

Получение белильных растворов из жидкого хлора.

(Из работ Киевской районной бумаго-испытательной станции).

Получение белильных растворов пропусканием хлора в растворы едкого натра, извести, соды, поташа является одним из самых старых способов; однако, относительная дороговизна получения таких растворов по сравнению с более дешевой хлорной известью была одним из препятствий к его распространению.

Значительное развитие производства хлора, вызванное войной 1914—1918 гг., а также развитие электролитического получения едкого натра, при котором хлор является побочным продуктом, естественно, должно было поставить на очередь вопрос об использовании его для производства белильных растворов. Целый ряд патентов, появившихся за последние годы в Германии, указывает на то, что там этот вопрос получил актуальность и энергично разрабатывается.

Ряд преимуществ, которые имеет за собой жидкий хлор, не позволяет оставить без внимания этот вопрос и у нас в СССР, где, кроме других, имеется такой мощный потребитель хлора, как бумажная промышленность.

Самые способы получения жидких белильных растворов с удешевлением хлора должны стать более дешевыми, чем производство белильной извести. Жидкий хлор, продукт чистый, даже после долгого хранения не теряет своей активности, тогда как хлорная известь при не вполне благоприятных условиях хранения, особенно в жаркое время года, более или менее значительно теряет деятельный хлор.

Если принять во внимание, что 1 кг. жидкого хлора может заменить от 3 до 4 кг. хлорной извести, то станет понятно, что вопрос о стоимости фрахта также разрешается благоприятно.

В продажной хлорной извести всегда находится значительное количество несвязанной извести, которая затрудняет получение прозрачных растворов и которую нельзя не отнести к потерям. Учитывая также те неудобства и вред для рабочих, которые связаны с приготовлением растворов из белильной извести, можно предполагать, что уже в ближайшее время последняя вынуждена будет уступить свое место жидкому хлору.

Так как продукты, получаемые действием хлора на гашеную известь, обладают ограниченным содержанием активного хлора и никогда не дости-

гают полного насыщения всей извести, то вполне понятны попытки более полного использования хлорной извести путем пропускания хлора в суспенс последней, переводя таким образом свободную известь в гипохлорит. Таков, например, способ, предложенный Баденской анилиновой и содовой фабрикой¹⁾, по которому в суспенс 100 кило хлорной извести в 500 литрах воды пропускают до 15 кг. жидкого хлора, что дает уже растворы с содержанием до 80—85 грамм активного хлора в литре.

То же стремление получить продукты с возможно большим содержанием активного хлора привело к выпускаемому заводом Griessheim Elektron «Carorit'y»²⁾, который является продуктом, получаемым пропусканием хлора в известковое молоко и последующим выпариванием фильтрованного раствора в вакууме до кристаллизации. Такой продукт, состоящий из гипохлорита кальция, смешанный с различными количествами гашеной извести, содержит до 80 % активного хлора и дает прозрачные растворы, легко отстаивающиеся от небольших осадков.

Баденская анилиновая и содовая фабрика дает следующий способ получения жидких белильных растворов пропусканием хлора в известковое молоко³⁾. Теоретически для образования гипохлорита кальция необходимо два атома хлора (70,9 вес. частей) и 1 молекула (56,1 вес. частей) извести с содержанием 100 % CaO. Обычно хорошая продажная известь едва имеет 95 % CaO и, кроме того, некоторая ее часть, именно около 2 %, должна оставаться ненасыщенной для лучшей устойчивости раствора; поэтому на 100 кг. хлора приходится брать 85,2 кг. извести. Пропускание хлора в известковое молоко должно вестись при температуре не выше 30°, так как повышение последней может вызвать окисление гипохлорита в хлорат. Gaefke⁴⁾ нашел, что температура 30° даже высока и указывает, что повышение ее за 21°—22° С уже вызывает потерю хлора для белиения.

Поглощение хлора вначале идет медленно, так что ток хлора должен быть не слишком сильным, затем оно ускоряется, и ток хлора можно увеличить.

Концентрацию готовых белильных растворов целесообразно доводить до 60 грамм активного хлора в литре, так как в этом случае процесс поглощения может идти без охлаждения, не опасаясь поднятия температуры выше 30°⁵⁾.

Вопрос о том, как и в каких условиях лучше всего применять жидкий хлор в бумажном производстве, был затронут уже давно⁶⁾.

При действии хлора на едкий натр прежде всего получается именно хлорноватисто-натриевая соль, независимо от того, будет ли раствор холодный или горячий, до тех пор, пока во всей массе раствора еще содер-

1) R. Dieckmann, Technik und Praxis der Papierfabrikation, Band II. Sulfitzellstoff, 1923, стр. 293.

2) M. Bottler, Bleich- und Reinigungsmittel der Neuzeit, 1924, стр. 18.

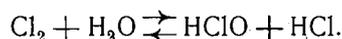
3) R. Dieckmann, там же, стр. 289.

4) Zellstoff und Papier, 1922, № 2, стр. 24.

5) R. Dieckmann, там же, стр. 291.

6) Nussbaum und Ebert „Papier-Fabrikant“, 1907, стр. 174.

жится свободная щелочь ⁷⁾. Это, однако, далеко не всегда имеет место, особенно там, где вводится хлор и где, следовательно, может идти реакция по уравнению:

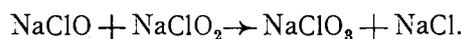
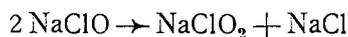


Скорость образования хлората прежде всего зависит от содержания свободной хлорноватистой кислоты и сильно увеличивается с повышением температуры и концентрации гипохлорита.

Образование гипохлорита идет по уравнению:



при чем образуются устойчивые растворы. Нагревание их так же, как и большой избыток хлора, приводит к образованию хлората и хлорида, при чем по опытам Foerster'a ⁷⁾ образование первого в слабо-щелочном растворе происходит в две фазы:



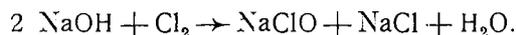
В кислых же растворах реагирует образующаяся хлорноватистая кислота, или, вернее, ее ангидрид— Cl_2O , с гипохлоритом:



Таким образом: 1) растворы гипохлорита должны быть, во всяком случае, щелочными; 2) они не должны содержать свободного хлора, хотя бы в небольшом избытке, который приводит к свободной хлорноватистой кислоте, при чем присутствие последней понижает устойчивость раствора ⁸⁾, и 3) температура должна быть по возможности низкой и по Gaefke не выше $21^\circ\text{—}22^\circ\text{C}$.

При получении белильных растворов в технических размерах с этими условиями приходится считаться, а так как повышение температуры при пропускании хлора в щелочные растворы неизбежно, то отсюда ясно, что для выполнения процесса требуются аппараты с охлаждением; кроме того, необходим непрерывный контроль, чтобы не допустить избытка свободного хлора и связанного с этим перехода щелочного раствора в кислый.

Баденская анилиновая и содовая фабрика дает следующий способ получения жидких белильных растворов пропусканием хлора в растворы едкого натра ⁹⁾. Для получения раствора гипохлорита теоретически на 2 молекулы едкого натра необходимо 2 атома хлора:



Практически оставляют ненасыщенным около 10% едкого натра и таким образом на 71 вес. часть Cl берут около 88 вес. частей NaOH.

⁷⁾ Foerster, „Zeitschr. f. Elektrochemie“, 1917, стр. 137.

⁸⁾ Kind, Das Bleichen der Pflanzenfasern, 1922, стр. 81.

⁹⁾ R. Dieckmann, стр. 293.

Процесс идет с разогреванием, и для того, чтобы избежать повышения температуры раствора за необходимый предел, надо или применять искусственное охлаждение или вести работу со слабыми щелоками.

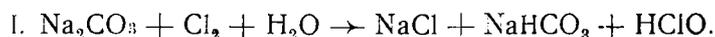
Баденская фабрика рекомендует для слабых щелоков при работе без охлаждения применять раствор NaOH в 9° Вё, который получается растворением 67,5 кг. 93—94% едкого натра в 1.000 литрах воды, и на это количество раствора пропускать 50 кг. хлора, при чем температура должна оставаться ниже 32° С.

При работе с искусственным охлаждением та же фабрика рекомендует применять щелок в 20°—21° Вё, который получается растворением 15,5 кг. 93—94% едкого натра в 84,5 кг. воды; на 1.000 кг. щелока, чтобы получить слабо-щелочной раствор, следует брать 124—125 кг. хлора.

По указаниям д-ра Кертеса¹⁰⁾ раствор едкого натра должен содержать 118 г. NaOH в литре и при 15° С иметь 16°,4 Вё, а лучше даже 120 г. в литре; на 446 литров такого щелока пропускают 43,8 кг. хлора. При этом поглощение хлора продолжается 2½—3 часа, и получается раствор, содержащий 90° активного хлора в литре. При желании получить раствор с высоким белильным эффектом рекомендуется часть щелочи заменить содой, хотя такие растворы не столь устойчивы, так как в этом случае будет присутствовать свободная хлорноватистая кислота.

Сравнительно высокая цена едкого натра вызвала попытки замены его более дешевой содой. Эти опыты нашли себе осуществление в немецком патенте № 306193¹¹⁾.

Если пропускать хлор в содовый раствор, то одновременно с хлоридом и бикарбонатом образуется и свободная хлорноватистая кислота по уравнению:



При дальнейшем пропускании хлора образовавшийся бикарбонат распадается с образованием CO₂:



Опыты Deutsche Solvay—Werke установили, что растворы, полученные согласно уравнению I, легко разлагаются, но их белящий эффект чрезвычайно высок; это легкое разложение Sünder объясняет¹²⁾ присутствием бикарбоната, который по его опытам уже в количестве 5% вызывает быстрое разложение раствора. Растворы, получаемые по уравнению II, в концентрациях 15—25 г. активного хлора в литре приводят к очень устойчивым, но обладающим настолько слабым белящим эффектом растворам, что они оказываются технически неприменимыми, хотя и содержат весь активный хлор в виде свободной хлорноватистой кислоты.

Для целей беления оказываются пригодными растворы, получаемые сочетанием обеих реакций по уравнениям I и II, чего можно достигнуть, насыщая содовый раствор по уравнению II и вводя затем некоторое коли-

¹⁰⁾ „Известия Текстильной Промышленности“, 1923 г., № 6, стр. 40.

¹¹⁾ Kind, там же, стр. 84.

¹²⁾ Kind, стр. 87.

чество раствора соды. Такие растворы имеют кислую реакцию ¹³⁾. Ведя этот процесс в малых поглотительных турмах, можно получать растворы с содержанием от 3 до 30 г. хлора в литре. По частному сообщению д-ра Freude ¹⁴⁾, при пропускании в течение часа 2,4 кг. хлора в 176 литров содового раствора, содержащего 12,2 г. Na_2CO_3 в литре (что отвечает 1,7 молек. хлора на 1 молек. Na_2CO_3), можно получить раствор с содержанием 12,4 г. активного хлора в литре. Такой раствор должен быть сейчас же разбавлен до концентрации 4 г. Cl в литре.

Заводом Griessheim-Elektroп были предложены концентрированные растворы в 20° и 25° Bé с содержанием 110 и 150 г. активного хлора в литре, как замена хлорной извести ¹⁵⁾.

Первый из них вместе с активным хлором содержит еще 3 г. едкого натра, 1—10 г. соды и 90 г. NaCl, т.-е. имеет небольшую щелочность, которая обеспечивает устойчивость раствора, не ослабляя белящего эффекта при его разбавлении. Указания, имеющиеся в литературе, относительно применяемых концентраций щелоков, различны, и на ряду с концентрацией в 118—120 г. в литре для едкого натра имеются указания на такие слабые концентрации для известкового молока, как 5—7 г. CaO в литре ¹⁶⁾.

В виду отсутствия в литературе исчерпывающих данных о процессах образования белильных растворов при применении жидкого хлора, нами были поставлены опыты, цель которых состояла в определении оптимальных условий процесса, т.-е. концентрации начального щелока и влияния продолжительности пропускания через него хлора. Одновременно имелось в виду выяснить, насколько интенсивно происходит образование нежелательных хлористых соединений, т.-е. хлоратов и хлоридов. Для этого брались растворы в концентрациях 10 г., 50 г. и 100 г. на литр извести в первых двух сериях опытов и соды—в третьей.

Для приготовления известкового молока в нашем распоряжении имелась известь негашеная Кальбаума с содержанием 99,40% CaO; для содовых растворов мы пользовались содой кальцинированной Гослаборснабжения с содержанием 82,10% Na_2CO_3 ; таким образом 1% концентрации последней соответствовало содержание 8,208 г. Na_2CO_3 в литре, 5% 41,04 г. и 10%—82,10 г.

Аппарат, в котором производились опыты, состоял из короткогорлой круглодонной двухлитровой колбы, закрытой пробкой, и промывной склянки. Через просверленные в пробке колбы отверстия проходили: 1) мешалка, приводившаяся в движение водяной турбиной; 2) стеклянная, доходящая почти до дна колбы, трубка, через которую пропускался из бомбы хлор; 3) предохранительная трубка для отвода хлора в случае появления его в аппарате над поверхностью жидкости; для этого один конец трубки был опу-

¹³⁾ Kind, стр. 84.

¹⁴⁾ Kind, стр. 84.

¹⁵⁾ Kind, стр. 85.

¹⁶⁾ «Бум. Пром.» 1924, стр. 70.

щен в горле колбы на 1 см. ниже пробки, а другой был выведен из помещения, в котором производилась работа, наружу; и 4) сифонная трубка, не доходившая до дна колбы на 4 см., служившая для отбора проб.

Весь аппарат охлаждался в ванне непрерывным током воды, имевшей температуру 10—12°C. Между бомбой с хлором и колбой была установлена склянка Дрекслея, в которой промывался хлор. Эта склянка вместе с тем служила для наблюдения за скоростью пропускания хлора, которая регулировалась по числу пробегающих пузырьков газа.

Опыты производились таким образом: в колбу заливалось 1 $\frac{1}{2}$ литра щелока и через него при охлаждении пропускался хлор до тех пор, пока взятая проба не показывала кислой реакции. Скорость пропускания хлора была неодинакова для всех опытов.

В первой серии, с известковым молоком (опыты № 1, 2, 3) хлор пропускался медленно, так что в промывной склянке можно было считать отдельные пузырьки газа; в среднем их приходилось около 100 в минуту.

В этом случае опыт продолжался для № 1 (1% концентрации) — 3 ч. 45 м., № 2 (5%) — 9 ч. 30 м. и № 3 (10%) — 13 ч. 15 м. Во всех следующих опытах для 1% концентраций скорость пропускания хлора была сохранена такой же, а для 5% и 10% концентраций была увеличена до такой степени, что отдельные, быстро текущие в промывной склянке, пузырьки газа почти сливались. Это привело к ускорению процесса почти вдвое, а именно: при известковом молоке опыт № 5 (5% концентрация) продолжался 4 ч. 30 м., № 6 (10%)—8 часов, при содовом растворе опыт № 8 (5%)—5 ч. 30 м. и № 9 (10%)—7 часов.

Отбор проб для исследования производился в опытах № 1, 4, 5 и 6 через каждые 45 минут, в опытах с содовыми растворами № 7, 8 и 9 — через каждый час и в опытах № 2 и 3 первой серии с известковым молоком вначале через каждые 3 часа, а под конец через 45 минут. Столь большой период отбора проб в этих опытах объясняется тем, что оба опыта (№ 2 и 3) велись одновременно в двух одинаковых аппаратах. Для всех опытов делались определения щелочности, активного хлора и хлора в виде хлорида и хлората.

Определение щелочности было основано на том, что фенолфталеин в растворе гипохлорита сохраняет свою красную окраску до тех пор, пока в растворе еще есть свободная едкая щелочь; в отсутствие последней хлор быстро эту окраску обесцвечивает (наблюдение Blattner'a)¹⁷⁾.

Для количественного определения щелочности¹⁷⁾ к 5 куб. см. исследуемого раствора прибавлялось 2 куб. см. $\frac{1}{10}$ N раствора NaOH, затем предварительно—нейтрализованная перекись водорода до тех пор, пока капля исследуемой жидкости переставала давать на иодокрахмальной бумаге окрашенное пятно. Тогда к раствору добавлялось 3 капли раствора фенол-фталеина и жидкость титровалась на холоду $\frac{1}{10}$ N соляной кислотой до слабо-розовой окраски. Щелочность вычислялась в граммах CaO в литре для известкового молока и в г. Na₂O—для содовых растворов.

¹⁷⁾ Schwalbe und Sieber. Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff und Papierindustrie. 1922, стр. 204; Kind, Das Bleichen der Pflanzenfasern, 1922 стр. 69.

Вычисление щелочности производилось по формуле:

$$Z = \frac{(b - c) \cdot k}{a} \cdot 1.000 \text{ грамм/литр.}$$

где b — количество куб. см. $1/10$ N раствора HCl, пошедшего на титрование;
 » c — » » » NaOH, прилитого перед титрованием;
 » a — » » исследуемого раствора, взятое для определения;
 » k — » коэф. для пересчета: на CaO—0,0028065, на Na_2O —0,003105.

При определении щелочности в содовых растворах в качестве индикатора брался красный метиловый.

Определение общего содержания активного хлора так же, как и хлора в виде хлорида и хлората, производилось в разбавленных растворах: проба, взятая из аппарата, разбавлялась в отношении 1:10 в мерной колбе.

Активный хлор определялся по методу Ренот титрованием $1/10$ N раствором мышьяковистой кислоты¹⁸⁾ с иодокрахмальной бумагой в качестве индикатора.

Для определения бралось 20 куб. см. разбавленного, как выше сказано, раствора. Вычисление содержания активного хлора производилось по формуле:

$$A = \frac{m \cdot 0,003546}{a} \cdot 1000 \text{ грамм/литр.}$$

где m — число куб. см. $1/10$ N раствора As_2O_3 , пошедшее на титрование
 a — » » » исследуемого раствора, т. - е. 2 куб. см., так как в работу брался раствор в разбавлении 1:10.

Хлор в виде хлорида определялся в пробе после определения активного хлора¹⁹⁾. Для этого проба после титрования мышьяковистой кислотой нейтрализовалась азотной кислотой ($1/2$ —N) и затем титрованием нейтральным $1/10$ —N раствором азотно-кислого серебра определялся как хлор, находящийся в растворе в виде хлорида, так и переведенный в него титрованием As_2O_3 .

Таким образом, действительное количество хлора в виде хлорида определялось, как разность между количествами его: найденным титрованием азотно-кислым серебром и определенным титрованием мышьяковистой кислотой по формуле:

$$y = \frac{n \cdot 0,003546}{a} \cdot 1000 - A,$$

где n — число куб. см. $1/10$ —N раствора $AgNO_3$, пошедшее на титрование суммарного количества хлорида;

a — » » » исследуемого раствора (учитывая разбавление 1:10);

y — » » » количество хлора в виде хлорида в г/литр.

Применение индикатора (K_2CrO_4) является излишним, так как мышьяковая кислота дает с серебром красно-коричневый осадок, вполне ясно указывающий конец реакции.

¹⁸⁾ Kind, стр. 73.

¹⁹⁾ Schwalbe und Sieber, стр. 203.

Таблица 1
для 1% концентрации известкового молока.

Время пропускания хлора	0 час.		45 м.		1 час 30 м.		2 часа 15 м.		3 часа		3 часа 45 м.	
	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%
Активный хлор . . .	—	—	3,20	57,35	6,24	71,97	8,72	77,93	10,85	81,52	12,48	72,64
Хлор в виде CaCl_2 .	—	—	0,84	15,05	0,87	10,04	0,91	8,13	0,91	6,84	0,92	5,76
Хлор в виде $\text{Ca}[\text{ClO}_3]_2$	—	—	1,54	27,60	1,56	17,99	1,56	13,94	1,55	11,64	3,78	22,00
Щелочность в г. CaO	10,03	—	7,22	100,0	4,61	100,0	2,96	100,0	1,01	100,0	—0,30	100,0

Таблица 2
для 5% концентрации известкового молока.

Время пропускания хлора	0 час.		2 часа		5 час.		8 час.		9 час. 30 м.	
	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%
Активный хлор	—	—	11,07	84,96	28,90	92,27	56,86	95,60	53,25	78,74
Хлор в виде CaCl_2	—	—	1,06	8,13	1,41	4,50	1,52	2,55	3,48	5,14
Хлор в виде $\text{Ca}[\text{ClO}_3]_2$	—	—	0,90	6,91	1,01	3,23	1,10	1,85	10,90	16,12
Щелочность в г. CaO .	49,95	—	42,16	100,0	27,39	100,0	3,38	100,0	—4,92	100,0

Определение хлора в виде хлората производилось по методу Lunge ²⁰⁾: 10 куб. см. раствора в разбавлении 1:10, т.е. 1 куб. см. исследуемого раствора, вливались в 25 куб. см., железного раствора в конической колбочке емкостью 100 куб. см., снабженной бунзенским клапаном.

Колбочка сейчас же после вливания исследуемого раствора закрывалась клапаном и после стояния в течение 10 минут нагревалась ровно 15 минут с таким расчетом, чтобы кипение начиналось на 9—10 минуте. Перед нагреванием колбочка открывалась, а после 15-минутного нагревания сейчас же снова закрывалась клапаном и охлаждалась, после чего избыток неокисленного «железного раствора» титровался на холоду $\frac{1}{10}$ - N раствором марганцево-калиевой соли. Соотношение последнего с «железным раствором» определялось отдельно.

Таким образом, здесь определялся хлор гипохлоритный, свободный и хлоратный. За вычетом количества хлора, определенного титрованием мышьяковистой кислотой, получаем хлор, связанный в виде хлората.

Расчет производился по формуле:

$$x = (25 m - n) \cdot 0,003546 \cdot 1.000 - A \text{ г/литр.}$$

где m — титр «железного раствора», выраженный в куб. см. $\frac{1}{10}$ - N раствора $KMnO_4$, определенный отдельным титрованием;

n — число куб. см. $\frac{1}{10}$ - N раствора $KMnO_4$, истраченное на титрование избытка неокисленного «железного раствора»;

A — количество грамм в литре хлора, определенное титрованием As_2O_3 .

Железный раствор приготавливался так: 100 г. железного купороса кристаллич. и 100 куб. см. серной кислоты уд. веса 1,84 разбавлялись свежее прокипяченной водой до 1.000 куб. см.

Результаты опытов представлены в 9 таблицах, в которых для каждого определения даны 2 столбца: в первом дано абсолютное количество хлора, выраженное в граммах на литр раствора, во втором—относительное его количество, выраженное в % от всего количества хлора.

Знак минус для щелочности указывает на кислотность раствора, выраженную для удобства сравнения в отрицательных величинах CaO для известкового молока и Na_2O —для содовых растворов.

Из рассмотрения полученных цифр можно сделать следующие выводы:

1. Для известкового молока (опыты № 1, 2, 3, 4, 5, 6).

1) Повышение содержания активного хлора во всех концентрациях происходит относительно равномерно, независимо от скорости пропускания хлора, и лишь в опыте № 2 (5% концентрация) при длительном пропускании хлора с наступлением кислотности раствора обнаружилось падение содержания активного хлора.

2) Конечное содержание активного хлора во всех опытах приблизительно пропорционально концентрациям и при одинаковых концентрациях приблизительно одинаково.

²⁰⁾ Schwaibe und Sieber, стр. 202.

Таблица 3 для 10% концентрации известкового молока

Время пропускания хлора	0 час.		3 ч. 45 м.		6 ч. 45 м.		9 ч. 45 м.		11 ч. 15 м.		12 час.		12 ч. 45 м.		13 ч. 15 м.	
	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%
Активный хлор	—	—	25,93	90,44	48,58	94,51	76,43	96,36	90,73	96,76	96,73	96,83	105,77	96,90	108,57	96,58
Хлор в виде CaCl_2	—	—	1,48	5,16	1,54	3,00	1,61	2,03	1,74	1,85	1,86	1,85	2,08	1,91	2,16	1,92
Хлор в виде $\text{Ca}[\text{ClO}_3]_2$	—	—	1,26	4,40	1,28	2,49	1,28	1,6	1,30	1,39	1,31	1,31	1,30	1,19	1,69	1,50
Щелочность в г. CaO	99,89	—	77,58	100,0	50,63	100,0	28,04	100,0	17,97	100,0	12,82	100,0	2,67	100,0	-2,12	100,0

Таблица 4 для 1% концентрации известкового молока

Время пропускания хлора	0 час.		45 м.		1 час 30 м.		2 часа 15 м.		3 часа	
	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%
Активный хлор	—	—	2,31	52,26	6,33	73,86	11,12	83,05	13,86	83,34
Хлор в виде CaCl_2	—	—	0,81	18,33	0,88	10,27	0,89	6,65	1,17	7,04
Хлор в виде $\text{Ca}[\text{ClO}_3]_2$	—	—	1,30	29,41	1,36	15,87	1,38	10,30	1,60	9,62
Щелочность в г. CaO	10,02	—	8,14	100,0	4,41	100,0	1,10	100,0	-1,95	100,0

Таблица 5 для 5% концентрации известкового молока

Время пропускания хлора	0 час.		45 м.		1 час 30 м.		2 часа 15 м.		3 часа		3 часа 45 м.		4 часа 30 м.	
	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%	г/литр.	%
Активный хлор	—	—	15,62	90,97	27,12	93,84	38,33	95,28	48,82	95,39	55,72	95,64	61,64	91,86
Хлор в виде CaCl_2	—	—	0,75	4,37	0,98	3,39	1,11	2,76	1,56	3,05	1,69	2,90	2,96	4,41
Хлор в виде $\text{Ca}[\text{ClO}_3]_2$	—	—	0,80	4,66	0,80	2,77	0,79	1,96	0,80	1,56	0,85	1,46	2,50	3,73
Щелочность в г. CaO	49,93	—	36,42	100,0	27,24	100,0	18,65	100,0	8,91	100,0	1,93	100,0	-2,67	100,0

Таблица 6 для 10% концентры

Время пропускания хлора	0 час.		1 час		1 час 45 м.		2 час. 30 м.		3 час. 15 м.	
	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%
Активный хлор	—	—	12,93	82,99	22,78	89,51	31,82	91,73	41,85	93,3
Хлор в виде CaCl_2 . .	—	—	1,23	7,90	1,24	4,87	1,43	4,12	1,52	3,3
Хлор в виде $\text{Ca}[\text{ClO}_3]_2$	—	—	1,42	9,11	1,43	5,62	1,44	4,15	1,47	3,2
				100,0		100,0		100,0		100,0
Щелочность в г. CaO	100,23	—	93,71	—	80,98	—	75,21	—	67,51	—

3) Относительное содержание активного хлора после первого часа пропускания хлора резко повышается только в 1% концентрациях (опыт № 1 и 4). В остальных опытах это повышение идет медленно и равномерно.

4) Падение щелочности для всех опытов происходит относительно равномерно.

5) Абсолютные величины щелочности и активного хлора, отвечающие приблизительно половине их максимального значения, принимают равные значения в некоторый момент, который зависит от концентрации раствора и скорости пропускания хлора: повышение концентрации или уменьшение этой скорости отодвигают этот момент от начала процесса.

6) Заметное образование хлората и хлорида обнаружилось в течение первого часа пропускания хлора во всех опытах. При дальнейшем его пропускании абсолютное значение первого почти не изменяется, а второго повышается незначительно; относительные же количества обоих падают. С наступлением кислотности растворов резкое повышение образования хлората и хлорида обнаружилось в 5% концентрациях (опыты 2 и 5) известкового молока, где оно оказывается тем большим (особенно для хлората), чем больше проявляется кислотность раствора, что находится в соответствии с исследованиями Foerster'a.

7) Сравнительно небольшое количество образующего хлората и хлорида при наличии щелочности раствора и низкой температуры не противоречит указаниям Dieckmann'a ¹⁾, что при пропускании хлора через известковое молоко при этих условиях весь хлор, почти без потерь, получается в виде гипохлорита.

8) Так как в 10% концентрациях относительное содержание хлората и хлорида, конечно, при условии сохранения щелочности, обеспечивающей устойчивость раствора, оказывается наименьшим и в абсолютном значении почти не отличается от содержания их при меньших концентрациях, в то

¹⁾ Dieckmann, Sulfitzellstoff, стр. 290.

... известкового молока

4 часа		4 час. 45 м.		5 час. 30 м.		6 час. 15 м.		7 час.		7 ч. 30 м.		8 час.	
г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%
55,52	94,48	71,24	95,64	84,62	96,28	98,36	96,77	107,76	96,85	—	—	122,93	97,20
1,57	2,77	1,69	2,27	1,71	1,95	1,72	1,69	1,96	1,76	—	—	1,97	1,56
1,56	2,75	1,56	2,09	1,56	1,77	1,56	1,54	1,55	1,39	—	—	1,57	1,24
100,0	—	100,0	—	100,0	—	100,0	—	100,0	—	—	—	100,0	—
55,18	—	43,82	—	30,50	—	18,80	—	11,55	—	4,00	—	—3,41	—

время, как содержание активного хлора достигает наибольшего как абсолютного, так и относительного значения, то естественно, что для получения белильных растворов выгоднее применять более концентрированные растворы известкового молока.

II. Для содовых растворов в концентрациях 0,8% (опыт 7), 4,1% (опыт 8) и 8,21% (опыт 9).

1) Повышение содержания активного хлора в опыте 7 идет относительно равномерно. В более высоких концентрациях (опыты 8 и 9) оно замедляется после первых 3 часов пропускания хлора, при чем в опыте 8 (4% концентр.) оно даже останавливается, а в опыте 9 (8% концентр.) после замедления оно снова усиливается уже при наступлении кислотности раствора.

2) Щелочность падает относительно равномерно, при чем в опыте 7 при переходе реакции раствора из щелочной в кислую, а в опыте 8 и 9 после первых трех часов пропускания хлора в отбираемых пробах были замечены на стенках колбочек пузырьки углекислого газа, что служит признаком разложения первоначально образовавшегося бикарбоната (см. выше ур-ие II), а это, по указанию Kind'a, является признаком появления устойчивости раствора.

3) Во всех трех опытах в течение первого часа имеет место образование в сравнительно небольших количествах хлорида, при чем относительные количества его приблизительно одинаковы для всех концентраций (8,26%, 9,57% и 8,31% соответственно для опытов 7, 8 и 9). В дальнейшем повышение содержания хлорида в опыте 7 изменяется очень мало; в опытах 8 и 9 (4% и 8% конц.) к концу четвертого часа оно резко повышается, и это повышение является причиной падения относительного содержания активного хлора, так как последний возрастает значительно медленнее.

4) Образование хлората в 1-й час более значительно, чем хлората (в 4—5 раз). Для опыта 7 оно в дальнейшем почти не изменяется. Для опыта 8 (4% конц.) оно вначале растет очень медленно, а к концу 4-го часа

обнаруживает резкий скачок и в дальнейшем образуется уже в довольно значительном количестве, однако, не превышая всего количества хлора.

Для опыта 9 (8% концентр.) уже в 1-й час имеет место образование значительного количества хлора, который продолжает образовываться в довольно значительных количествах, но отстает от активного хлора. К концу 4-го часа и здесь резкий скачек значительно увеличивает содержание хлората, при чем уже к концу 5-го часа количество хлора, затраченного на его образование, превышает количество активного хлора; в дальнейшем этот последний уже отстает, и значительная часть хлора идет на образование хлората.

5) Момент начала резкого повышения образования хлората и хлорида (после трех часов пропускания хлора), совпадающий с замедлением для активного хлора, характеризуется максимальным относительным содержанием последнего и минимальным для хлората и хлорида.

6) Процесс идет не так гладко, как это указано в уравнениях I и II у Kind'a (см. выше), так как наряду с образованием хлорида образуется и хлорат и притом в большом количестве. Примененное при опытах охлаждение (10° — 12°C) все-таки не предохранило от образования последнего, и образующаяся свободная хлорноватистая кислота, как и в растворах едкого натра, и здесь, повидимому, является причиной образования хлората.

7) Сравнение результатов опытов 8 и 9 показывает: при максимальном относительном значении для активного хлора (через 3 часа), достигающем в опыте 8 (4% конц.) 88,5% и в опыте 9 (8%) только 62,60%, абсолютное значение его для последнего больше всего лишь на 2,59 г. в литре; на долю хлора, потерянного для беления в опыте 8, приходится 11,95% (хлорат и хлорид), а в опыте 9—38,40%. Еще ярче картина становится при сравнении следующего момента (через 4 часа), когда на долю активного хлора в опыте 8 падает 61,42% и «потерянного хлора»—38,58%, в то время, как в опыте 9 первого оказывается 47,77%, а второго—52,23%, т.е. более половины затраченного жидкого хлора. Разница же в абсолютном значении для активного хлора составляет всего 1,59 грамма в литре и, хотя в дальнейшем эта разница несколько увеличивается в пользу 8% концентрации, но зато на образование хлората и хлорида расходуется уже почти $\frac{2}{3}$ всего хлора.

Таким образом, растворы щелока с концентрацией более 4% не дают большой выгоды— количество активного хлора увеличивается далеко не в соответствии с концентрацией, а образование хлората почти пропорционально последней.

Сообщение Dr. Freude, приведенное выше, подтверждает это, рекомендуя для содового щелока концентрацию всего 12,2 г. Na_2CO_3 в литре, что приводит к 12,4 г. активного хлора.

III. Сравнивая между собой результаты опытов пропускания жидкого хлора через растворы известкового молока и соды, приходится отметить, что для 1% концентраций процесс приблизительно одинаков, за исключением быстро наступающей для содовых растворов кислотности: активный хлор, хлорат и хлорид образуются приблизительно в одинаковых

Таблица 7 для концентрации 0,8% Na_2CO_3

Время пропускания хлора	0 час.		1 час		2 часа		2 часа 45 м.		3 часа 30 м.	
	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%
Активный хлор	—	—	2,49	55,58	5,22	72,50	6,89	76,99	9,28	78,91
Хлор в виде NaCl	—	—	0,37	8,26	0,36	5,00	0,40	4,45	9,79	6,72
Хлор в виде NaClO_3	—	—	1,62	36,16	1,62	22,50	1,66	18,56	1,69	14,37
Щелочность в г. Na_2O	4,80	—	2,11	100,0	— 0,13	100,0	— 1,60	100,0	— 5,17	100,0

Таблица 8 для концентрации 4% Na_2CO_3

Время пропускания хлора	0 час.		1 час.		2 часа		3 часа		4 часа		4 часа 45 м.		5 час. 30 м.	
	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%
Активный хлор	—	—	2,00	57,97	8,11	79,43	15,92	88,05	17,37	61,42	17,30	48,87	17,31	42,73
Хлор в виде NaCl	—	—	0,33	9,57	0,45	4,41	0,47	2,60	4,64	66,41	7,63	21,55	10,12	12,98
Хлор в виде Na_2O	—	—	1,12	32,46	1,65	16,16	1,69	9,35	6,27	22,17	10,47	29,58	13,08	32,29
Щелочность в г. Na_2O	24,00	—	17,84	100,0	15,02	100,0	7,75	100,0	1,81	100,0	— 1,55	100,0	— 3,83	100,0

Таблица 9 для концентрации 8% Na_2CO_3

Время пропускания хлора	0 час.		1 час.		2 часа		3 часа		4 часа		5 час.		6 час.		7 час.	
	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%	г/литр	%
Активный хлор	—	—	8,03	49,45	15,69	61,72	18,51	62,60	18,96	47,77	19,32	37,49	21,54	32,89	26,97	32,10
Хлор в виде NaCl	—	—	1,35	8,31	1,53	6,02	1,80	6,09	5,48	10,81	10,89	21,13	16,33	24,94	21,64	25,75
Хлор в виде NaClO_3	—	—	6,86	42,24	8,20	32,26	9,26	33,31	15,25	21,33	38,42	41,38	27,62	42,17	35,41	42,15
Щелочность в г./ Na_2O	48,01	—	40,80	100,0	27,40	100,0	22,96	100,0	18,00	100,0	12,44	100,0	2,21	100,0	— 7,12	100,0

количествах, особенно, если принять во внимание, что в проведенных опытах концентрация содового раствора (8 г. в литре) была несколько ниже, чем для известкового молока (10 г. в литре).

Для растворов 5% концентраций количества образующихся хлората и хлорида в начале опытов сравнительно мало разнятся, а затем в содовых растворах они резко увеличиваются по сравнению с известковыми. Количество же активного хлора в последних в конечном результате оказывается в три раза большим.

Для 10% концентраций количество хлората, образующегося в содовом растворе, уже в первый час опыта оказывается в несколько раз больше, чем в известковых, и притом продолжает расти; количества хлорида приблизительно одинаковы. Однако, после трех часов опыта хлорат и хлорид резко возрастают в содовых растворах и почти не изменяются в известковых. Содержание активного хлора в конечном результате в известковых растворах в пять раз превышает содержание его в содовых.

Таким образом, сравнительно небольшая потеря хлора на образование хлората и хлорида и получение растворов со значительно более высоким содержанием активного хлора и более высоких концентрациях дает реальное преимущество известковому молоку.

В растворах малой концентрации (1%), повидимому, предпочтение следует отдать содовым растворам, которые, при известных условиях, сохраняют устойчивость и, по данным Kind'a, должны обладать более высоким белящим эффектом, чем такой же концентрации известковые растворы.

Проф. Н. Орлов и В. Нерехтский.