

сильно и продолжительно. Продолжают пропускать сильный ток кислорода. Время от времени встряхивание прекращают и убеждаются в том, что кислород поступает достаточно активно и газ в склянке окрашивается в краснокоричневый цвет. Если это не так, то причиной этого может быть скопление индифферентного газа: либо N_2 из используемого O_2 , либо N_2O или N_2 в результате восстановления небольшой части NO . Этого можно избежать, открыв на мгновение пробку большой склянки. Если же таким образом не удастся восстановить образование NO_2 при постоянном токе O_2 , то прибавляют немного раствора нитрита и продолжают всю процедуру сначала. При внезапной остановке или, наоборот, резком встряхивании из-за разности давлений в промывалку может перебросить жидкость, но ток O_2 она будет затем пылесосена обратно. Признаком окончания окисления служат прекращение поступления кислорода и обеспечение газовой фазы.

После отделения темных кристаллов иода убеждаются в полноте осаждения иода следующим образом: к маточному раствору добавляют несколько капил. раствора нитрита, затем декантируют маточный раствор (содержащий в 1 л до 0,5 г I_2) и вновь добавляют раствор нитрита. Процедуру повторяют до тех пор, пока не перестанет выпадать осадок иода. Осадки кристаллов иода собирают в круглодонную колбу. Из этой колбы I_2 отгоняют с водяным паром, причем сциндального охлаждения не требуется, так как смесь паров проходит по трубке диаметром 10–15 мм прямо в середину закрытой пластмассовой пробой конической колбы (колбы Эрленмейера) на 2 л, помещенной в водяную баню с проточной водой. Из второго отверстия пробки вертикально выходит трубка длиной 50 см и диаметром 1 см. Иод, собиравшийся в виде комковатой массы на стенках, легко отделяют охлаждением или встряхиванием, размалывают стеклянной палочкой и, отжимая его, отсасывают воду. Полученный I_2 выдерживают в обезжиренном эксикаторе над $CaCl_2$ или над конц. H_2SO_4 и уже окончательно высушенный возгоняют. Для этого его нагревают на кипящей водяной бане в химическом стакане без лоска, сверху на который ставят круглодонную колбу с ледяной водой. Эта колба зашпатель, и ее надо быстро замесить другой, прежде чем конденсированная вода соберется в каплю. Колбу надо менять до тех пор, пока в возгоняемом I_2 не будет больше влаги. Сухой I_2 хорошо удерживается на стекле, тогда как влажный легко смывается водой из промывалки.

Затем стакан с I_2 осторожно нагревают досуха на асбестовой сетке, причем через круглодонную колбу пропускают проточную воду. При этом на ее поверхности образуется корка кристаллов толщиной 0,5–1 см, которую соскребают в бюкс, а стакан опять пригоде для последующей возгонки.

Приведенный способ в некоторых случаях имеет смысл модифицировать. Когда отходы I_2 содержат большое количество железа, то для разложения комплексов Fe^{3+} с NO окисление проводят при нагревании. Если примесью в I_2 являются соли Hg^{2+} или Pb^{2+} , то следуют способу, описанному в работе [2].

Другие способы

Методика получения I_2 (и AgI) из отходов AgI описана в статьях [3]. Для получения I_2 из органических соединений иода целесообразно разлагать их смесью $KClO_3/Cl_2$ [4].

Авторы работы [5] описан способ получения I_2 , основанный на замещении хлором.

Мейер [6] предложил способ регенерации I_2 в виде KI из растворов после понометрических титрований с $Na_2S_2O_8$. При этом иод осаждают с помощью $CuSO_4$ в виде CuI , затем его переводят с помощью Fe в FeI_2 и действием K_2CO_3 получают KI .

При объединении отходов, содержащих I_2 , надо следить за тем, чтобы в них не попали летучие органические растворители. Если в отходах нет не-

летучих органических соединений, например крахмала, то перегонку с паром можно опустить.

Надо следить, чтобы в щелочной раствор с отходами I_2 не попали соли аммония, так как они образуют сильно взрывчатое соединение иода с азотом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arndt F., Ber., 52, 1131 (1919).
2. Arndt F., Chemiker-Ztg., 47, 16 (1923).
3. Spies J. R., Ind. Eng. Chem. Anal., 7, 118 (1935); Spies J. R., Inorg. Synth., 2, 6 (1954).
4. Marshall E. M., J. Chem. Educ., 7, 1131 (1930).
5. de Witt C., J. Chem. Educ., 14, 215 (1937).
6. Meyer K., Pharmazie, 7, 745 (1952).

Хлороводород HCl

Способ 1. Равномерный поток газообразного HCl легко получить применением чистой концентрированной соляной кислоты к конц. H_2SO_4 [1–3].

Существенной частью прибора, изображенного на рис. 162, является капиллярная трубка. Она должна быть предварительно полностью заполнена

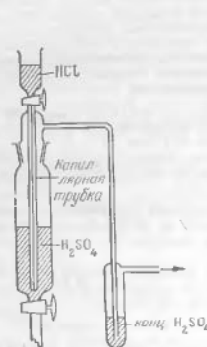


Рис. 162. Прибор для получения газообразного хлороводорода.

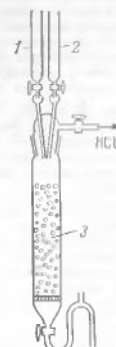


Рис. 163. Прибор для получения газообразного хлороводорода по способу Зайделя [5].

соляной кислотой, и создаваемое гидростатическое давление обеспечивает проникновение более легкой по плотности соляной кислоты на дно сосуда под слой тяжелой серной кислоты. Только при этом способе приливания соляной кислоты выделение газа будет равномерным.

В делительную воронку наливают 200 мл конц. H_2SO_4 , а из капельной воронки добавляют понемногу конц. HCl (d 1,18), чтобы получить требуемую

скорость потока газа. Когда будет добавлено 200 мл конц. соляной кислоты, т. е. тот же объем, что и исходной H_2SO_4 , то выделение газа прекращается. Разбавленную H_2SO_4 , содержащую небольшое количество соляной кислоты, сливают и заменяют свежей конц. H_2SO_4 . (Если же добавить больше, чем 200 мл HCl , то некоторое время при закрытом крапе капельной воронки продолжится выделение газа, но выход быстро падает.) Выход на 200 мл конц. HCl составляет 67,4 г HCl .

По [4] можно получить непрерывный контролируемый и легко прекращаемый поток HCl добавлением хлорсерной кислоты $ClSO_3H$ к такому же объему конц. HCl . Для этого можно использовать тот же прибор (рис. 162), только заменив капиллярную трубку на обычную.

Для получения равномерного потока HCl в течение длительного времени предложен способ с использованием прибора, показанного на рис. 163 [5]. По трубкам 1 и 2 в реакционную трубку (диаметр 5 см) непрерывно добавляют конц. HCl и конц. H_2SO_4 до тех пор, пока слой жидкости в зоне 3, заполненной керамическими или стеклянными шариками диаметром 2–5 мм, не достигнет высоты 20–25 см и не покроет шарика. Используемый раствор сам стекает вниз, и его сливают через нижний крап. В приборе указанного размера можно получать до 3 л газообразного HCl в минуту.

Выходящий из прибора HCl осушают пропусканием через промывалку с конц. H_2SO_4 (P_2O_5), применяя, пожелав, из-за образования летучих соединений фосфора, а затем в приемник, охлаждаемый жидким воздухом. Дальнейшая очистка заключается в фракционной перегонке, причем собирают только среднюю фракцию (аппаратуру см., например, рис. 47–49 в т. I).

Если же не стремиться к особой чистоте получаемого HCl , то стеклянную насадку на шифтах (рис. 163) можно заменить просверленными резиновыми пробками с двумя или даже тремя отверстиями. Однако замораживание и фракционная перегонка HCl в этом случае невозможны.

Свойства. M 36,46. Сильнопахнущий газ. $t_{пл}$ $-112^\circ C$; $t_{кип}$ $-85^\circ C$; $t_{пл}$ $51,5^\circ C$; $p_{пар}$ $83,2$ бар; d 1,189 ($-85^\circ C$). Растворимость в воде: 1 об. ч. ($15^\circ C$) растворяет 450 об. ч. HCl (концентрация 42,7 масс. %). HCl разъедает резину и смазку для крапов. Шифты полезно смазывать фторированной смазкой или конц. H_2SO_4 . Газ можно собирать над Hg и конц. H_2SO_4 .

Способ 2 Чистый водный раствор HCl получают [6] следующим образом: разбавляют чистую соляную кислоту водой до 20%-ной концентрации, кипятят с небольшим количеством $KMnO_4$ для удаления Br^- и I^- и перегоняют в кварцевой посуде.

Для получения более концентрированного раствора соляной кислоты к полученной смесью способом соляной кислоты добавляют H_2SO_4 и получают газообразный HCl , которым насыщают 20%-ный раствор.

ЛИТЕРАТУРА

- Maxson R. N., In: Booth H. S., Inorg. Synth., 1, 147 (1939).
- Sweeney O. R., J. Am. Chem. Soc., 39, 2186 (1917).
- Klemenc A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Springer, Wien, 1946, S. 234.
- Soft G. S., Chem. and Ind. (London), 1952, 740.
- Seidel W., Chem. Fabrik, 11, 408 (1938).
- Hänigsmid O., Salfder Bedr. Chan. Birckenbach L., Z. Anorg. Allgem. Chem., 163, 315 (1927).

Бромоводород HBr

В зависимости от того, надо ли получить безводный HBr или водный раствор, в каком количестве и какой степени чистоты, различают несколько способов получения HBr .

Способы 1 и 2 получения безводного HBr [1–4] пригодны для дальнейшего перевода его в водный раствор, тогда как исходя из водного раствора HBr (способ 5) не всегда удается получить безводный HBr . По способу 3 растворы HBr , полученные каким угодно способом, обезвреживают с помощью P_2O_5 .

В очень удобном способе 1 получения HBr (тетралин + Br_2) подразумевается, что половина использованного Br_2 теряется за счет связывания с тетралином. Поэтому для получения больших количеств HBr предпочтительнее способ 2 ($H_2 + Br_2$).

С учетом возможных упрощений методик, когда не требуется продукт высокой чистоты, можно применять тот или иной способ.

Способ 1. Получение безводного HBr из тетралина (тетрагидронафталина) и Br_2 .

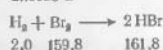


В круглодонную колбу на шлiffe с капельной воронкой и газоотводной трубкой помещают тетралин, к которому добавлены железные опилки, медленно добавляют Br_2 (тетралин предварительно высушивают плавным Na_2SO_4 и перегоняют; $t_{пл}$ тетралина $207^\circ C$; $p_{пар}$ 0,3 мм рт. ст. ($15^\circ C$); применяют бром чистоты «ч. д. а.»). Так как с самого начала необходимо охлаждение, то колбу помещают на водяную баню. Если же реакция протекает вяло, баню нагревают до $30-40^\circ C$. Образующийся газ пропускают для очистки от малых количеств Br_2 через промывалку с тетралином (опилки-таки предварительно высушены и перегнаны), а затем для очистки от следов Br_2 — через ловушку, охлаждаемую до $-60^\circ C$. В дальнейшем ловушку с HBr замораживают жидким воздухом, а по окончании реакции присоединяют к перегонной аппаратуре и расплавляют.

Для связывания следов H_2O ловушку лучше охладить не до $-60^\circ C$, а до $-70^\circ C$; при этом некоторое количество HBr остается в ловушке в виде жидкости и новые порции газообразного HBr будут проходить через слой жидкого HBr .

Сконденсированный HBr отгоняют, собирая часть твердого продукта в ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, а затем отгоняя его с отбором средней фракции. При получении и перегонке необходимо следить за соотношением давлений по присоединенному к системе манометру (см. аппаратуру на рис. 47–49 в т. I).

Способ 2



Для получения HBr служит прибор, изображенный на рис. 164 [3]. Водород H_2 проходит через промывалку 1, служащую для контроля скорости потока, и поступает в колбу 2, куда порциями из капельной воронки 3 добавляют Br_2 . Выходящая из 1 трубка должна доходить до самого дна 2. Тройник между 1 и 2 служит для выравнивания давлений.

Пары Br_2 увлекаются потоком H_2 в трубку 4 длиной 40–50 см и диаметром 2–4 см, содержащую платинированный асбест или платинированный силикагель, заткнутую пробками из стеклянной ваты и помещенную в электрическую печь 5. Колонка 6, следующая за трубкой 4 (из нежесткого стекла), заполнена стеклянными шариками или кольцами Раунга с красным фосфором, после чего следует промывалка 7 с несколькими миллилитрами H_2O для поглощения летучих соединений фосфора. Смесь HBr/H_2 проходит через осу-