

Соединения графита с галогенидами металлов

Получают из графита и безводных галогенидов, например FeCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TaCl_5 , MoCl_5 , UCl_5 , CuCl_2 , ZnCl_2 , HgCl_2 и др. За исключением FeCl_3 , эти галогениды присоединяются только в присутствии свободного хлора. Возможно также присоединение галогенидов, взятых в виде растворов в подходящих растворителях, таких, как CH_3NO_2 , CCl_4 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 и др. (см. литературу).

Соединение графита с хлоридом железа(III)

В стеклянную трубку (диаметр ~2 см), в которой находятся 2 г графита (крупно- или мелкокристаллического), сублимируют по меньшей мере 5 г безводного FeCl_3 . Трубку запаивают с обоих концов и нагревают в течение 24 ч в электрической печи при постоянной температуре (200–300 °C). Затем трубку в печи сдвигают так, чтобы нагревался лишь один конец, и продолжают нагревание при той же температуре до тех пор, пока уже больше не будет заметно присоединение сублимирующегося FeCl_3 .

Свойства. Черные разбухшие кристаллы. Содержание FeCl_3 зависит от температуры сублимации и составляет 60–70% FeCl_3 . При быстром нагревании сильно вздувается с отщеплением FeCl_3 . Под действием воды, разбавленных кислот, спирта или бензола отщепляет FeCl_3 . Промытый препарат содержит в зависимости от размера кристаллов 52–56% FeCl_3 .

Соединение графита с хлоридом алюминия

Методика получения аналогична описанной выше. 1 г графита реагирует с 3–4 г сублимированного AlCl_3 в потоке сухого Cl_2 . Запаянная реакционная трубка (объем ~40 см³) должна быть заполнена хлором. Реакционную смесь нагревают и сублимируют избыточный AlCl_3 при 150–200 °C.

Свойства. Темно-синие, блестящие, очень рыхлые кристаллы, которые при >260 °C отщепляют AlCl_3 и Cl_2 . Очень гигроскопичны. Водой и органическими растворителями разлагаются с выделением AlCl_3 . При внесении в раствор KI выделяется иод. Состав соединения соответствует приблизительной формуле $\text{C}_{30}\text{AlCl}_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$.

Структура соединений графита с FeCl_3 и AlCl_3 : разрыхленная в направлении с-оси решетка графита со слоем галогенида металла в каждой пустоте. Можно получить соединения с незначительным содержанием галогенида металла; в таком соединении галогенид металла занимает только каждую вторую или каждую третью межслоевую пустоту.

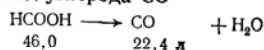
ЛИТЕРАТУРА

1. Rüdorff W., Schulz H., Z. Anorg. Allgem. Chem., 245, 121 (1940).
2. Rüdorff W., Stumpp E., Spröster W., Siecke F., Angew. Chem., 75, 130 (1963).
3. Metz W., Hohlwein D., Z. Kristallogr., 134, 279 (1974).
4. Ginderow D., Setton M. R., C. R. Acad. Sci. Paris, 257, 687 (1963).
5. Böck A., Rüdorff W., Z. Anorg. Allgem. Chem., 397, 179 (1973).

КОВАЛЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
УГЛЕРОДА*

А. Хаас (A. Haas)

Оксид углерода CO



Способ 1. Необходима литровая круглодонная колба с газоотводной трубкой и прилифованной капельной воронкой. Колбу на 2/3 объема заполняют конц. H_2PO_4 и нагревают на водяной бане до ~80 °C. Начинают медленно, по каплям, добавлять муравьиную кислоту. Для очистки от загрязнений и примесей (CO_2 , воздух, пары кислоты, водяные пары) газообразный продукт реакции пропускают через 50%-ный гидроксид калия, щелочной раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ растворяют в 125 мл H_2O и добавляют 20 мл 75%-ного KOH) и, наконец, через KOH, CaCl_2 и P_2O_5 .

Следовые количества кислорода также можно удалить, пропустив газ над раскаленной угольной нитью [3]. Более значительные количества O_2 удаляют с помощью $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; еще лучше с этой целью пропустить газ последовательно через три промывалки: первую и вторую с 100 г слабоамальгамированного цинка и 100 мл 0,1 М раствора VOSO_4 , третью — с 100 мл H_2O [4].

Совершенно чистый CO получают путем сжигания газа и последующей двукратной фракционной перегонки (содержание примесей <10⁻³ мол. %).

Другие способы. Небольшие количества очень чистого газа можно получить путем термического разложения Ni(CO)_4 [5].

Очистка CO, хранящегося в стальных баллонах. Возможные примеси: CO_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , N_2 , Fe(CO)_5 . Газ медленно пропускают через трубку, наполненную проволоками из восстановленной меди. Трубку нагревают до 600 °C, при этом удаляются O_2 и Fe(CO)_5 . Трубку можно наполнить также активной медью. Затем CO пропускают через колонку с влажным KOH для того, чтобы связать CO_2 . Если необходима дальнейшая очистка, особенно от H_2 , то CO сжижают и фракционируют.

Свойства. M 28,01. Газ без цвета и запаха, ядовит. $t_{\text{пл}} -199$ °C; $t_{\text{кип}} -191,5$ °C; $t_{\text{крист}} -140$ °C; $p_{\text{крист}} 34,5$ бар. Тройная точка при p 115,0 мм рт. ст.: $d_{\text{ж}} 0,793$, $d_{\text{тл}} 1,250$ (0 °C). $\Delta H_{\text{обр}} -26,39$ ккал/моль. ИК-спектр: 2143 (с.) см⁻¹. Горит голубым пламенем, температура воспламенения на воздухе 700 °C. Предельно допустимая взрывобезопасная концентрация на влажном воздухе 12,5% CO. При повышенных температурах разлагается на CO_2 и C. Растворимость в воде: 3,3 (0 °C), 2,3 (20 °C) мл на 100 г H_2O . Растворимость в метиловом и этиловом спиртах в ~7 раз выше, чем в воде; хорошо растворяется в уксусной кислоте, CHCl_3 и этилацетате.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rupp E., Chemiker-Ztg., 32, 983 (1908).
2. Meyer I., Z. Elektrochem., 15, 506 (1909).

* Дополненный и переработанный одноименный раздел из книги Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie. Hrsg. G. Brauer. 2 Aufl., Bd. I, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1960, S. 574 ff. (автор О. Глемзер).