

## الباب الثالث عشر

### الكلور ومركباته

#### الكلور

$$\text{كل} = ٧٠,٩٢$$

تاريخ

تحصل ( شيل - Scheele ) عام ١٧٧٤ على غاز من تأثير حامض الأيدروكلوريك على ثاني أكسيد المنجنيز . وبدراسة خواص هذا الغاز وجد ( برتوليه - Berthollet ) أنه بتعريض محلوله لضوء الشمس يتكون غاز الأكسجين . وفي سنة ١٨١٠ أثبت ( ديفي وجاي لوساك وتينار ) أن الغاز الذي حضره ( شيل ) غير قابل للاشتعال وأنه لا يحتوي على أكسجين فاعتبر عنصراً وسمى بالكلور ( لفظ مشتق من اليونانية ومعناه أخضر باهت ) .

وجوده

لا يوجد الكلور في الطبيعة على حالة إنفراد ، ولكن مركباته مع الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم منتشرة جداً . وتكون كلوريدات هذه المعادن معظم الأملاح الذائبة في ماء البحر .

#### تحضير الكلور

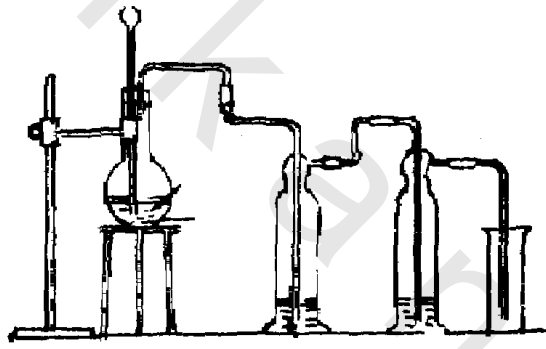
يتحصل على الكلور إما :

- ١ - بأكسدة حامض الأيدروكلوريك ، أو
  - ٢ - بتحليل كلوريد الصوديوم كهربائياً
- كانت تستعمل طريقة الأكسدة بكثرة في المعمل والصناعة . ولو أن

هذه الطريقة لا تزال تستعمل في المعمل إلا أن طريقة التحليل الكهربائي تستعمل الآن بكثرة في الصناعة .

### تحضير الكلور في المعمل

يحضر الكلور عادة في المعمل بأكسدة حامض الأيدروكلوريك بثاني أكسيد المنجنيز أو فوق منجنات البوتاسيوم .



ويستعمل الجهاز (شكل ١٨) مع ثاني أكسيد المنجنيز .

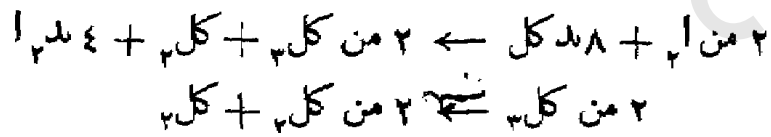
يوضع ثاني أكسيد المنجنيز في الدورق ويضاف إليه حامض أيدروكلوريك مركز خلال القمع بكمية تكفي لتغطيته .

يسخن المزيج ويجمع الكلور المتصاعد بالاذاحة السفلية .

( شكل ١٨ )

تحضير الكلور باستعمال ثاني أكسيد المنجنيز

ويمكن تمريره قبل جمعه في قليل من الماء ( للتخلص من كلوريد الأيدروجين ) ويحفظ بإمراره في حامض كبريتيك مركز . يحدث التفاعل على خطوتين ويمثل بالمعادلتين :



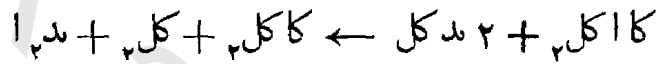
ويحدث التفاعل الأول بدون تسخين والثاني بالتسخين .

ويستعمل أحيانا مزيج من كلوريد الصوديوم وحامض الكبريتيك المركز وثاني أكسيد المنجنيز بدلا من حامض الأيدروكلوريك وثاني أكسيد المنجنيز .

واستعمال فوق منجنات البوتاسيوم لأكسدة حامض الأيدروكلوريك ملائم لأنه لا يحتاج إلى حرارة خارجية ولذا تستعمل غالبا . فتوضع فوق

المنجنات في دورق ويضاف اليها حامض الأيدروكلوريك المركز خلال فمع ،  
ويمثل التفاعل :

٢ بو من ا + ١٦ د كل ← ٢ بو كل + ٢ من كل + ٥ كل + ٨ د ا  
وهناك طريقة أخرى ، أكثر ملاءمة ، لتحضير الكلور في المعمل وذلك  
بفعل حامض ( حامض الايدروكلوريك عادة ) على مسحوق قصر الألوان  
والتفاعل كآآى :

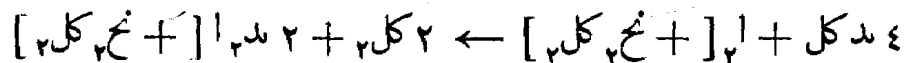


#### تحضير الكلور في الصناعة

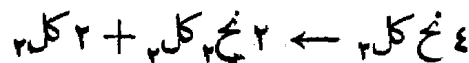
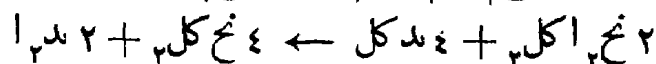
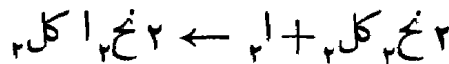
كان يحضر الكلور بكثرة في الصناعة بأكسدة حامض الايدروكلوريك  
الناتج من طريقة ( لى بلان - Leblanc ) لانتاج كربونات الصوديوم . وهذه  
الطريقة آخذة الآن في الزوال لزيادة أهمية طريقة التحليل الكهربائى لصناعة  
أيدروكسيد الصوديوم وينتج منها الكلور والايدروجين في نفس الوقت .  
وقرنت طرق الأكسدة الأساسية بأسمى ( ديكون ) ، ( ويلدون ) .

#### طريقة ( ديكون - Deacon )

يستخدم الهواء في هذه الطريقة كعامل مؤكسد وذلك بتمرير مزيج من  
الهواء وكلوريد الايدروجين خلال أسطوانات عمودية محتوية على قطع من  
نغار مسامى تحتوى في مسامها على كلوريد نحاسوز وتحفظ درجة الحرارة على  
حوالى ٤٠٠° ويمكن تمثيل التفاعل النهائى :



ويظن أن التفاعل يحدث على خطوات :

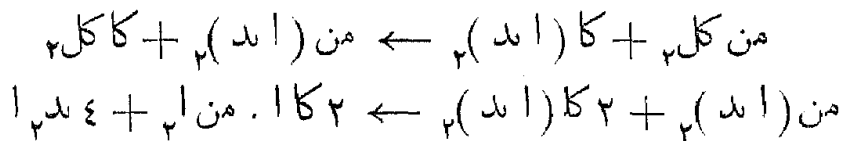


ويكون الكلور الناتج غير نقي إذ يكون محتويًا على كلوريد أيديروجين غير متحلل وعلى نيتروجين وأكسجين من الهواء الجوي وعلى بخار ماء ، فتمرر الغازات المتصاعدة في أنابيب تكثيف حيث يتكثف بخار الماء ويندوب كلوريد الأيديروجين في الماء المتكاثف . ويحتوي المخلوط الغازي بعد ذلك على ٥ - ١٢ ٪ من غاز الكلور الذي يحفف بأمراة في برج يسيل فيه حامض كبريتيك مركز ويستعمل كما هو في صناعة مسحوق قصر الألوان . وبما أنه يكون مخففاً جداً فإنه لا يصلح لاستعماله في صناعات أخرى ، وعلى ذلك فالشوائب التي تكون به لا يكون لها تأثير يذكر .

طريقة ( ويلدون - Weldon )

يستعمل البيرولوسيت pyrolusite ( ثاني أكسيد المنجنيز الخام ) في هذه الطريقة لأكسدة حامض الأيدروكلوريك ( وهي طريقة تحضير الكلور في المعمول التي سبق ذكرها وإنما تستعمل على نطاق واسع ) . وينسب إلى ( ويلدون ) استرجاع ثاني أكسيد المنجنيز في هذه الطريقة .

وبعد تصاعد الكلور يمزج السائل الساخن المتبقى - الذي يحتوي أكثره على كلوريد منجنيز - بكمية وافرة من لبن الجير ويمرر في المزيج هواء ساخن لبضعة ساعات . وتكفي الحرارة المتصاعدة أثناء التفاعل لسيره بدون الاحتياج إلى مصدر حرارة خارجي . وعند أكسدة المادة المعلقة تأكسداً تاماً ( وجود قاعـة ضروري لأكسدة المنجنيز بالهواء ) ، تترك لترسب وتستعمل ( تعرف في هذه الصورة بطين ويلدون ) لأكسدة مقدار آخر من حامض الأيدروكلوريك . ويقال أن التفاعلات التي تحدث هي :

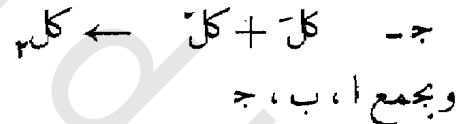
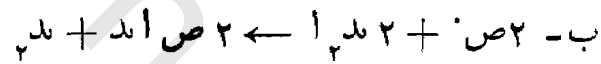


ويحتمل أن يكون التفاعل الثاني أكثر تعقيداً من ذلك ، لأن للطين

تركيب يختلف بين (كا . من ا) ، (كا ، ٢ من ا) ، ويظن أنه يحتوى على مخلوط من أيدروكسيدات . وهناك شك كبير في أنه منجنيت كالسيوم حقيقة ويتحول نصف حامض الأيدروكلوريك على الأقل في هذه الطريقة إلى كلوريد كالسيوم .

#### طرق التحويل الكهربائي

ينتج التحليل الكهربائي لمحاليل كلوريد الصوديوم نواتج نهائية هي : محلول أيدروكسيد صوديوم وكلور وأيدروجين وهذه العملية تجرى الآن على نطاق واسع . ويمكن تمثيل التفاعلات التي تحدث :

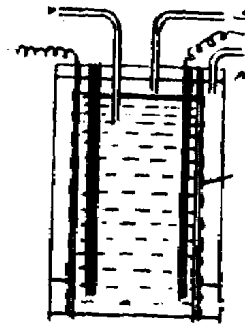


ويجب عمليا إيجاد طريقة لفصل الصودا الكاوية من محلول كلوريد الصوديوم لمنع اختلاط الكلور بالصودا الكاوية . ولذا استعملت أجهزة خاصة وهي على نوعين :

- ١ - أجهزة ذات حاجز مسامي بين القطب السالب والقطب الموجب .
- ب - أجهزة يكون القطب السار فيها مكونا من الزئبق .

#### الأجهزة ذات الحاجز المسامي

استعملت أجهزة كثيرة منها جهاز (جيز - Gibbs) (شكل ١٩) ويستعمل بكثرة . وفي هذا الجهاز يفصل الأقطاب



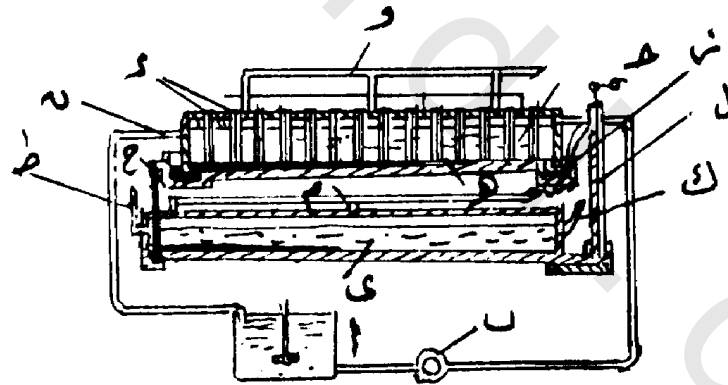
( شكل ١٩ )

جهاز ( جيز - Gibbs )

الموجبة (حلقة من قضبان من الكربون) عن القطب السالب ( اسطوانة شبكية من الحديد ) حاجز من ورق الاسبستس . يدفع محلول كلوريد الصوديوم ، المسخن إلى ٨٥° ، باستمرار في تيار بطيء إلى حجرة القطب الموجب ويسيل محلول الصودا السكاوية من قاع حجرة القطب السالب ويبخر . ويتصاعد الكلور عند القطب الموجب ويمرر في أنابيب من الفخار .

#### الاجهزة ذات القطب الزئبقى

من أحسن الأجهزة المعروفة التي يكون القطب السالب فيها مكونا من الزئبق جهاز ( كلنر وسولفاى - Kellner-Solvay ) ( شكل ٢٠ ) . وتستعمل في هذا الجهاز أقطاب موجبة من الجرافيت وقطب سالب من الزئبق . وتغطى قاع الجهاز طبقة من الزئبق تتغير باستمرار . ويمرر خلال الجهاز محلول



( شكل ٢٠ )

( جهاز كلنر وسولفاى )

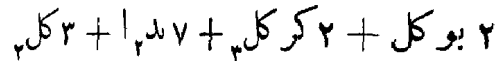
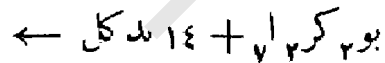
- |                                      |                                             |
|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| ١ - خزان تركيز محلول كلوريد الصوديوم | ط - فتحة دخول الماء                         |
| ب - مضخة لرفع محلول كلوريد الصوديوم  | ي - محلول الصودا السكاوية                   |
| ج - فتحة دخول محلول كلوريد الصوديوم  | ك - فتحة خروج محلول الصودا السكاوية للتركيز |
| د - أقطاب موجبة من الكربون           | ل - طنبور لرفع الزئبق المستخلص من           |
| هـ - قطب سالب من الزئبق              | ملغم الصوديوم                               |
| و - مجرى خروج الكلور                 | م - مجرى خروج الأيدروجين                    |
| ز - زئبق                             | ن - خروج محلول كلوريد الصوديوم              |
| ح - ملغم الصوديوم                    |                                             |

كلوريد صوديوم يتحلل بالتيار الكهربائي إلى كلوريد يتصاعد عند الأقطاب الموجبة عن طريق مواسير وصوديوم يتجه إلى القطب السالب حيث يذوب في الزئبق مكوناً ملغم الصوديوم ويسيل الملغم بعد ذلك خارج الجهاز إلى أناء يحتوى على ماء وهناك يتحلل بمجرد ملامسته للماء مباشرة إلى أيدروكسيد صوديوم وزئبق ويتصاعد الأيدروجين .

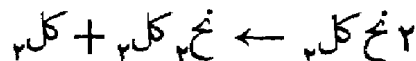
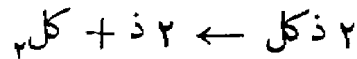
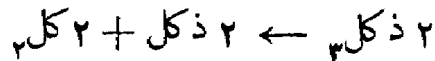
وكان قديماً يحرك الجهاز حركة خفيفة ليسيل الزئبق من حجرة إلى أخرى ولكن الأنواع الحديثة يكون الجهاز ثابتاً ويرفع الزئبق بطنبور . ولو أن تكاليف الزئبق اللازم لهذا الجهاز باهظة إلا أن الصودا الكاوية الناتجة تكون نقاوتها عالية .

والكلور المحضر بأحدى هذه الطرق يمكن استعماله لتحضير مسحوق قصر الألوان وغيره من المواد الكيميائية الأخرى . أو يمكن أسالته بالضغط في اسطوانات من الصلب وبيعه في هذه الصورة .

وكذلك يمكن الحصول على الكلور بأكسدة حامض الأيدروكلوريك بمواد مثل ثاني كرومات البوتاسيوم :



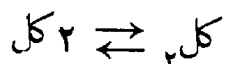
وتتحلل بعض الكلوريدات بالحرارة ويتصاعد منها الكلور مثل كلوريدات البلاتين والذهب والنحاسيك :



### خواص الكلور

غاز ذو لون أصفر مخضر ورائحة خانقة تحدث سعالاً ، كثافته بالنسبة للهواء في درجة صفر وضغط ٧٦٠ ملليمتر تساوى ٢,٤٩ ، وتقل الكثافة

بارتفاع الحرارة أكثر من  $600^{\circ}$  حيث تبلغ  $2,26$  في درجة  $1500^{\circ}$  وينسب ذلك إلى انحلال الكلور في حرارة مرتفعة :-



زن الكلور في درجة صفر وضغط  $760$  ملليمتر  $3,214$  جراما . يسيل الكلور بسهولة بتبريده في مزيج مبرد من ثاني أكسيد الكربون الصلب والأثير أو بأمراه في أنبوبة مبردة بواسطة كلوريد الميثايل يمر فيه تيار سريع من الهواء ، فيتحول إلى سائل أصفر ذهبي ، يغلي على درجة  $-34,6^{\circ}$  ويتجمد في الهواء السائل مكونا بلورات تنصهر على درجة  $-100,9^{\circ}$  يذوب الكلور في الماء ويسمى محلوله بماء الكلور ( يحضر في المعمل في زجاجة وولف ) ، فيذيب الحجم الواحد من الماء  $2,68$  حجما من الغاز في درجة  $15^{\circ}$

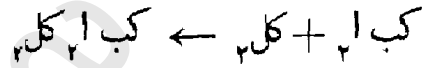
يقل ذوبان الكلور في الماء إذا كان به كلوريد صوديوم مذاب ، و يذوب في حامض الايدروكلوريك المركز بنسبة أكبر من ذوبانه في الماء .

يتحد الكلور مباشرة مع جميع العناصر ما عدا الأكسجين والنيتروجين والكربون ( والأرجون والهليوم ) . فيتحد مع الايدروجين ببطء بتأثير الضوء المنتشر وبسرعة بتأثير ضوء الشمس المباشر ( انفجار ) أو الضوء الصناعي ذي الموجات البنفسجية كالضوء الكهربائي أو ضوء المغنسيوم . وإذا أشعل مخلوط من الايدروجين والكلور فيتحد العنصران بحدوث انفجار . (١) تتحد معظم اللافلزات مع الكلور بدون تسخين ، فيشتعل مسحوقا الفوسفور والزرنيخ عند إدخالهما في زجاجة مملوءة بالكلور ، ويكون الأول ثالث وخامس كلوريد الفوسفور ، ويكون الثاني ثالث كلوريد الزرنيخ .

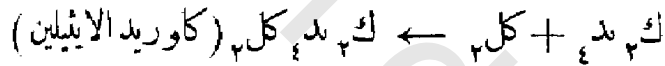
يشتعل البوتاسيوم في الكلور بدون تسخين ، ويتحد الزئبق به بدون تسخين أيضا ، ولا يؤثر الكلور في الفلزات الأخرى في الحرارة الاعتيادية إذا كان جافا ، وأما بالتسخين فيتفاعل معها بل يحترق بعضها فيه كالخديد

والنحاس والألومنيوم . وعلى العموم إذا كان للفلز الواحد جملة كلوريدات ، فان الكلوريد الذى يتكون باتحاد الفلز بالكلور يكون دائماً الكلوريد ذو النسبة المرتفعة من الكلور ( بشرط وجود كمية زائدة من الكلور وبشرط ألا يكون قابلاً للانحلال فى درجة الحرارة التى يتكون فيها ) وأما الملح الذى يتكون من معاملة الفلز بحامض الأيدروكلوريك فيكون دائماً الكلوريد ذو النسبة الضعيفة من الكلور .

يتحد الكلور مباشرة ببعض المركبات لتكوين مركبات إضافية :



ويتحد أيضاً بمعظم الأيدروجينات المكونة الغير مشبعة كالأثيلين

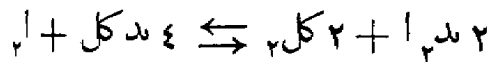


ويتفاعل مع كثير من المركبات الأخرى محدثاً تغيراً فى تركيبها فيحل محل

البروم واليود فى حامضهما وفى أملاحهما :-



ويحلل الماء فى حرارة مرتفعة :-



يحدث هذا التحلل أيضاً فى الحرارة الاعتيادية بتأثير ضوء الشمس

( التفاعل لا يكون عكسياً ) ، ويتكون أيضاً كمية من حامض الأيدروكلويك ؛

ولذا يحفظ ماء الكلور فى زجاجة مملوءة تماماً . ويكون تحلل ماء الكلور بتأثير

الضوء الشمسى بطيئاً فى الظروف العادية ؛ ولكنه يحدث بسرعة فى حالة

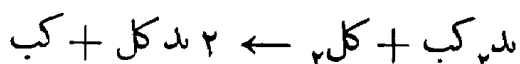
وجود مادة سريعة التأكسد كثنائى أكسيد الكبريت أو حامض الزرنيخوز .

فيتحولان إلى حامض كبريتيك وحامض زرنيخيك :-

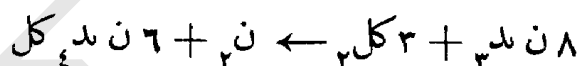


ويستفاد من هذا التفاعل فى تقدير الكلور .

يعمل الكلور في وجود الماء عملاً مؤكسداً ولذا يستعمل كمطهر . يؤكسد ماء الكلور كبريتيد الأندروجين فيرسب منه الكبريت :-



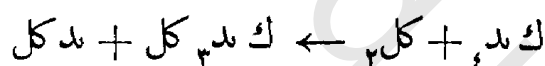
ويؤكد النشادر ، فاذا جلب النشادر بواسطة أنبوبة ذات طرف مدبب في زجاجة مملوءة بالكحول ، فإنه يشتعل ويتكون نتروجين : -



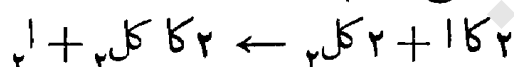
وفي وجود الماء وكمية كبيرة من الكلور ، يتكون كلوريد نتروجين وهو مادة مفرقة :-



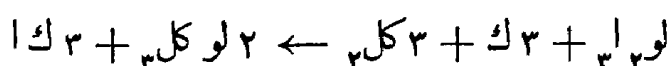
ويكون الكلور مركبات استبدالية مع كثير من المركبات العضوية الألدروجينية :-



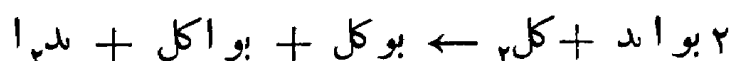
وكند<sub>١</sub> كل + كل<sub>٢</sub> ← كند<sub>٢</sub> كل<sub>١</sub> + ند كل ... ثم كند كل<sub>١</sub> ؛ ك كل<sub>١</sub> ؛  
ويتفاعل الكلور مع معظم الأكاسيد الفلزية بالتسخين :-



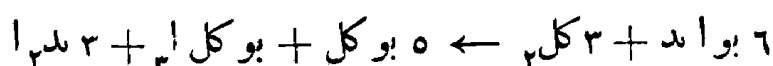
ويقاوم بعض الأكاسيد فعل الكلور كأكاسيد الألومنيوم والكروم والحدديك إلا إذا مزجت بالكربون وسخنت :-



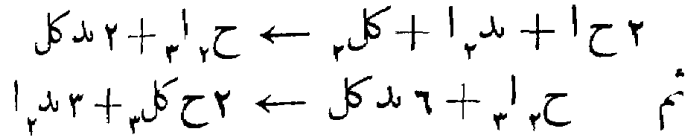
ويتفاعل الكلور مع محاليل الايدروكسيدات مكونا تحت كلوريت إذا كان المحلول مخففا وبارداً :-



ويتكون كلورات وكلوريد إذا كان المحلول مركزاً أو ساخناً :-



وأما الأكاسيد السهلة التأكسد كأكسيد الحديدوز والمنجنيز، فإنها تتأكسد بواسطة الكلور في وجود الماء :-



يتلف الكلور المواد الملونة ذات أصل نباتي كالنباتات وعباد الشمس والخبر

استعمال

إن أهم استعمال للكلور هو إزالة الألوان والتطهير، وتستهمل في العادة محاليل أو مساحيق تحتوي على الكلور كحلول تحت الكلوريت ومسحوق قصر الألوان، كما يستعمل في بعض الأحوال الكلور المحضر بالتحليل الكهربائي في تبييض العجينة التي يصنع منها الورق.

ويستهمل الكلور في تحضير الكلورات وبعض الكلوريدات ككلوريد الألومنيوم. وهو كثير الاستعمال في المعامل الكيميائية. يباع الكلور في أسطوانات من الصلب يضغط فيها على ستة أضعاف الضغط الجوي في درجة ١٥ فيسيل.



## حامض الايدروكلوريك

د كل = ٣٦,٤٦٨

### تاريخه

ان حامض الايدروكلوريك معروف من عهد قديم ؛ فكان يستعمل القدماء لإذابة المعادن ناتج تقطير ملح الطعام مع كبريتيد الحديد ( البيريت ) والفخار . وفي سنة ١٦٥٨ استعمل ( جلوبر - Glauber ) حامض الكبريتيك بدلا من الكبريت والفخار ، وفي سنة ١٧٧٢ نجح ( بريستلي - Priestley ) أن ناتج تفاعل حامض الكبريتيك مع كلوريد الصوديوم عبارة عن غاز معين ودرس خواصه ؛ وكان يسمى حينئذ « بروح الملح » ومحلوله بحامض المرياتيك وكان يظن أنه محتو على عنصر الاكسيجين الى أن أثبت « جاى لوساك وتينار » ( سنة ١٨٠٩ ) أنه خال من هذا العنصر .

### وجوده

يوجد بكمية قليلة ضمن الغازات التي تتصاعد من البراكين ، وتحتوى مياه بعض الأنهار التي ينشأ مجراها قرب البراكين على نسبة قليلة منه في حالة ذوبان .

وأما أملاحه — الكلوريدات — فهي منتشرة جداً في الطبيعة . ويوجد حامض الايدروكلوريك في العصارة بنسبة ٠,٢ — ٠,٤ ٪ ( ٣ ٪ في العصارة الهضمية للكلاب ) .

## تحضير حامض الايدروكلوريك

### تحضيره في المعمل

يحضر حامض الايدروكلوريك في المعمل بمعاملة كلوريد الصوديوم بحامض الكبريتيك ويكون التفاعل شديداً جداً في حالة استعمال الملح التجارى

فيحسن اصهار الملح أولاً وصبه على هيئة قوالب ثم تكسير هذه القوالب الى قطع صغيرة وادخالها في دورق به كمية كبيرة من حامض الكبريتيك المركز . فيحدث التفاعل بدون تسخين ثم يسخن المزيج تسخيناً هيناً :-  
ص كل + يد<sub>٣</sub> كب ا<sub>١</sub> ← ص يد كب ا<sub>١</sub> + يد كل  
وأما التفاعل الكامل : ٢ ص كل + يد<sub>٣</sub> كب ا<sub>١</sub> ← ص<sub>٣</sub> كب ا<sub>١</sub> + يد كل  
فانه يحتاج لحرارة شديدة لا تتحملها الاواني الزجاجية المستعملة في المعمل ؛  
ويجمع الغاز الناتج فوق الزئبق .

#### تفسيره في الصناعة

يحضر حامض الايدروكلوريك صناعياً في المصانع التي تحضر كبريتات الصوديوم حيث يعامل كلوريد الصوديوم بحامض الكبريتيك على حرارة مرتفعة . وتجرى العملية في أفران ذات حجرتين تسخن احدهما تسخيناً هيناً ، فيحدث فيها التفاعل الاول :-

ص كل + يد<sub>٣</sub> كب ا<sub>١</sub> ← ص يد كب ا<sub>١</sub> + يد كل  
وتنقل كبريتات الصوديوم الايدروجينية الى الحجرة الثانية حيث تسخن بشدة فيحدث التفاعل الثاني :-

ص كل + ص يد كب ا<sub>١</sub> ← ص<sub>٣</sub> كب ا<sub>١</sub> + يد كل  
وتوجد أنواع مختلفة من الأفران ؛ ففي البعض منها تختلط الغازات الناتجة من الموقد بالمواد المتفاعلة لتسخينها ، وفي البعض الآخر ( وهو الأفضل فيما يخص صناعة حامض الايدروكلوريك ) يكون التسخين بمرور غازات الموقد حول الأوعية المحتوية على المواد المتفاعلة ؛ ثم تمر الغازات الناتجة من التفاعل في أبراج مصنوعة من الحجر السليكوني مملوءة بقطع من فحم الكوك بحيث تمر الغازات من أسفل البرج ، ويتساقط من أعلاه تيار خفيف جداً من الماء يتوزع على سطح أجزاء الفحم . فيتحصل على محلول مركز من حامض الايدروكلوريك .

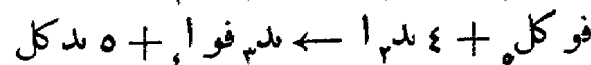
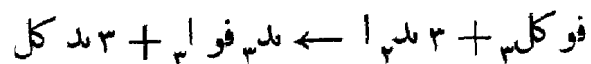
وتستخدم كثير من المصانع ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء للتفاعل مع كلوريد الصوديوم بدلا من حامض الكبريتيك ، وتسمى هذه بطريقة ( هار جريفس - Hargreave's ) :-

٤ ص كل + ٢ كب ا + ا + ٢ بد ا ← ٢ ص كب ا + ٤ بد كل  
فيوضع كلوريد الصوديوم في اسطوانات عمودية من الحديد محاطة ببناء من الطوب لحفظ حرارتها ويمرر فيها المخلوط الغازي الساخن الناتج من أفران البيريت ، والمكون من ثاني أكسيد كبريت ، ونيتروجين ، وأكسجين بعد خلطه بالكمية اللازمة من بخار الماء .

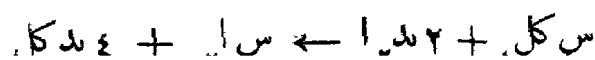
ويكون حامض الايدروكلوريك التجاري محتوياً على شوائب مختلفة همها حامض كبريتيك ، وحامض كبريتوز وكلوريد زرنيخ ، ( وكلوريد حديد ) ؛ فيعامل بكمية من ثاني أكسيد المنجنيز لتكوين غاز الكلور لأكسدة حامض الكبريتوز الى حامض كبريتيك - وبعد تسخينه لطرده زيادة الكلور تبريده - يعامل بكبريتيد الباريوم لترسيب كبريتات الباريوم وكبريتيد الزرنيخ ، ثم يقطر الحامض

يتكون حامض الايدروكلوريك أيضاً بمعاملة جملة كلوريدات أخرى بحامض الكبريتيك ، ككلوريدات البوتاسيوم ، والأمونيوم ، والمغنسيوم والكالسيوم . وأما كلوريدات الرصاص ، والفضة ، والنحاسوز ، والزنبقوز والزنبيق فلا يؤثر فيها حامض الكبريتيك أو يؤثر فيها بقلّة .

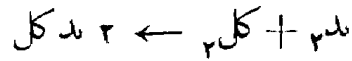
وتكوّن كلوريدات بعض اللافلزات حامض ايدروكلوريك بمعاملتها بالماء ككلوريدات البورون ، والالومنيوم والفوسفور ، والسليكون :-



ويكون الحامض المتكون من معاملة كلوريد السليكون بالماء نقياً تماماً :-

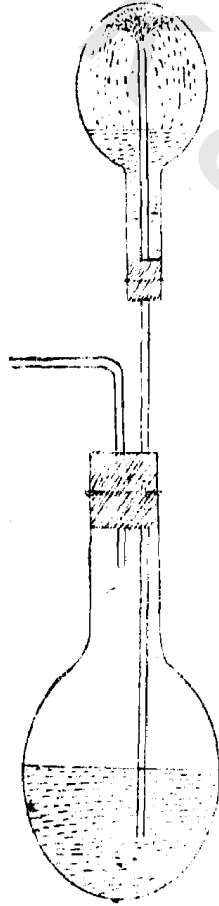


يتكون حامض الأيدروكلوريك بالاتحاد المباشر للأيدروجين مع الكلور :-



خواصه

غاز عديم اللون ذو رائحة خانقة وطعم حامضى شديد. يكون أبخرة كثيفة في الهواء الرطب، وزن اللتر منه في معدل الضغط والحرارة ١,٦٣٩ جراماً، يغلي حامض الأيدروكلوريك المسال على درجة — ٨٥° ويتجمد بالتبريد الشديد مكوناً بلورات بيضاء تنصهر على درجة — ١١١,٤°. وهو كثير الذوبان في الماء، فيذيب الحجم الواحد من الماء في درجة صفر نحو ٥٠٠ حجم من الحامض. ويتحقق من نسبة ذوبانه الكبيرة بالتجربة الآتية :-

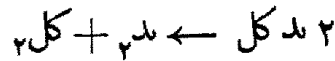


يملأ دورق بغاز حامض الأيدروكلوريك ( تدخل أنبوبة توصيل الغاز في الدورق بحيث تصل إلى قاعه فيمتلئ الدورق بالغاز الذي يزيح الهواء منه تبعاً لكثافته المرتفعة ) وتسد فوهته بسدادة من المطاط يمر منها أنبوبة طويلة يكون طرفها الذي بداخل الدورق مسحوباً ثم يعكس الدورق ويغمر طرف الأنبوبة في دورق آخر به ماء ويقفل بسدادة تمر منها أنبوبة توصيل صغيرة ( شكل ٢١ ) . فإذا نفخ في أنبوبة التوصيل بحيث يرتفع

الماء في الأنبوبة المثبتة في دورق حامض الأيدروكلوريك إلى قمتها، يذوب الحامض بسرعة تجعل ضغطه ينخفض في الدورق بحيث يرتفع الماء فيه على هيئة نافور .

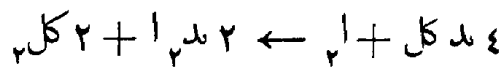
يحتوى محلول حامض الايدروكلوريك التجارى على نحو ٣٩ ٪ من غاز ( بد كل ) ، وتكون كثافته ١,٢٠ ، وكثافة المحلول المشبع بالحامض ١,٢٣١ ويشاهد عند تقطير محلول مركز من حامض الايدروكلوريك تحت الضغط الاعتيادى أن درجة الغليان ترتفع حتى درجة ١١٠° وتبقى ثابتة بعد ذلك . ويكون البخار المتصاعد أثناء الغليان غنيا في ( بد كل ) في ابتداء التبخير، وتقل نسبة الحامض في الأبخرة تدريجيا إلى أن تثبت درجة الحرارة ( ١١٠° ) فتبقى حينئذ ثابتة ، وهى تساوى ٢٠,٢٤ ٪ . وعند تقطير محلول مخفف من حامض الايدروكلوريك ، ترتفع درجة الغليان تدريجيا حتى درجة ١١٠° وتبقى ثابتة بعد ذلك . ويكون البخار المتصاعد أثناء الغليان فقيرا في ( بد كل ) في ابتداء التبخير ، وترتفع نسبة الحامض في الأبخرة تدريجيا إلى أن تثبت درجة الحرارة ( ١١٠° ) فتبقى حينئذ ثابتة ، وهى تساوى أيضاً ٢٠,٢٤ ٪ . ويستنتج من ذلك أنه عند تقطير محلول من حامض الايدروكلوريك ، تثبت دائماً درجة الغليان بعد مدة على درجة ١١٠° ، ويكون دائماً البخار المتصاعد في درجة الحرارة هذه ذا تركيب ثابت ( ٢٠,٢٤ ٪ من الحامض ) فلا يمكن حينئذ فصل المخاليط التى من هذا النوع بالتقطير .

ينحل حامض الايدروكلوريك بنسبة قليلة على حرارة مرتفعة جداً :-



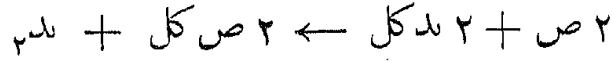
وكذلك بتأثير الأشعة فوق البنفسجية .

لا يؤثر ( بد كل ) الغازى في اللافلزات ماعدا الفلور ، والأكسجين ، والسليكون . ويحدث التفاعل مع الأكسجين في حرارة مرتفعة ، وهو تفاعل عكس :-



ويكون حامض الايدروكلوريك مع السليكون بالتسخين كلوريد السليكون ( س كل ) وأيدروجين ( و قليل من س بد كل )

يؤثر حامض الأيدروكلوريك أو محلوله في معظم الفلزات ( التفاعل مع الغاز يحتاج أحيانا إلى تسخين ) ويحولها إلى كلوريدات ، فيستمر اشتعال الصوديوم المشتعل في غاز حامض الأيدروكلوريك :-



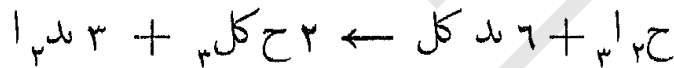
ويذوب الخارصين في محلول الحامض :-



ولا يؤثر الحامض في الذهب ولا في البلاتين .

وإذا كان للفلز كلوريدات مختلفة ، فإن الكلوريد الذي يتكون من تفاعله مع حامض الأيدروكلوريك يكون دائما المالح ذو النسبة الضعيفة من الكلور ( إلا إذا كان المركب غير ثابت ) .

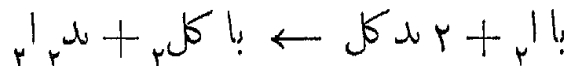
يحول حامض الأيدروكلوريك أكاسيد الفلزات إلى كلوريدات مع تكوين ماء :-



وأما الأكاسيد العالية ( ذات نسبة مرتفعة من الأكسجين - فوق الأكاسيد ) فينتج من تفاعلها مع الجامض غاز الكلور :-



معدا فوق أكسيد الباريوم ( على الدرجة الاعتيادية )



ويؤكسد حامض النتريك حامض الأيدروكلوريك ، ويذيب المزيج من حامضى النتريك ( حجم واحد ) والأيدروكلوريك ( ٣ حجومات ) المركزين الذهب والبلاتين ولذا سمي المزيج بالماء الملصكى . وتميز معظم خواص أكسدة وأذابة الماء الملصكى إلى وجود كلور منفرد ، ويمثل التفاعل بالمعادلة :-



يشكون بعض كلوريد النتروزيل nitrosyl chloride ( ن اكل ) . ويحتمل أن يكون التفاعل أكثر تعقيداً من هذا .

#### استعمالات

يستعمل حامض الايدروكلوريك في صناعة الصبغات وفي أغراض صناعية أخرى . ويستعمل حامض الايدروكلوريك المخفف في تنقية الفحم وخامات الحديد والطين وفي إعادة نشاط الفحم الحيواني . ويستخدم في تحضير كثير من الكلوريدات وفي عمل الخزف . وهو جوهر كشاف هام في التحليل ويستعمل ، في صورة الماء الملكي ، في عمل كلوريد الذهب .

#### أهموم

معظم الكلوريدات ( أملاح حامض الايدروكلوريك ) مركبات متبلورة تذوب بسرعة في الماء . يذوب كلوريدا الرصاص والبلادوز palladous بقلية في الماء ، أما كلوريدات الزئبقوز والنحاسوز والفضة والثالوز thallous والذهبوز aurous فعديمة الذوبان في الماء تقريبا . لا تتحلل الكلوريدات ( ما عدا كلوريدات الذهب والبلاتين ) عادة بالحرارة . وتتحلل بعض الكلوريدات مثل كلوريدات الأنييمون والبرموت والعناصر نصف الفلزية metalloids ( وهي التي تظهر خواص فلزية ضعيفة ) لتعطي أكسي كلوريدات مع الماء ، مثل

$$\text{بز كل}_3 + \text{بدم ا} \rightleftharpoons \text{بزا كل} + 2 \text{بد كل}$$

#### اختبار الكلوريدات

يختبر للكلوريدات في المحلول بتكوين راسب أبيض من كلوريد الفضة . عند إضافة محلول من نترات الفضة إلى محلول كلوريد نحض حامض النتريك . هذا الراسب في محلول الأمونيا المخفف ويرسب ثانية عند تحميضه بحامض النتريك ، ويتحول الراسب إلى بنفسجي عند تعريضه للضوء . ويختبر أيضا لوجود الكلوريدات بتسخين مخلوط من ملح وثاني أكسيد

المنتجيز مع حامض الكبريتيك المركز فيتصاعد الكلور . وللتأكد من وجود الكلوريدات تمزج عينة من المادة مع ثاني كرومات البوتاسيوم ويضاف إلى المزيج حامض الكبريتيك المركز والتسخين تنصاعد أبخرة حمراء من كلوريد الكروميل chromyl chloride ( كرام كل ) تتكشف ، على هيئة نقط حمراء دموية ، على جدران الأنبوبة الباردة .

ويستخدم تفاعل نترات الفضة مع الكلوريدات في تقديرها كميًا بالوزن وبالحجم ، فيوزن الكلور في الحالة الأولى ككلوريد فضة ، وفي الحالة الثانية . يقدر الحجم اللازم من محلول معروف القوة من نترات الفضة لترسيب الكلوريد الموجود في حجم معلوم من المحلول ترسيبًا تامًا .



## أكسيد الكلور

يكون الكلور ثلاثة أكسيد معروفة :

أول أكسيد الكلور (كل<sub>١</sub>)

ثاني أو فوق أكسيد الكلور (كل<sub>٢</sub>)

سابع أكسيد الكلور (كل<sub>٣</sub>)

وذكر أكسيدان آخران :

سادس أكسيد الكلور (كل<sub>٦</sub>)

رابع أكسيد الكلور (كل<sub>٤</sub>)

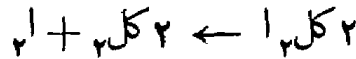
ولكن الأخير غير محقق وجوده .

### أول أكسيد الكلور (كل<sub>١</sub>)

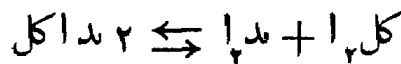
يحضر هذا الأكسيد بمعاملة أكسيد الزئبق الأصفر المرسب حديثاً بغاز الكلور الجاف مع التبريد ، ويجمع في دورق بإزاحة الهواء ( أو يمكن تكثيفه في مزيج مبرد ) : -



وهو غاز لونه أصفر بني ، يؤثر في الزئبق ، يتفجر بالتسخين وبالرج : -



وهو يذوب في الماء مكوناً محلولاً من حامض تحت الكلوروز ، ولذا فإنه يعتبر أندريد تحت الكلوروز : -

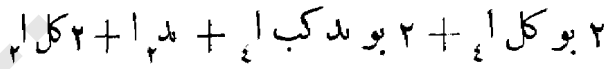
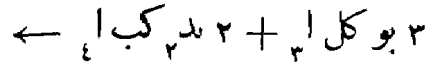


وهو مؤكسد ، ويؤثر بشدة على الجهاز التنفسي .

### ثاني أكسيد الكلور (كل<sub>٢</sub>)

يحضر هذا الأكسيد بإضافة كلورات البوتاسيوم شيئاً فشيئاً وباحترا

إلى حامض الكبريتيك المركز في معوجة صغيرة مبردة في الثلج ، ثم تدفأ باحتراس في الماء الدافئ ( عملية خطيرة ) ويجمع الغاز الناتج في دورق بإزاحة الهواء :-



وهو غاز أصفر اللون ، ينفجر بالنسخين ( يكفي لذلك ادخال قضيب زجاجي ساخن في الغار ) ، وهو مؤكسد قوى ، ويذوب في الماء مكوناً محلولاً أصفر اللون متعادلاً ، ولكنه يكون مع الصودا والبوتاسة السكوية مخلوطاً من ملحين متساويي السمية : كلوريت وكلورات البوتاسيوم :-

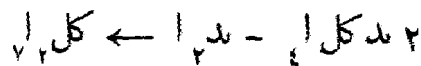


فيمكن اعتباره أندريد حامضي لحامضي السكلوروز والسكلوريك



### سابع أكسيد الكلور (كل ا)

يحضر بوضع كمية من خامس أكسيد الفوسفور في معوجة مبردة في الثلج وإضافة حامض فوق السكلوريك شيئاً فشيئاً ، وبعد التبريد لمدة ٢٤ ساعة يقطر المزيج على درجة ٨٥° باحتراس ( عملية خطيرة ) ، وهو سائل زيتي القوام :



### سادس أكسيد الكلور (كل ا)

يتكون بتعرض ثاني أكسيد الكلور أو مخلوط من الكلور والأوزون للضوء ، وهو سائل أحمر اللون .

### رابع أكسيد الكلور (كل ا)

ينتج في حالة تجمع عند معاملة فوق كلورات الفضة باليود .

## الاحماض الاكسيجينية للكلور

الاحماض الاكسيجينية للكلور المعروفة هي :

حامض تحت الكلوروز (د اكل)

حامض الكلوروز (د كل ا)

حامض الكلوريك (د كل ا)

حامض فوق الكلوريك (د كل ا)

حامض تحت الكلوروز (د اكل)

### تحضيره

اكتشف د بالار، هذا الحامض، وهو معروف فقط في حالة محلول .  
يحضر بمعاملة أكسيد الزئبق الأصفر المرسب حديثاً بماء الكلور ورج المزيج  
في دورق :-

$2\text{Hg} + 1\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow (\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-)$   
ثم يرشح المحلول أو يقطر .

يمكن تحضيره أيضاً بمعاملة محلول رائق من مسحوق الألوان بالكمية  
المناسبة بالضبط من محلول حامض النتريك (تركيز ٥ ٪) ، مع استمرار  
التحريك ، ثم التفطير :-

$2\text{Hg} + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$   
ثم  $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$

### خواصه

لم يمكن فصل حامض تحت الكلوروز من محلوله ، لأنه يتحلل عندما  
يركز بالتسخين ، ولكن يمكن تقطير محلول مخفف منه . محلوله أصفر ذهبي  
باهت ، وإذا كان مركزاً فإنه يتحلل بالتسخين أو بالتعريض للضوء .

٢ د ا كل ← ٢ د كل + ا (ناشئ)

و د ا كل + د كل ← د ا + ا كل

و د ا كل + ا ٢ ← د كل ا

وهو مؤكسد قوى، ويؤكسد حامض الأيدروكلوريك، والأمونيا (يتكون نتروجين وكلوريد أمونيوم)، ويحول كبريتيد الرصاص إلى كبريتات.

ويكون راسبا مع نترات الفضة :-

٣ د ا كل + ٣ ف ن ا ← ٣ د ن ا + ٢ ف كل + ف كل ا

ولحامض تحت الكلوروز خاصة إزالة الألوان (التبييض)، وتساوى قوة التبييض فيه ضعف قوة الكلور الموجود في محلوله (إن نسب هذه القوة فيه إلى الكلور وإلى الأكسجين؛ ولذلك يفضل استعماله عن الكلور).

#### أمونيوم

بما أن أملاح تحت الكلوروز (تحت الكلورينات) أكثر ثباتاً من الحامض واسهولة الحصول عليها فهي تعتبر أكثر أهمية من الحامض نفسه؛ وأهم هذه الأملاح تحت كلوريت الصوديوم.

#### تحت كلوريت الصوديوم

تحضر تحت كلوريت الصوديوم بامرار غاز الكلور في محلول مخفف بارد من ايدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم :-

٢ ص ا د + كل ← ص كل + ص ا كل + د ا

أو ص ا ك + ا ← ص كل + ص ا كل + ك ا

وتحضر في الصناعة الآن كميات كبيرة من تحت كلوريت الصوديوم في حالة محلول مخفف جداً يستعمل للتطهير، وذلك بالتحليل الكهربائي لمحلول بارد

من كلوريد الصوديوم بكيفية تسمح بامتزاج الكلور والصودا الكاوية الناتجين في عملية التحليل الكهربائي .

#### مسحوق قصر الألوان أو كلوريد الجير

يحضر مسحوق قصر الألوان على نطاق واسع بفعل الكلور على الجير المطفأ ( لا يتفاعل الجير الحى مع الكلور على درجات الحرارة العادية ) :



وعند استعمال الكلور المتحصل عليه من طريقة ويلدون أو طريقة التحليل الكهربائي يمكن استعمال الطريقة الآتية في عمل مسحوق قصر الألوان :  
يفشر الجير على رفوف مثقوبة في طبقات سمكها ٧,٥ أو ١٠ سم في حجرة كبيرة ثم يخطط إلى صفوف . يمرر الكلور في الحجرة فيمتص في الأول بسرعة ثم تقل سرعة امتصاصه . يقلب الجير من وقت إلى آخر لتعريض سطح جديد منه للغاز . وبعد ١٢ إلى ٢٤ ساعة يدفع رشاش من الجير الناعم إلى الحجرة لامتصاص الكلور الزائد .

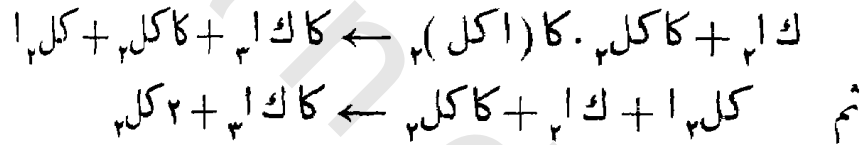
وعند استخدام كلور مخفف جداً ، كالذى يعمل بطريقة ديكون ، في عمل مسحوق قصر الألوان تستعمل أجهزة خاصة يدفع فيها الكلور من أسفل وينزل الجير المطفأ من أعلاها .

ولا يمتص جميع الكلور الذى تمثله المعادلة السابق ذكرها . وتتوقف قيمة مسحوق قصر الألوان تجارياً على كمية الكلور الفعال الذى يوجد فيه ، والكلور الفعال هو الذى يمكن فصله بمعاملة مسحوق قصر الألوان بالاحماض المخففة كما تتوقف كمية الكلور الفعال أيضاً على طريقة التحضير ودرجة الحرارة وغيرها . ويمكن تحضير مسحوق قصر ألوان يحتوى على ٤٠ ٪ كلور فعال إذا حفظت الحرارة بين ٣٠° ، ٤٠° .

وكان تركيب مسحوق قصر الألوان محل مناقشات كثيرة . لا يمكن تشييع

الجير المطفأ ( في أحسن الظروف ) بأكثر من ٤٣,٥ ٪ من الكلور الفعال، وهذا يتفق مع الرمز الجزيئي ( و . أودلنج - W. Odling ) :

واقترح أن يكون مسحوق قصر الألوان مركبا مزدوجا من كلوريد وتحت كلوريت الكالسيوم [ كا كل<sub>٢</sub> . كا ( اكل )<sub>٢</sub> ] ، ولكن لا يحتمل أن يحتوي مسحوق قصر الألوان على كثير من كلوريد الكالسيوم لأنه (١) يمكن طرد جميع الكلور منه بفعل ثاني أكسيد الكربون ، وهذا لا يحدث إذا وجد كلوريد الكالسيوم إلا إذا حدثت بعض التفاعلات (بالار - Balard ) مثل :



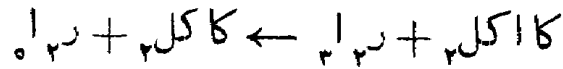
وهذا غير محتمل ، (٢) كلوريد الكالسيوم متميع جداً ومسحوق قصر الألوان غير متميع ، (٣) يذوب كلوريد الكالسيوم بسهولة في الكحول بينما يحتوي محلول قصر الألوان الكحولي على آثار من كلوريد الكالسيوم ، (٤) عند معالجة مسحوق قصر الألوان بالماء تبقى منه طبقة مترسبة من الجير المطفأ

وظهر الآن ( بن وكلارك وكليفورد - Bunn, Clark & Clifford ) عام ١٩٣٥ من اختبار أشعة X للجير المطفأ أثناء عملية تشبيعه بالكلور chlorination ، ومقارنة النتائج بنتائج اختبار أشعة X لعينات نقية لمركبات مشابهة ، أن مسحوق قصر الألوان العادي هو مخلوط من كلوريد كالسيوم قاعدي [ كا كل<sub>٢</sub> : كا ( اكل )<sub>٢</sub> . كا ( اكل )<sub>٢</sub> ] وتحت كلوريت كالسيوم قاعدي [ كا ( اكل )<sub>٢</sub> ، كا ( اكل )<sub>٢</sub> ] بنسبة جزيئية تقريبا .

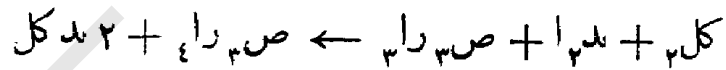
#### تقدير الكلور الفعال في مسحوق قصر الألوان

توجد عدة طرق لتقدير الكلور الفعال ، أهمها طريقة ( بينو - Penot )

وهي تتوقف على أكسيد حامض الزرنيخوز إلى حامض الزرنيخيك تبعاً للمعادلة الآتية :-



كما تستعمل زرنيخيت الصوديوم التي تتأكسد إلى زرنيخات الصوديوم وتكون المعادلة :



يستعمل محلول عيارى من حامض الزرنيخوز أو زرنيخيت الصوديوم ويضاف تدريجياً إلى محلول مسحوق قصر الألوان ، وتؤخذ نقطة من المزيج بعد كل إضافة وتوضع على ورقة نشاء يودى ( بوى + نشاء ) ، ويعرف انتهاء التفاعل عندما يبطل تأثير النقطة على ورقة النشاء أى عندما يبطل تكوين اللون الأزرق .

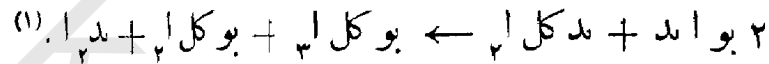
#### استعماله

يستعمل مسحوق قصر الألوان فى تبييض الأنسجة وعجينة الورق وغيرها ، كما يستعمل فى التطهير .



## حامض الكلوروز (د كل ا) والكلوريتات

إذا عومل محلول من الصودا الكاوية (أو البوتاسه الكاوية) بثاني أكسيد الكلور ، يتكون مزيج من ملحين بكمية متساوية وهما كلورات وكلوريت الصوديوم (أو البوتاسيوم) ويعتبر الكلوريت ملح لحامض الكلوروز (د كل ا) :-



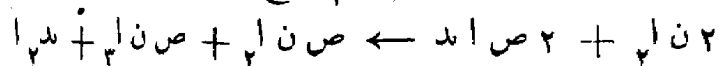
تحضر الكلوريتات بمعاملة محلول مركز من ثاني أكسيد الكلور بقلوى وفوق أكسيد الأيدروجين . ويحضر كلوريت الباريوم بإضافة فوق أكسيد الباريوم إلى فوق أكسيد الأيدروجين بحيث يبقى على حالة تعليق ، وأمرار ثاني أكسيد الكلور فيه .

وبمعاملة كلوريت الباريوم بحامض الكبريتيك المخفف ، يتحصل على محلول من حامض الكلوروز .

لكلوريتات المعادن القلوية طعم وخاصة تبييض الألوان النباتية ، وهى تكون راسبا متبلورا أصفر اللون مع نترات الفضة (ف كل ا) وتنفجر بالتسخين .



( ١ ) يشبه هذا التفاعل تفاعل ( ن ا ) مع الصودا الكاوية :-



## حامض الكلوريك (د كل ا<sub>١</sub>) واملاحه

### تاريخه

تحصل (برتوليه) بتأثير الكلور في البوتاسية الكاوية على كلورات البوتاسيوم ، وفصل (جاي لوساك) حامض الكلوريك من هذا الملح .

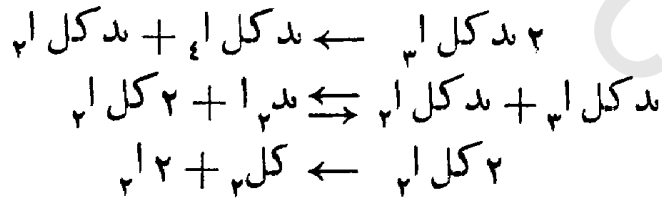
### مضبره

يحضر حامض الكلوريك بصب حامض الكبريتيك نقطة فنقطة على محلول كلورات الباريوم حتى يبطل تكوين راسب : —

با (كل ا<sub>١</sub>) + د<sub>٢</sub> ك ب ا<sub>١</sub> ← با ك ب ا<sub>١</sub> + د كل ا<sub>١</sub>

(تضاف كمية من ماء الباريات [با (ا د<sub>٢</sub>)] لترسيب ما قد يوجد من الزيادة من حامض الكبريتيك في المحلول) . يفصل الراسب ويركز المحلول بالتبخير إلى أن يبدأ التحلل ثم يبرد ويوضع في مجفف به حامض كبريتيك مركز . ويحتوى المحلول المحضر بهذه الطريقة على نحو ٤٠ ٪ من حامض الكلوريك وكلور وأكسجين .

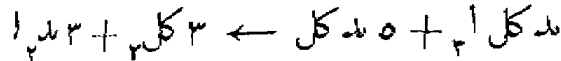
ويحدث التحلل في خطوات : —



### مواصفه

يكون المحلول المخفف من حامض الكلوريك عديم اللون والرائحة ولكنه بالتركيز يصبح شرابى القوام وذالون أصفر ورائحة تشبه رائحة حامض النتريك ، وهو يتحلل تدريجياً بتعريضه للضوء ، وبسرعة بالنسخين مكوناً حامض فوق الكلوريك وأكسجين .

وهو مؤكسد قوى ؛ فيؤكسد حامض الكبريتوز ، وكبريتيد الأيدروجين وحامض الأيدروكلوريك :-



ويؤكسد المواد العضوية كالكحول والخشب والورق ؛ وقد تشتعل هذه المواد إذا عوملت بحامض الكلوريك المركز .

إذا عوملت كلورات البوتاسيوم بحامض الأيدروكلوريك ، يتكون أيضا غاز الكلور ، ولكن يكون هذا الغاز مختلطا بثاني أكسيد جديد للكلور (كل ١) سماه أوكلورين euehlorine .

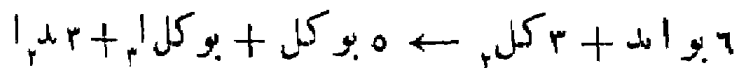
#### أمثلة

تسمى بالكلوراتات ، تحضر كلورات الباريوم بتبخير محلول من كلورات الصوديوم وكلوريد الباريوم :-



فيرسب كلوريد الصوديوم ويرشح المحلول وهو ساخن ثم يبرح ، فتتكون بلورات من كلورات الباريوم [ با (كل ١) ، مد ١ ] .

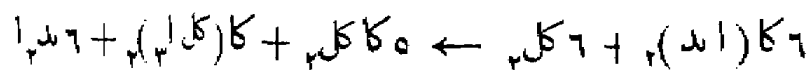
وتتكون الكلوراتات مع الكلوريدات عند معاملة المحاليل الساخنة أو المركزة من أيدروكسيدات المعادن القلوية أو معادن الأراضي القلوية بالكلور :-



وتحضر كلورات البوتاسيوم في الصناعة بطريقتين :

١ - طريقة لبن الجير

وهي طريقة قديمة وفيها يمرر تيار من الكلور في محلول ساخن من لبن الجير :



ويركز المحلول الرائق من كلوريد وكلورات الكالسيوم قليلا بالتبخير  
 يضاف كمية زائدة من كلوريد البوتاسيوم . وبما أن ذوبان كلورات البوتاسيوم  
 يساوى ذوبان كلورات الكالسيوم ويقل بكثير عن ذوبان كل من  
 الكلوريدين ( البوتاسيوم والكالسيوم ) فإن زيادة التركيز تسبب انفصال  
 كلورات البوتاسيوم ، فتجمع وتنقى بإعادة التبلور .

## ٢ - طريقة التحليل الكهربائي

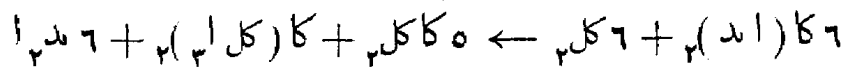
وهي الطريقة الحديثة وتستعمل الآن بكثرة ، وتتلخص في التحليل  
 الكهربائي لمحلول ساخن من كلوريد البوتاسيوم في أجهزة خاصة وفي ظروف  
 تسمح باختلاط نواتج التحليل ببعضها ، وتمثل المعادلة الآتية مجموع التفاعلات  
 التي تحدث : -



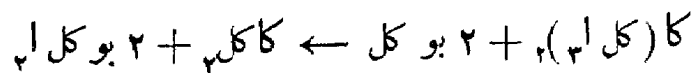
وفي الواقع يتكون الكلور أولا ثم يتفاعل مع البوتاسية السكوية  
 بتكون تحت كلوريت ونهايا يتحول تحت الكلوريت إلى كلورات  
 بوتاسيوم .

ويعترض على هذه الطريقة بأن كلورات البوتاسيوم تبلور أثناء حدوث  
 التحليل الكهربائي لقلّة ذوبانها ، فيستحسن تحضير كلورات صوديوم أولا  
 ( بتحليل محلول ساخن من كلوريد الصوديوم تحليلا كهربائيا ) ثم تحويل  
 كلورات الصوديوم المتكونة إلى كلورات بوتاسيوم بمعاملة المحلول بكلوريد  
 البوتاسيوم ، وتفصل كلورات البوتاسيوم بسهولة بالتبلور الجزئي .

وتحضر كلورات الكالسيوم أيضا بمعاملة لبن الجير الساخن بكمية زائدة  
 من الكلور ، وتحريك المزيج حتى يتم التفاعل : -



ويمكن تحويل كلورات الكالسيوم إلى كلورات بوتاسيوم بمعاملة محلوله  
 بكلوريد البوتاسيوم : -



فتتبلور كلورات البوتاسيوم القليلة الذوبان وتفصل  
ويمكن تحويل كلورات الكالسيوم إلى كلورات صوديوم أيضا ، فيتركز  
المحلول المحتوى على كلورات وكلوريد الكالسيوم ويبرد فيتبلور منه كلوريد  
الكالسيوم الأيدراى ويفصل بالترشيح ، ثم يعامل المحلول المترشح بكبريتات  
الصوديوم فترسب كبريتات الكالسيوم وتبقى كلورات الصوديوم فى المحلول  
ومعها كمية من كلوريد الصوديوم . وعند تركيز المحلول بالتسخين يتبلور  
كلوريد الصوديوم ويفصل .

تذوب جميع الكلورات فى الماء ماعدا كلورات البوتاسيوم فهى قليلة  
الذوبان ، وتحلل الأملاح الصلبة بالتسخين فتتحول إلى كلوريدات .  
تستعمل كلورات البوتاسيوم فى صناعة بعض أنواع الكبريت ، وفى  
الصباغة ، وفى الصيدلة .



## حامض فوق الكلوريك (د كل ا) واملأه

مضمرة

حضر (ستاديون - Stadion) حامض فوق الكلوريك من فوق كلورات البوتاسيوم ، وسماه يحامض الكلوريك الأكسيجين ، ثم أوجد (روسكو - Roscoe) طريقة عملية للحصول على الحامض المركز .

يحضر محلول مخفف بمعاملة كلورات البوتاسيوم بحامض الأيدروفلوروسلبيك وتقطير المحلول بعد فصل فلوروسليكات البوتاسيوم العديمة الذوبان : —

٢ بو كل ا + ٢ س فل ١ ← ٢ س فل ١ + ٢ د كل ا  
ثم ٨ د كل ا ← ٤ د كل ا + ٢ د ١ + ٢ كل ٢ + ٣ ا  
ويحضر حامض فوق الكلوريك المركز بتسخين كلورات البوتاسيوم على ٥١٠° : —

٤ بو كل ا ← ٣ بو كل ا + بو كل  
وتفصل فوق الكلورات بمعاملة المزيج بالماء البارد الذي يذيب الكلوريد ثم تسخن فوق الكلورات في معوجة ذات رقبة طويلة مع أربعة أمثال وزنها من حامض الكبريتيك المركز ، ويستقبل ناتج التفاعل في دورق طويل الرقبة فيتكاثف فيه سائل يتجمد على هيئة بلورات يكون تركيبها : (د كل ا ، د ١) : —

بو كل ا + د ١ ك ب ا ← بو د ك ب ا + د كل ا  
ويحسن إجراء التقطير تحت ضغط منخفض وينقى الحامض بتقطيره مرة ثانية تحت ضغط منخفض لمنع تحلله .

مواضع

حامض فوق الكلوريك النقي جسم صلب ذو لون أبيض مصفر ، ينصهر

على  $15^{\circ}$  ، متمممع يتحلل بسهولة وخصوصاً بالتسخين ، فيحدث انفجاراً شديداً إذا سخن على  $92^{\circ}$  وقد يحدث الانفجار أحياناً بدون تسخين . يتحد بالماء مكوناً أيدراتات مختلفة ، وينتج من اتحاد الماء ارتفاع شديداً في الحرارة ويعتبر الحامض المركز مؤكسداً شديداً جداً ، فيؤكسد حامض الكبريتوز والزرنيخوز إلى حامض الكبريتيك والزرنيخيك ، ويشعل الورق والخشب . وأما الحامض المخفف فانه ثابت ، وهو يذيب الحديد والخاصين مكوناً فوق كلورات :-

٢ بد كل ا١ + خ ← خ (كل ا١) ٢ + بد٢  
ولكنه لا يختزل إلى حامض كلوريك وعلى ذلك لا يعتبر مؤكسداً قوياً (كحامض الكلوريك) .

### أهموم

تسمى بفوق الكلوراتات وهي قابلة للذوبان في الماء ما عدا فوق كلورات البوتاسيوم ( والروبيديوم ) فانها قليلة الذوبان في الماء البارد .

تتكون فوق كلورات الصوديوم بتحليل محلول مشبع من كلوريد الصوديوم تحليلاً كهربائياً على درجة  $80^{\circ}$  بحيث يكون القطبان الكهربائيان المصنوعان من البلاتين قريبين من بعضهما ويحسن إضافة كمية قليلة من كرومات البوتاسيوم للمحلول فتتكون كلورات البوتاسيوم في الأول ، ثم تتحول إلى فوق كلورات .

تستعمل فوق الكلوراتات في صناعة المواد المفرقة ، ويستعمل حامض فوق الكلوريك في تقدير البوتاسيوم بترسيبه على هيئة فوق كلورات بوتاسيوم ويغسل الراسب بالكحول لعدم ذوبانه فيه .