92,9	55 »	28,5	2,5	26	1.070	7,0	2,11
3													
4													
5	13	»	10,19	»	90,0	99,63	1 ч. 45 »	38,5	15,5	23	1.075	7,5	2,28
6	13	»	10,19	»	90,6	100,39	1 » 20 »	31	5,0	26	1.075	7,5	2,30
7													
8	16	136,0	13,6	120,5	118,0	97,92	1 » 15 »	21	5	16	1.088	8,8	3,02
9	20	167,4	16,74	148,4	142,0	95,48	2 » — »	20,5	3,5	17	1.102,5	10,25	3,60
10													
11	25	235,68	23,56	208,7	207,0	99,18	1 » 50 »	20	0	20	1.155	15,5	5,25
12													
13	10	66,82	6,68	59,21	57,0	96,3	1 » 50 »	32	19	13	1.048	4,8	1,44
14	15	116,9	11,69	103,5	100,0	96,61	1 » 15 »	37	17	20	1.079	7,9	2,54
15	20	171,0	17,1	151,6	149,0	98,28	1 » 15 »	46,5	17	29,5	1.115	11,5	3,78

чительно пересыщенные (например, 100,39%) и тем более неустойчивы растворы, значительно пересыщенные (например, в наших опытах 104,74%). Падение содержания активного хлора в пересыщенных растворах гипохлорита натрия, сопровождающееся видимым значительным выделением газа, происходит столь быстро, что принимает катастрофический характер <sup>1)</sup>.

Что касается влияния света на разложение гипохлоритных растворов, то оно может быть формулировано таким образом, что в растворах с насыщением хлором в 93%, т.-е. с значительной свободной щелочностью, падение содержания активного хлора на свету (рассеянном) идет в 2<sup>1/2</sup> раза интенсивнее, а при насыщении близком к 100%, в 6 раз интенсивнее, чем в тех же растворах, сохраняемых в темноте. Влияние света на быстроту и интенсивность разложения гипохлоритных растворов, пересыщенных хлором, т.-е. не содержащих в себе свободной щелочи, имеет уже подчиненное значение, так как разложение таких растворов происходит одинаково

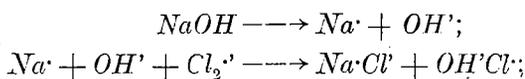
<sup>1)</sup> См. в таблице 1 опыты 6, 7 и 12, потери активного хлора (в %/о).

Таблица № 1.

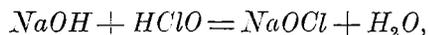
По Бунзену (титрование тио-сульфитом)	По Пено (титрование мышьяков. кислотой)	Разница между этими показателями в граммах	Колич. акт. хлора в получ. объеме в %%		Исследование растворов NaClO на устойчивость при длительном хранении										
			По Бунзену	По Пено	Разница в %%	Условия хранения			Содержание активного хлора (по Пено) при пересчете на 1 литр полученного раствора гипохлорита натрия						
						Длительность, в сутках	На свету (рассеян) +	В темноте +	В граммах		Разница между этими показателями в граммах	В %%		Потеря акт. хлора в %%	
			В начале исследования	В конце исследования	В начале				В конце						
48,96	48,13	0,83	85,90	84,44	1,46	75	—	+	46,5024	45,1500	1,3224	100	97,09	2,91	
52,13	80,79	1,34	98,95	97,34	1,61	40	+	+	75,5046	70,1040	5,4006	100	92,85	7,15	
53,26	86,76	1,50	98,06	96,40	1,66	40	+	+	75,5046	61,5700	13,9346	100	81,54	18,46	
57,48	86,10	1,38	96,56	95,03	1,53	40	+	+	80,7070	77,8047	2,9023	100	96,40	3,60	
57,48	86,10	1,38	96,56	95,03	1,53	40	+	+	80,7070	61,6000	19,1070	100	76,32	23,68	
57,48	86,10	1,38	96,56	95,03	1,53	40	+	+	80,0930	0,8917	79,2013	100	1,11	98,89	
57,48	86,10	1,38	96,56	95,03	1,53	40	+	+	80,0930	0,1559	79,9371	100	0,19	99,81	
110,40	108,1	2,3	93,56	91,61	1,95	73	—	+	99,3600	88,7500	10,6100	100	89,32	10,68	
130,20	128,6	1,6	91,69	90,56	1,13	75	—	+	116,6440	99,0480	17,5960	100	84,91	15,09	
150,40	177,5	2,9	93,27	91,78	1,49	33	—	+	155,7000	140,0870	15,6123	100	89,97	10,03	
150,70	197,6	3,1	96,95	95,46	1,49	33	—	+	171,0822	153,6800	17,4022	100	89,82	10,18	
197,60	205,8	1,8	94,92	94,05	0,87	33	—	+	172,9410	2,4620	70,4790	100	1,42	98,58	
55,26	53,79	1,47	97,0	94,4	2,6	0	—	—	51,32	»	»	»	»	»	
99,45	97,36	2,09	99,45	97,36	2,09	0	—	—	90,23	»	»	»	»	»	
143,0	141,50	1,80	96,17	95,0	1,17	0	—	—	126,90	»	»	»	»	»	

катастрофично как на свету, так и в темноте, хотя все же быстрее на свету.

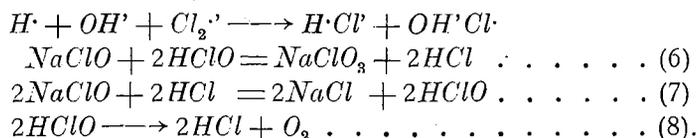
Схема реакций насыщения хлором растворов едкого натра и разложения в случае пересыщения может быть изображена следующим образом:



в присутствии избытка едкого натра имеем:



а в отсутствии избытка едкого натра при продолжающемся насыщении хлором будут идти реакции следующего ряда:



Кроме того, по Абелью, как указано выше (уравнение 5-е), от соединений *Fe*, *Mn* и др. тяжелых металлов, могущих быть в наших растворах, может идти каталитическое разложение с выделением кислорода и поваренной соли.

Как видно из всех вышеприведенных уравнений, при пересыщении хлором, т.е. когда использован весь *NaOH* для образования гипохлорита натрия, появляются свободные кислоты *HCl* и *HClO*; первая из них, как сильная кислота, вызывает разложение *NaClO* с образованием хлористого натрия (см. ур-ние 7-е). Разложение хлорноватистой кислоты с выделением кислорода (ур-ние 8-е) также легко доказывается. Что касается реакции, выражаемой ур-нием (6), ведущим к образованию хлорновато-натриевой соли и снова *HCl*, то эта реакция получает особенное развитие в условиях одновременного повышения температуры.

Специально предпринятое аналитическое расследование состава одного разложившегося, пересыщенного, гипохлоритного раствора по содержанию получившихся в конце разложения солей и по распределению в них хлора дало следующие результаты, приводимые в таблице № 2.

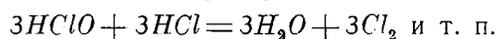
Таблица № 2.

Время исследования	Теоретически нужное колич. хлора в граммах	Фактически затраченное колич. хлора	Активного хлора по Пено	Количество хлора в <i>NaClO</i>	Количество хлора в солях <i>NaClO</i> + <i>NaCl</i>	Количество хлора в <i>NaCl</i> (по разности)	Количество хлора в солях <i>NaClO<sub>3</sub></i> + <i>NaClO</i> + <i>NaCl</i>	Количество хлора в <i>NaClO<sub>3</sub></i>	Количество хлора в солях <i>NaClO<sub>4</sub></i> + <i>NaClO<sub>3</sub></i> + <i>NaClO</i> + <i>NaCl</i>	Количество хлора в <i>NaClO<sub>4</sub></i>	Количество хлора в виде газа
1. Через 15' после насыщения .	128,8	132,7	106,9	53,45	127,9	74,45	132,7	4,8	—	—	—
2. Через 24 часа	—	—	4,59	2,29	113,4	111,11	131,2	17,8	132,0	0,8	0,6
3. » 10 дней .	—	—	2,49	1,25	113,2	110,95	131,5	18,3	132,4	0,9	1,9
4. Теоретический расч. для состава через 24 часа (см. строку 2) примен. к ур-ю 3-му . .	—	—	4,59	—	110,09	105,5	132,7	21,1	—	—	0,6

Из данной таблицы видно, что разложение гипохлорита при пересыщении раствора хлором (избыток около 3%) идет действительно в направлении образования таких главных продуктов, как *NaCl* и *NaClO<sub>3</sub>*, что вместе с тем очень близко к расчету, произведенному по уравнению



Частичное выделение газа (хлора и кислорода), а равно и те небольшие несхождения, что здесь имеются между аналитическими данными и теоретически вычисленными, могут быть вполне объяснены возможными здесь побочными реакциями, например:



С увеличением концентрации растворов гипохлорита натрия при пересыщении хлором, повидимому, возрастает склонность к повышенному образованию  $NaClO_3$ .

При нейтрализации свободной щелочи соляной кислотой в гипохлоритных растворах, недонасыщенных хлором, наблюдаются те же явления разложения, что и при пересыщении хлором; при этом из наших опытов видно, что разбавленные растворы являются более устойчивыми <sup>1)</sup>.

Для получения очень концентрированных (маточных) растворов гипохлорита натрия для насыщения хлором можно брать и более концентрированные растворы  $NaOH$ , например, 30 и 35° *Bé*. Однако, нужно иметь в виду, что в этих условиях наступает момент выпадения  $NaCl$  по смыслу уравнения (3) со всеми последствиями. Нами, кроме того, замечено, что в этих случаях нельзя переходить известного предела насыщения, более или менее далекого от 100%, так как, несмотря на еще значительную щелочность растворов, уже наступает явное разложение гипохлорита. Так, для растворов в 30° *Bé* с содержанием активного хлора в 92,3% начинается выпадение  $NaCl$ ; насыщение хлором составляло 97,9%; при насыщении хлором до 98,9% от теории уже начинается разложение. Для растворов 35° *Bé* эти условия наступают при насыщении до 97,7% и т. д.

Что касается влияния температуры на % использования хлора, то это можно видеть из следующих данных нашего исследования (табл. № 3).

Таблица № 3.

Концентрация взятых для насыщения хлором растворов $NaOH$	Температура насыщения в ° Цельсия	% использования хлора	% недо-насыщения	Примечание
28°	— 2 до + 2	96,9	2,6	<sup>1)</sup> При температурах выше 25° появляются признаки разложения. <sup>2)</sup> Предельный % недо-насыщения (соотв. и щелочн.), с умножением коего наступает разложение.
28°	10—12	94,4	1,6	
28°	23—25	90,3	1,41	
28°	30—32 <sup>1)</sup>	91,2	2,5 <sup>2)</sup>	
28°	40—42 <sup>1)</sup>	91,9	6,9 <sup>2)</sup>	
28°	54—55 <sup>1)</sup>	92,09	17,9 <sup>2)</sup>	

Из данных этой таблицы видно, что с повышением температуры во время насыщения падает % использования хлора и что для предохранения получающихся растворов гипохлорита натрия от разложения необходимо оставлять растворы с более или менее значительным избытком  $NaOH$ .

Выводы, что могут быть теперь же формулированы относительно наивыгоднейших условий получения концентрированных (маточных) раство-

<sup>1)</sup> На разложении крепких растворов гипохлорита натрия можно убедиться, что действительно фактором разложения гипохлорита натрия является прежде всего нейтрализация щелочности раствора; при введении кислоты в количестве немалом больше того, что требуется для нейтрализации, происходит быстрое разложение гипохлорита и тем быстрее, чем больше взят избыток кислоты.

ров  $NaClO$ , а также относительно их устойчивости и характера разложения, будут в общих чертах таковы:

1) Процесс насыщения растворов  $NaOH$  хлором сопровождается некоторым увеличением объема получающегося раствора гипохлорита натрия, при чем удельный вес обоих растворов практически остается одинаковым.

2) Для насыщения хлором наиболее выгодными являются растворы от 9 до  $13^\circ Be'$ , так как % использования хлора в этом случае будет наибольшим.

3) Процент использования хлора, вообще говоря, весьма высокий (ок. 95—98%), уменьшается по мере приближения к пределу насыщения, различные температурные условия насыщения также существенно влияют на % использования хлора. Охлаждение необходимо уже потому, что сама реакция экзотермична.

4) Из растворов  $NaClO$  с концентрацией  $30^\circ Be'$  и выше выпадает поваренная соль, после чего растворы становятся менее устойчивыми, — особенно при высоком % насыщения хлором, напр., 97—99%.

5) Гипохлоритные растворы в 9 и  $13^\circ Be'$  (из числа исследованных нами) показывают наибольшую устойчивость.

6) Избыток хлора, пересыщающего растворы гипохлорита, ведет к быстрому разложению раствора; это разложение идет тем быстрее, чем больше избыток хлора.

7) Происходящее от пересыщения хлором разложение гипохлорита натрия в растворах сопровождается по видимости значительным выделением газов ( $Cl_2$  и  $O_2$ ): при этом разложении главным образом происходит образование  $NaCl$  и  $NaClO_3$ .

8) Разложение гипохлоритных растворов идет быстрее на свету, чем в темноте, при чем и в этом случае скорость разложения зависит от полноты насыщения.

9) Гипохлоритные растворы (почти) нейтрально-насыщенные разлагаются быстрее, чем щелочные.

10) Гипохлоритные растворы, нейтрализованные минеральной кислотой и слегка подкисленные, разлагаются так же быстро и в том же направлении, как и растворы, пересыщенные хлором; как те, так и другие во время процесса разложения не показывают кислой реакции на лакмус.

Относительно белящего действия растворов гипохлорита натрия можно сказать, что оно не вызывает никаких сомнений и во многих отношениях проявляется значительно скорее и определеннее, чем белящее действие растворов хлорной извести. Из данных фабрично-заводского эксперимента, произведенного на одной из фабрик \*\* Треста, а равно и наших лабораторных исследований, можно сделать следующие выводы:

11) Скорость белящего действия соответственно разбавленных растворов  $NaClO$ , по крайней мере, вдвое больше, чем таковая же для эквивалентных растворов хлорной извести.

12) При отбелке нейтральными или почти нейтральными растворами  $\text{NaClO}$  отпадает необходимость в кислотке.

13) Нейтрально-насыщенные растворы  $\text{NaClO}$ , достаточно устойчивые в разбавленном виде, дают наивысший эффект отбелки.

Из всего вышеизложенного отбельщикам надлежит сделать практические выводы; в частности, в наших условиях нужно будет суметь перейти от более или менее щелочных концентрированных (маточных) растворов  $\text{NaClO}$  к разбавленным и почти нейтральным, памятуя, что уже незначительная «перенейтрализация» раствора, не обнаруживаемая лакмусом, так же, как и пересыщение хлором, ведет к быстрому разложению гипохлорита натрия с образованием бесполезных для беления солей— $\text{NaCl}$  и  $\text{NaClO}_3$ .

Проф. В. И. Минаев.