



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 831723

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 19.02.79 (21) 2738352/23-26

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № -

С 01 В 11/12

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.05.81. Бюллетень № 19

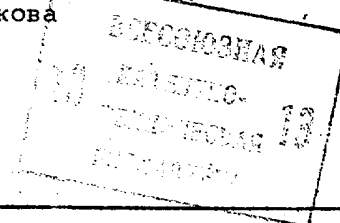
(53) УДК 546.155-
-323 (088.8)

Дата опубликования описания 23.05.81

(72) Авторы
изобретения

Г.М.Серебренникова, Л.В.Васильева, И.А.Кифарова,
В.К.Малашенкова и Л.Н.Серебрякова

(71) Заявитель



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИОДНОВАТОЙ КИСЛОТЫ

Изобретение относится к способам получения иодноватой кислоты, применяемой для выращивания монокристаллов, используемых в качестве модулятора лазерных излучений и в других областях.

Известен способ получения иодноватой кислоты путем окисления иода перекисью водорода. К водному раствору иодноватой кислоты добавляют йод, перемешивают, добавляют 70%-ную перекись водорода каждые 5 мин. После поднятия температуры до 65°C перекись добавляют таким образом, чтобы температура была в пределах 65-75°C. После того, как раствор становится прозрачным, добавляют новую порцию иода, затем смесь фильтруют и к фильтрату добавляют перекись водорода. Конечный прозрачный раствор выпаривают досуха [1].

Недостатком известного способа является применение взрывоопасной 70%-ной перекиси водорода. Отечественной промышленностью перекись водорода такой концентрации не выпускается. Кроме того, при упаривании досуха, вследствие идущих процессов полимеризации молекул иодноватой кислоты, растворы получаются вязкие,

дальнейшее упаривание которых затруднено и получается неоднородный конечный продукт.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому является способ получения иодноватой кислоты путем окисления кристаллического иода пергидролем в присутствии азотной кислоты при нагревании до температуры 70°C в течение 20 ч. Измельченный кристаллический иод и раствор азотной кислоты берут в соотношении $J_1: HNO_3 = 1:1,4$ масс.ч., а соотношение $J_2: H_2O_2$ берут равным 1:4,5 масс.ч. Полученный раствор упаривают досуха, остаток растворяют в воде, добавляют равный объем азотной кислоты (соотношение $J_1: HNO_3 = 1:1,4$ масс.ч.), упаривают до 1/3 первоначального объема и получают кристаллы иодноватой кислоты. Выход конечного продукта, в пересчете на HNO_3 , составляет 60 масс.% [2].

Недостатками этого способа являются низкий выход продукта и длительность процесса окисления.

Целью изобретения является повышение выхода продукта до 74-92 масс.%,

и сокращение времени окисления до 6,5-4 ч.

Поставленная цель достигается тем, что в известном способе получения иодноватой кислоты, заключающемся в окислении кристаллического иода пергидролем в присутствии азотной кислоты при нагревании с последующим упариванием и кристаллизацией продукта, окисление ведут при соотношении кристаллического иода к азотной кислоте, равном 1:1,7-2,6 и при соотношении кристаллического иода к пергидролю, равном 1:5,0-8,3.

Отличительными признаками способа являются соотношение кристаллического иода к азотной кислоте и соотношение кристаллического иода к пергидролю.

Сущность способа заключается в следующем.

К водному раствору азотной кислоты добавляют тонко измельченный кристаллический иод в соотношении $J_2 : HNO_3 = 1:1,7-2,6$ масс.ч., смесь нагревают до температуры $50^\circ C$ и приливают в течение 4-6,5 ч пергидроль в соотношении $J_2 : H_2O_2 = 1:5,0-8,3$ масс.ч., поддерживая температуру раствора $65-60^\circ C$.

Полученный отфильтрованный раствор иодноватой кислоты упаривают при температуре $75-70^\circ C$ до плотности $1,75-1,70$ г/см³ и проводят кристаллизацию с охлаждением до температуры $22-18^\circ C$.

Снижение соотношения $J_2 : HNO_3$ с 1:1,7 до 1:1,6 приводит к снижению выхода продукта с 74 до 61%, а увеличение соотношения больше 1:2,6 нецелесообразно, так как не приводит к дальнейшему повышению выхода продукта.

Снижение соотношения $J_2 : H_2O_2$ с 1:5,0 до 1:4,8 приводит к резкому увеличению времени процесса с 6,5 до 19 ч, а увеличение этого соотношения больше 1:8,3 не приводит к дальнейшему сокращению времени процесса.

Пример 1. В сосуд с гидравлическим затвором с обратным холодильником помещают 20 г тонко измельченного иода, 34 мл концентрированной азотной кислоты с плотностью $1,42$ г/см³ (соотношение $J_2 : HNO_3 = 1:2,6$ масс.ч.) и 70 мл воды. Содержимое сосуда нагревают до $t = 50^\circ C$ и из делительной воронки приливают в течение 4 ч, 140 мл пергидроля с плотностью $1,1122$ г/см³ (соотношение $J_2 : H_2O_2 = 1:7,8$ масс.ч.) со скоростью ~ 35 мл/ч. Пергидроль добавляют таким образом, чтобы температура не поднималась выше $60^\circ C$. Количество растворившегося иода - 18,4 г. В этом примере процент превращения иода в иодноватую кислоту равен 92 масс.%.
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Полученный раствор иодноватой кислоты в количестве 230 мл отфильтровывают, к фильтрату добавляют 2-3 капли пергидроля и упаривают при температуре $70^\circ C$ (до 1/10 первоначального объема) до появления кристаллической пленки на поверхности раствора (плотность $1,75$ г/см³) затем охлаждают при механическом перемешивании до конечной температуры $18^\circ C$, отделяя кристаллы от маточного раствора. Вес кристаллов иодноватой кислоты - 23,5 г.

Выход 92 масс.%.
Пример 2.

В сосуд с гидравлическим затвором с обратным холодильником помещают 20 г тонко измельченного иода, 24 мл концентрированной азотной кислоты (плотность $1,42$ г/см³) при соотношении $J_2 : HNO_3 = 1:1,7$ масс.ч и 70 мл воды. Содержимое сосуда нагревают до $50^\circ C$ и из делительной воронки приливают в течение 6,5 ч 90 мл пергидроля с плотностью $1,1122$ г/см³ (соотношение $J_2 : H_2O_2 = 1:5,0$) со скоростью ~ 14 мл/ч. Пергидроль добавляют таким образом, чтобы температура не поднималась выше $65^\circ C$. Количество растворившегося иода - 18,0 г.

В этом примере процент превращения иода в иодноватую кислоту равен 90 масс.%.
30

Полученный раствор иодноватой кислоты в количестве 185 мл отфильтровывают, к фильтрату добавляют 2-3 капли пергидроля и упаривают при температуре $75^\circ C$ ($\sim$ до 1/8 первоначального объема) до появления пленки на поверхности раствора (плотность $\sim 1,72$ г/см³) затем охлаждают при механическом перемешивании до конечной температуры $22^\circ C$, отделяя кристаллы от маточного раствора. Вес кристаллов иодноватой кислоты - 18,5 г.

Выход 74 масс.%.
Пример 3.

В сосуд с гидравлическим затвором с обратным холодильником помещают 20 г тонко измельченного иода, 24 мл концентрированной азотной кислоты (плотность $1,42$ г/см³) при соотношении $J_2 : HNO_3 = 1:1,7$ масс.ч и 70 мл воды. Содержимое сосуда нагревают до $50^\circ C$ из делительной воронки приливают в течение 4,0 ч 149 мл пергидроля с плотностью $1,1122$ г/см³ (соотношение $J_2 : H_2O_2 = 1:8,3$ масс.ч) со скоростью ~ 37 мл/ч. Пергидроль добавляют таким образом, чтобы температура не поднималась выше $65^\circ C$. Количество растворившегося иода - 18,0 г. В этом примере процент превращения иода в иодноватую кислоту равен 90 масс.%.
45
50
55
60
65

Полученный раствор иодноватой кислоты в количестве 235 мл отфильтровывают, к фильтрату добавляют 2-3 капли пергидроля и упаривают при $t = 75^\circ C$ ($\sim$ до 1/10 первоначального объема) до появления кристалличес-

кой пленки на поверхности раствора (плотность $1,75 \text{ г/см}^3$), затем охлаждают при механическом перемешивании до конечной температуры 22°C , отделяя кристаллы от маточного раствора. Вес кристаллов иодноватой кислоты - $18,5 \text{ г}$.

Выход $74 \text{ масс.}\%$.

Пример 4. Этот пример дан с однократным использованием маточного раствора.

В сосуд с гидравлическим затвором, с открытым холодильником помещают 18 г тонко измельченного иода, 25 мл маточного раствора после кристаллизации (см. пример 2), 17 мл концентрированной азотной кислоты плотностью $1,42 \text{ г/см}^3$ и 60 мл воды. Содержимое сосуда нагревают до температуры 50°C и из делительной воронки приливают в течение 4 ч 140 мл пергидроля со скоростью $\sim 35 \text{ мл/ч}$. Пергидроль добавляют таким образом, чтобы температура не превышала 65°C .

Полученный раствор иодноватой кислоты в количестве 235 мл , содержащий $18,4 \text{ г}$ растворенного иода, отфильтровывают, к фильтрату добавляют $2-3$ капли пергидроля и упаривают при температуре 75°C ($\sim$ до $1/10$ первоначального объема) до появления пленки на поверхности раствора (плотность $1,75 \text{ г/см}^3$), затем охлаждают при механическом перемешивании до конечной температуры 18°C . Выпавшие кристаллы отжимают на воронке Бюхнера от маточного раствора. Вес кристаллов иодноватой кислоты - $24,7 \text{ г}$.

Выход $97 \text{ масс.}\%$.

Предлагаемый способ получения иодноватой кислоты позволяет:

1) Выход конечного продукта увеличить с 60 до $92-74 \text{ масс.}\%$ при увеличении соотношения $\text{I}_2 : \text{HNO}_3 = 1 : (2,6-1,7) \text{ масс.ч.}$ вместо соответствующего соотношения $1 : 1,4 \text{ масс.ч.}$

при этом азотная кислота является также высаливающим агентом.

2) Время окисления иода сократить с 20 до $4,0-6,5 \text{ ч}$ при увеличении соотношения $\text{I}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : (8,3-5,0) \text{ масс.ч.}$ вместо соответствующего соотношения $1 : 4,5$.

3) Число стадий получения сократить с шести до трех.

4) Выход конечного продукта увеличить до $97 \text{ масс.}\%$ при использовании маточного раствора, что позволяет исключить образование отходов.

Качество иодноватой кислоты зависит от чистоты исходных реагентов: применяя иод "осч-20-5", пергидроль "осч 15-3", азотную кислоту "осч-18-4", получают особо чистую иодноватую кислоту, содержание примесей в которой составляет, масс. %:

$\text{S} < 1 \cdot 10^{-3}$; $\text{Fe} < 5 \cdot 10^{-4}$; $\text{Cu} < 1 \cdot 10^{-5}$;
 $\text{Pb} < 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{Ni} < 1 \cdot 10^{-5}$; $\text{Co} < 1 \cdot 10^{-5}$;
 $\text{Cr} < 5 \cdot 10^{-4}$; $\text{Mn} < 1 \cdot 10^{-4}$.

Формула изобретения

25 Способ получения иодноватой кислоты путем окисления кристаллического иода пергидролем в присутствии азотной кислоты при нагревании с последующим упариванием и кристаллизацией продукта, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода продукта и сокращения времени окисления, окисление ведут при соотношении кристаллического иода к азотной кислоте, равном $1 : 1,7-2,6$ и при соотношении кристаллического иода к пергидролю, равном $1 : 5,0-8,3$.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

40 1. Патент США № 3378337, кл. 23-85, 16.04.68.

2. Руководство по препаративной неорганической химии. Под. ред. Г. Брауэра. М., "Иностранная литература", 1956, с. 169-170 (прототип).

Редактор Н. Лазаренко

Составитель Л. Ситнова

Техред С. Мигунова

Корректор В. Бутяга

Заказ 3406/41

Тираж 505

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4