

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна

Кафедра химических технологий имени проф. А. А. Хархарова

ХИМИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Методические указания к самостоятельному изучению дисциплины
и выполнению контрольной работы для студентов заочной формы обуче-
ния по направлению 18.03.01 «Химическая технология», степень «Бака-
лавр»

Составители: Е. С. Сашина, А. П. Михайловская, О. И. Яковлева

Санкт-Петербург
2023

УДК 677.042.5(075.8)
ББК 24.2+24.5я73
С22

УТВЕРЖДЕНО
на заседании кафедры
химических технологий
.....2023 г.

Рецензент:

Методические указания к выполнению контрольной работы по дисциплине «Химия растворителей» разработаны по материалам кафедры химической технологии и дизайна текстиля в соответствии с требованиями ФГОС.

В методических указаниях изложены лабораторные работы по курсу, вопросы и тесты для самопроверки и варианты контрольных работ. Методические указания предназначены для студентов-бакалавров заочной формы обучения по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

УДК 677.042.5(075.8)
ББК 24.2+24.5я73

Введение

Растворители применяются во всех отраслях промышленности. За последнее время произошел коренной перелом в промышленных способах получения наиболее перспективных и важных для промышленного применения растворителей. Это привело к тому, что растворители стали широко доступны и сравнительно недороги. Современные достижения химии неводных растворов свидетельствуют о том, что влияние растворителей на реакционную способность веществ, кинетические и термодинамические характеристики процессов невозможно переоценить. Круг растворителей очень широк, появляются все новые соединения и целые классы органических соединений, используемых в качестве растворителей.

Растворители используются в качестве среды, в которой проводят химические реакции в лабораторных и производственных условиях, и от которой зависят качественные и количественные параметры протекания реакций. Растворители используются в производстве клеев, смол, лаков, пластмасс, красок, синтетических волокон и взрывчатых веществ. Их широко применяют в полиграфии, фармацевтике, парфюмерной промышленности, при изготовлении электронной техники, для химической чистки одежды. Маркетинговое исследование российского рынка растворителей установило, что чаще всего в производстве применяются такие растворители, как ацетон, толуол, скипидар, бутилацетат, уайт-спирит, спирт этиловый, бутанол, этилацетат и др.

Россия обладает значительными ресурсами ископаемых углеводородов, поэтому в нашей стране многотоннажно производятся органические растворители на их основе. Крупнейшими российскими производителями растворителей являются ООО «Саратоворгсинтез», Нефтехимический холдинг «СамараНефтеОргСинтез», ОАО «Газпром нефтехим Салават», ОАО «Синтез», ОАО «Казаньоргсинтез», ОАО «Омский каучук», ОАО «Ашинский химический завод», ООО «Дмитриевский химический завод». Активно развивается химическая отрасль производства растворителей в Омской, Саратовской, Самарской областях, Татарстане и Башкортостане, Северо-Западном регионе. Рынок растворителей в России ежегодно увеличивается на 2,5 % и в 2019 г. превысил 30 млрд. долларов. Около 40 % произведенных на территории России различных растворителей идут на экспорт. Отрасль производства растворителей сегодня весьма привлекательна для инвесторов. Отличительной чертой современного производства органических растворителей является внедрение так называемых «зеленых» технологий и сокращение выбросов вредных веществ в атмосферу.

Вопросы химии растворителей и растворов настолько разнообразны, что охватить их не представляется возможным. Данный курс ограничен изложением лишь небольшой части химии растворителей, используемых в текстильной и легкой промышленности, химической технологии полимерных материалов. Химику-технологу, для которого правильно подобранный растворитель и грамотное его применение является главной задачей для достижения результата, необходимы знания о структуре, реакционной способности, токсичности, физико-химических основах действия растворителей, рекомендации и правила их обоснованного применения.

Целью курса «Химия растворителей» является ознакомление студентов-химиков с теоретическими основами физико-химии растворителей; представлениями о взаимодействии растворителя с растворенным веществом; классификацией растворителей, основными методами их получения и идентификации, а также проблемами охраны окружающей среды в химии растворителей.

Студенты изучают курс на основе материалов лекций и учебного пособия, углубленное изучение осуществляется самостоятельно на основе предложенной литературы.

В методических указаниях сведения по основным физико-химическим свойствам растворителей, вопросы по курсу и тесты для самопроверки, а также представлено описание выполняемых студентами лабораторных работ.

Контрольная работа выполняется в виде реферата, номер заданной темы соответствует порядковому номеру студента в списке группы на сайте университета.

Варианты контрольных работ

Контрольная работа выполняется в виде реферата на заданную тему. Реферат должен представлять собой логически выстроенный текст, объемом 5-10 стр, со ссылками на первоисточники информации. Оформление реферата в соответствии с требованиями ГОСТ 7.32-2017. «Межгосударственный стандарт. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления».

Номер варианта соответствует номеру студента в списке группы (на сайте университета).

Темы рефератов

1. Общая характеристика производства растворителей в России и в мире
2. Характеристика рынка растворителей в России и в мире
3. Растворители в производстве химических волокон
4. Растворители в производстве искусственных волокон
5. Растворители в переработке натуральных волокон
6. Применение растворителей в химической чистке одежды
7. Растворители в химическом синтезе
8. Свойства, применение, токсичность пропиленгликоля и других растворителей в электронных сигаретах
9. Ионные растворители в биотехнологии и фармацевтике
10. Бинарные растворители – за и против
11. Влияние растворителей на реакционную способность веществ
12. Влияние растворителей на кинетические и термодинамические характеристики процессов химической технологии
13. Бензин (получение, свойства, применение в качестве растворителя)
14. Скипидар (получение, свойства, применение в качестве растворителя)
15. Уайт-спирит (получение, свойства, применение в качестве растворителя)
16. Ацетон (получение, свойства, применение в качестве растворителя)
17. Диоксан 1,4 (получение, свойства, применение в качестве растворителя)
18. Этанол (получение, свойства, применение в качестве растворителя)
19. Растворитель 646 – универсальный растворитель?

20. Сверхкритические жидкости и их использование в качестве растворителей.
21. Водоподготовка в промышленных условиях. Опреснение.
22. Понятие растворов и растворимости.
23. Способы выражения концентрации растворенного вещества.
24. Биотехнологические способы очистки сточных вод.
25. Адсорбция загрязнителей на фильтрах.
26. Полярные и неполярные растворители.

Сведения об основных физико-химических свойствах растворителей

Таблица 1. Дипольные моменты некоторых растворителей

Растворитель	Химическая формула	μ, D
Четыреххлористый углерод	CCl_4	0
Бензол	C_6H_6	0
Хлороформ	$CHCl_3$	1,1
Спирты	$R-OH$	~1,7
Вода	H_2O	1,8
Ацетон	$CH_3-CO-CH_3$	2,7
Метилэтилкетон	$CH_3-CO-C_2H_5$	2,7
Диметилформаид	$H-CO-N(CH_3)_2$	3,8
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	4,0

Таблица 2. Значения показателей преломления некоторых растворителей

Растворитель	Химическая формула	n_D^{20}
Вода	H_2O	1,3330
Ацетон	$CH_3-CO-CH_3$	1,3588
Этанол	CH_3CH_2OH	1,3611
Бутанол	C_4H_9OH	1,3992
Диметилформаид	$H-CO-N(CH_3)_2$	1,4269
Четыреххлористый углерод	CCl_4	1,4603
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	1,5525

Таблица 3. Температуры кипения ряда растворителей

Растворитель	$T_{кип}, ^\circ C$
Ацетон	56,2
Метанол	65,0
Четыреххлористый углерод	76,7
Этанол	77,3
2-Пропанол	82,4
Вода	100,0
Диметилацетаид	165,5
Диметилсульфоксид	189,0
Ацетофенон	201,8
Дифениловый эфир	259,0

Таблица 4. Диэлектрическая проницаемость растворителей при 25 °С

Растворитель	ϵ	Растворитель	ϵ
Гексан	1,88	Этиловый спирт	24,3
Гептан	1,93	Бензонитрил	25,2
Октан	1,94	Диэтиленгликоль	29,4
Циклогексан	2,0	Метиловый спирт	32,6
Четыреххлористый углерод	2,3	Нитробензол	34,8
Бензол	2,3	Ацетонитрил	36,0
Сероуглерод	2,6	<i>N,N</i> -диметилформамид	36,7
Уксусная кислота	6,2	Этиленгликоль	37,7
Анилин	7,0	Глицерин	42,5
Пиридин	12,3	Диметилсульфоксид	46,6
Бензиловый спирт	13,1	Муравьиная кислота	56,1
Амиловый спирт	13,2	Пропиленкарбонат	65,1
Аммиак	16,9	Вода	78,4
Изобутиловый спирт	17,2	Серная кислота	101,0
Бутиловый спирт	17,7	Формаид	109,5
Изопропиловый спирт	18,3	<i>N</i> -метилформамид	182,4
Пропиловый спирт	20,1	Ацетон	20,7

Таблица 5. Общие свойства растворителей различных классов

Класс растворителей	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Дипольный момент μ	Плотность энергии когезии
Протонные	30–200	< 2	Высокая
Апротонные:			
аполярные	< 5	0	Низкая
диполярные	20–50	2–4	Умеренная
ионные	2–5		Очень высокая

Таблица 6. Классы опасности растворителей

Класс	Характеристика	ПДК _{р.з.} , мг/м ³
I	Чрезвычайно опасные	Менее 0,1
II	Высокоопасные	0,1÷1,0
III	Умеренно опасные	1,1÷10,0
IV	Малоопасные	Более 10,0

Таблица 7. Классификация легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ)

Класс ЛВЖ	Температура вспышки, °С
Особо опасные	менее -18
Постоянно опасные	-18 ÷ 23
Опасные при повышенной температуре	23 ÷ 61

Таблица 8. Предельно допустимые концентрации углеводородных растворителей

Растворитель	В атмосферном воздухе населенных мест, мг/м ³		В воде хозяйственного пользования, мг/л	В воде, используемой для рыбохозяйственных целей, мг/л
	максимальная разовая	среднесуточная		
Бензиновые	5,0	1,5	0,1	0,05
Керосиновые	–	–	0,1	0,05
Бензол	1,5	0,8	0,5	0,5
Толуол	0,6	0,6	0,5	0,5
Ксилолы	0,2	0,2	0,05	0,05

Таблица 9. Физические свойства некоторых спиртов

Формула	Название спирта	T _{пл} , °С	T _{кип} , °С	Растворимость в воде, г/100 г воды
CH ₃ OH	Метиловый (метанол)	-97	65	∞
CH ₃ CH ₂ OH	Этиловый (этанол)	-115	78	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	<i>n</i> -Пропиловый (1-пропанол)	-126	97	∞
CH ₃ CH(OH)CH ₃	Изопропиловый (2-пропанол)	-86	83	∞
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	<i>n</i> -Бутиловый (1-бутанол)	-90	118	7,9
(CH ₃) ₂ CHOH	Изобутиловый (2-метил-1-пропанол)	-108	108	10,2
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	Амиловый (1-пентанол)	-79	138	2,3
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	Гексиловый (1-гексанол)	-52	157	0,6
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	Гептиловый (1-гептанол)	-34	176	0,2

Таблица 10. Физические свойства фенолов

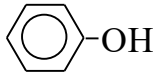
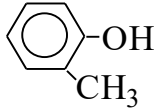
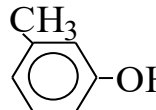
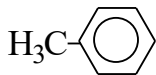
Формула	Название	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Растворимость в воде, г/100 г воды, 25 °C
	Фенол	41	182	9,3
	o-Крезол	31	191	2,5
	m-Крезол	11	201	2,6
	p-Крезол	35	202	2,3

Таблица 11. Физические свойства эфиров

Формула	Название	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Этилацетат	-83,6	77
(C ₂ H ₅) ₂ O	Диэтиловый эфир	-116	34,6
(i-C ₃ H ₇) ₂ O	Диизопропиловый эфир	-86	69
(C ₄ H ₉) ₂ O	Дибутиловый эфир	-98	142
H ₃ COCH ₂ CH ₂ OCH ₃	Диметилловый эфир этиленгликоля	-58	84,8

Таблица 12. Растворители, рекомендуемые в качестве реакционной среды для некоторых важных химических реакций

Растворитель	Реакция												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ацетон		+						+	+				
Ацетонитрил		+											
Бензол								+	+				
Вода	+						+			+		+	+
Диметилсульфоксид		+											
Диметилформамид		+										+	
1,4-Диоксан					+			+	+	+			+
1,2-Дихлорэтан						+							
Диэтиловый эфир								+	+		+		
Метанол	+						+			+			
Нитробензол			+	+	+	+							+

Продолжение таблицы 12

Растворитель	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Нитрометан		+				+							
Петролейный эфир					+	+							
Пиридин							+						+
Серная кислота				+	+							+	+
Сульфолан		+				+							
Тetraгидрофуран									+		+		
Тетрахлорметан			+	+	+			+					
Уксусная кислота	+		+	+	+		+	+		+		+	+
Хлористый метилен				+					+				
Хлороформ								+	+				
Этанол	+						+		+	+		+	
Этилацетат										+			

Реакции: 1 – типа S_N1 , 2 – типа S_N2 , 3 – галогенирование, 4 – нитрование, 5 – сульфирование, 6 – Фриделя-Крафтса, 7 – азосочетание, 8 – эпоксидирование, 9 – Дильса-Альдера, 10 – каталитическое гидрирование, 11 – Гриньяра, 12 – диазотирование, 13 – окисление

Экспериментальные методы определения основных физико-химических свойств растворителей

1. Определение точки кипения

Для точного определения температуры кипения необходимо проводить измерения таким образом, чтобы давление все время поддерживалось постоянным, так как температура кипения меняется при изменении давления. Измерение температуры, строго отвечающей температуре сосуществования двух фаз, должно быть проведено на границе между жидкостью и паром. Поэтому для определения точки кипения растворителя используют специально сконструированные приборы (рис. 1), позволяющие максимально точно определить температуру жидкой и паровой фаз в равновесных условиях.

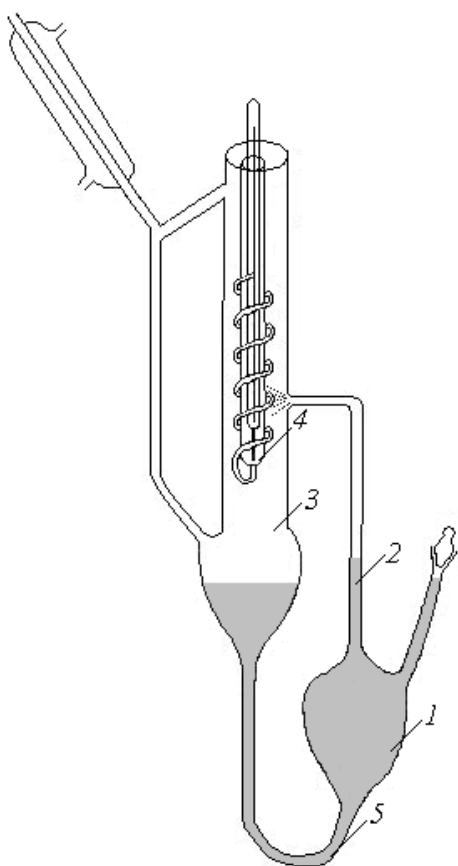


Рисунок 1. Прибор для определения точки кипения

Исследуемый раствор наливают в резервуар прибора (сообщающиеся сосуды 1 и 3), нагрев происходит непосредственно вокруг нижней трубки 5 резервуара. При кипении пар вместе с капельками жидкости устремляется вверх по трубке 2 к запаянной трубке 4, внутри которой расположен термометр таким образом, что нижняя часть термометра находится в струе пара и жидкости, поступающей из трубки 2. При установлении равновесия показания термометра отвечают температуре обеих сосуществующих фаз. Индивидуальное вещество имеет строго определенную температуру, или точку кипения. Однако многие растворители, и в первую очередь углеводородные, не являются индивидуальными веществами, а представляют собой сложную смесь самого растворителя или его фракций, его производных и побочных продуктов, а также специальных добавок.

Поэтому растворитель может не иметь определенной точки кипения, а выкипает в определенном интервале температур. В связи с этим пользуются понятием объемной температуры кипения. Для растворителей, выкипающих в узком интервале температур, среднеобъемную температуру можно определить как среднеарифметическую между началом и концом кипения продукта. При более

широком температурном диапазоне выкипания рассчитывают среднеобъемную температуру следующим образом:

$$t_V = (t_{10} + t_{30} + t_{50} + t_{70} + t_{90}) / 5,$$

где $t_{10}...t_{90}$ – температуры, соответствующие отгону определенного объема продукта (10, 30, ... 90 %).

В технологической практике для определения среднеобъемной температуры кипения можно воспользоваться установкой для перегонки, состоящей из колбы, насадки с термометром и нисходящего холодильника (рис. 2).

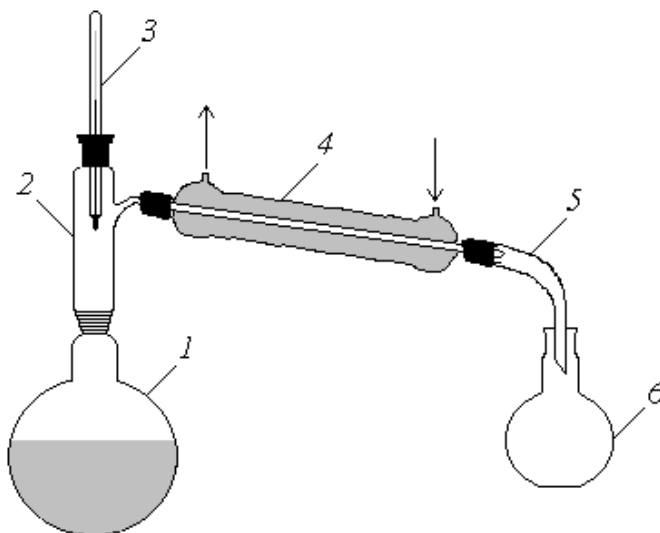


Рисунок 2. Установка для перегонки:

1 – реакционная колба; 2 – насадка Вюрца; 3 – термометр;
4 – холодильник Либиха; 5 – аллонж; 6 – приемная колба

Колба подбирается таким образом, чтобы отгоняемый растворитель заполнял ее не менее чем наполовину и не более чем на 2/3. Для более точного определения температуры кипения важно правильное положение термометра: между концом термометра и уровнем начала ответвления холодильника расстояние должно составлять приблизительно 2–5 мм.

2. Определение плотности растворителя

Для определения плотности существует множество способов: пикнометрия, гидростатическое взвешивание, дилатометрия. Плотность ρ выражает массу единицы объема вещества и определяется уравнением

$$\rho = m/v.$$

Поскольку при изменении температуры объем, занимаемый данной массой вещества, изменяется, при обозначении абсолютной плотности обычно указывают в виде верхнего индекса температуру, при которой плотность измерена – ρ^t . За единицу плотности принимается плотность такого однородного вещества, единица объема которого содержит единицу массы.

На практике часто используют относительную плотность – плотность вещества, отнесенную к плотности воды. Относительная плотность определяется как масса вещества m при температуре t °С, отнесенная к массе m_0 равного объема воды при t °С. В этом случае вода является стандартным веществом, а за стандарт принимается ее плотность при 4 °С. Относительная плотность растворителей обычно определяется при 20 °С и обозначается как ρ_4^{20} . При определении плотности пикнометрическим способом растворитель помещают в пикнометр с выверенным по воде объемом и путем взвешивания определяют массу данного объема.

7.3. Определение вязкости растворителей

В качестве методов измерения вязкости жидкостей существуют капиллярная и ротационная вискозиметрия, метод падающего шарика и метод сдвига параллельных плоскостей. Для определения вязкости растворителей, являющихся ньютоновскими жидкостями, чаще всего используют метод капиллярной вискозиметрии. В основе метода лежит уравнение Пуазейля о вязкой жидкости, описывающий закономерности движения жидкости в капилляре (рис. 3).

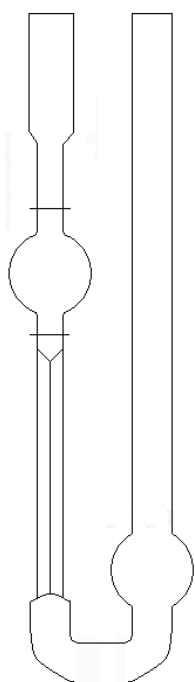


Рисунок 3. Вискозиметр Оствальда

Уравнение устанавливает взаимосвязь между количеством жидкости, протекающей за единицу времени Q по капилляру длиной L и радиусом r при постоянной разнице давлений на его концах p :

$$Q = \pi p r^4 / 8\eta L.$$

Для вискозиметра с фиксированным объемом резервуара V линейная скорость течения жидкости v зависит от диаметра капилляра d и определяется в зависимости от времени истечения τ :

$$v = 4V / \pi d^2 \tau.$$

Геометрические параметры данного капилляра являются постоянными величинами, поэтому скорость истечения определяется вязкостью жидкости. Уравнение Пуазейля справедливо для установившегося ламинарного потока несжимаемой жидкости. Приведенное уравнение используют для определения динамической вязкости.

7.4. Определение давления насыщенного пара и энтальпии испарения

Важным физико-химическим свойством растворителя является его летучесть. Строго говоря, летучесть определяется как отношение парциального давления вещества к его мольной доле в жидкой фазе при данной температуре. Для

идеальных растворителей летучесть при постоянной температуре не зависит от состава раствора и равна давлению пара чистого растворителя при данной температуре. Летучесть зависит не от температуры кипения, а от теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ жидкостей.

Рассчитать теплоту испарения жидкости возможно из температурной зависимости давления ее насыщенного пара. К веществам высокой и средней летучести применяют динамический метод определения давления насыщенного пара, основанный на том, что давление насыщенного пара при температуре кипения равно внешнему давлению. Зависимость между давлением p и температурой T получают, доводя жидкость до кипения при различных внешних давлениях и определяя температуры кипения. В этом случае независимой переменной является внешнее давление, а зависимой – температура кипения жидкости. Полученная в ходе эксперимента зависимость давления насыщенного пара от температуры в координатах $\lg p - 1/T$ используется для расчета теплоты испарения жидкости $\Delta H_{\text{исп}}$:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 19,15T_1T_2 \lg (p_2/p_1)/(T_2 - T_1),$$

где p_1 и p_2 – давление в замкнутой системе при температурах кипения T_1 и T_2 .

7.5. Определение растворимости веществ

7.5.1. Гравиметрическое определение растворимости

Этот оценочный метод заключается в определении массы вещества, способной раствориться в 100 граммах (или мл) данного растворителя. На практике поступают следующим образом. На аналитических весах взвешивают навеску исследуемого вещества и навеску растворителя. Навеску вещества помещают в растворитель и наблюдают за растворением при данных условиях (температуре, давлении, газовой атмосфере, перемешивании или встряхивании). Если вещество растворилось полностью, то последовательно добавляют новые навески вещества до прекращения растворения, рассчитывают полную навеску вещества, всыпанного в растворитель. Если вещество полностью не растворилось, его отфильтровывают (предварительно взвесив сухой фильтр). Просушив фильтр с остатками вещества до постоянной массы, удельную растворимость рассчитывают по формуле:

$$P = P' \cdot 100,$$

где P – удельная растворимость вещества в г/г растворителя, P' – удельная растворимость вещества в г/100 г растворителя

7.5.2. Электрохимический метод

Используется для определения растворимости электропроводящих веществ (например, солей и т.п.). Для экспериментального изучения

растворимости используется установка для определения сопротивления объёма раствора электролита. На первом этапе проведения эксперимента строится калибровочная кривая зависимости электрического сопротивления раствора изучаемого вещества от концентрации. Для этого готовятся «рабочие» растворы известных концентраций, для которых определяется электрическое сопротивление.

Растворимость вещества выражается как концентрация насыщенного раствора, найденная как абсцисса точки на калибровочной кривой, ордината которой соответствует электрическому сопротивлению насыщенного раствора.

7.5.3. Фотоэлектрокалометрический метод

Используется для определения растворимости окрашенных веществ. В основе метода лежит закон адитивности оптической плотности при соблюдении основного закона светопоглощения. Готовят серию «рабочих» растворов. Измерив оптическую плотность каждого из растворов при выбранных ранее светофильтрах, строят зависимости оптической плотности от концентрации.

Растворимость определяют по графику, находя концентрацию насыщенного раствора.

7.6. Экспериментальная характеристика полярности растворителей

Одно из важнейших свойств растворителей, характеризующих их обобщающую способность сольватировать полярные молекулы, – полярность, которая зависит от результата взаимодействия всех межмолекулярных сил между частицами или молекулами растворенного вещества и растворителя. Для количественной характеристики полярности используют эмпирические параметры полярности. Существует ряд эмпирических систем выстраивания растворителей по полярности.

7.6.1. Шкала Димрота-Рейхардта ET(30)

Растворители с разной полярностью при сольватации молекулы бетаинового красителя дают различные окрашенные растворы. При образовании сольватного комплекса происходит поляризация (возбуждение молекулы красителя). Если один из двух растворителей сольватирует возбужденное состояние красителя сильнее, чем первый, то полосы поглощения красителя в электронных спектрах поглощения смещаются (батохромный сдвиг). Положение полосы поглощения определяет энергию перехода, которая зависит от полярности растворителя.

Причина изменения цвета красителя в разных растворителях (сольватохромный эффект) состоит в различии энергий сольватации хромофоров в основном и возбужденном состояниях. Образование водородной связи и изменение полярности растворителя может вызвать сдвиг частоты. Объясняется этот эффект тем, что при образовании сольватного комплекса полярность растворителя

приводит к сдвигу в распределении электронной плотности и, следовательно, к преобладанию полярной резонансной формы красителя. При измерении сольватохромных параметров используют специальные окрашенные вещества – индикаторы, взаимодействующие с исследуемыми растворителями. Структуры ряда распространенных сольватохромных красителей показаны на *рис. 4*.

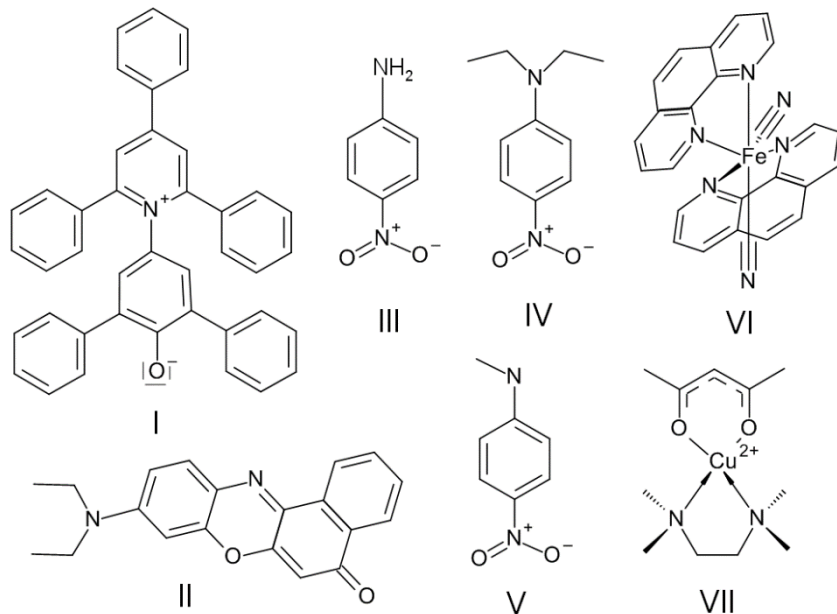


Рисунок 4. Структурные формулы ряда распространенных сольватохромных индикаторов:

- I – 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят (краситель Рейхардта Et(30)); II – нильский красный (нильский синий оксазоновый);
 III – 1,4-нитроанилин; IV – N,N-диэтилнитроанилин; V – 1,4-нитроанизол;
 VI – бис-1,10-фенантролин-бис-цианожелезо(II);
 VII – (N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин)(ацетилацетонато)медь(II)

Ряд Димрота-Рейхарда выстраивания растворителей по этой шкале основан на сольватохромизме бетаинового красителя (структура I).

7.6.2. Шкала Камлета-Тафта

Базируется на линейном многопараметрическом уравнении сравнения частот поглощения индикатора в эталонном и исследуемом растворителе:

$$N = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta,$$

где ν и ν_0 – частоты, соответствующие максимуму поглощения в растворителе и циклогексане, соответственно, π^* ; α и β – сольватохромные параметры; s , a и b – сольватохромные коэффициенты, связанные со строением и характеризующие их чувствительность к сольватохромным параметрам.

Экспериментально определение параметров полярности, основности и кислотности растворителя ведут, растворяя в нем индикатор и определяя

характеристики полос в спектре поглощения полученного раствора. Для примера, расчет параметра основности производится по формуле:

$$\beta = (\nu_{\max} - \nu_0) / b,$$

где ν_0 – частота поглощения индикатора в циклогексане, b – безразмерный коэффициент для данного индикатора, ν_{\max} – частота пика поглощения, определенного с помощью спектрофотометра.

Лабораторная работа № 1.

Определение температуры кипения ($T_{\text{кип}}$)

Ход работы: в колбу на 25-50 мл помещают 2 мл анализируемой жидкости (этиловый спирт, ацетон или четыреххлористый углерод) и кипелку, в ее открытый конец вставляют термометр на корковой пробке с вырезом против его шкалы. Термометр устанавливают таким образом, чтобы его конец со ртутным шариком был выше уровня жидкости на 3–4 см и не касался стенок колбы. Укрепив колбу в лапке штатива, ее начинают осторожно нагревать на электрической плитке и доводят до слабого кипения. Пары кипящей жидкости охлаждаются и конденсируются на термометре и стенках колбы. Нагревание регулируют так, чтобы видимое кольцо конденсата поднялось на 1–2 см выше шарика ртути в термометре, а капли жидкости падали с конца термометра со скоростью не более 1 капли в 2–3 с. Когда эти условия достигнуты, то записывают показания термометра. Столбик ртути в термометре в это время, конечно, не должен подниматься. Затем прекращают нагревание колбы в течение 20–25 с, и дают температуре снизиться на 15 °С, а потом повторяют опыт для проверки результата температуры кипения, полученного в первый раз.

Лабораторная работа № 2.

Определение относительной плотности (d_4^{20})

Ход работы: сначала взвешивают на аналитических весах пустой пикнометр на 10 мл, затем его заполняют анализируемой жидкостью (этиловый спирт, ацетон или четыреххлористый углерод) и опять взвешивают. Разность в весах заполненного и пустого пикнометра делится на объем пикнометра (водное число пикнометра) и устанавливается относительная плотность.

Лабораторная работа № 3.

Измерение давления пара

Ход работы: собирают установку для измерения давления насыщенного пара (рис. 5). В широкую пробирку (1), снабженную двурогим форштосом и термометром (2), наливают 22 мл исследуемого растворителя и добавляют 2–3 кипелки. Резервуар термометра обвязывают марлей, чтобы последняя была отчасти погружена в жидкость. Такая оболочка служит для того, чтобы кипение шло непосредственно на поверхности резервуара. Это предотвращает неправильный отсчет температуры вследствие перегревания жидкости. Водяной холодильник (7) служит для конденсации пара. Склянка (8) представляет собой добавочную емкость, позволяющую регулировать наполнение эвакуированной системы

воздухом через кран (4). Первоначально воздух из системы откачивают с помощью водоструйного насоса до давления, превосходящего как минимум 30 мм рт. ст. давление, при котором исследуемый растворитель кипит при комнатной температуре (например, этиловый спирт кипит при 20 °С под давлением 44 мм рт. ст.). При более низких давлениях жидкость выкипает до начала нагревания и производить отсчеты будет невозможно. Проверяют герметичность системы. Она считается достаточной, если за 10–15 мин давление повысится не более чем на 1–2 мм рт. ст. Включают нагреватель (5) и поднятием или опусканием нагревателя регулируют скорость нагревания (она должна быть ~5 °С/мин). Когда растворитель закипает, записывают показания высоты ртутных столбиков манометра (6) h_1 и h_2 и термометра t . Затем осторожно открывают кран (5), сообщая прибор с атмосферой, и впускают воздух так, чтобы давление увеличилось на 10–15 мм рт. ст. При этом ртуть в термометре поднимается и устанавливается при температуре кипения, отвечающей новому давлению. Таким образом, давление в приборе постепенно доводят до остаточного (140–150 мм. рт. ст.), делая 3–4 отсчета.

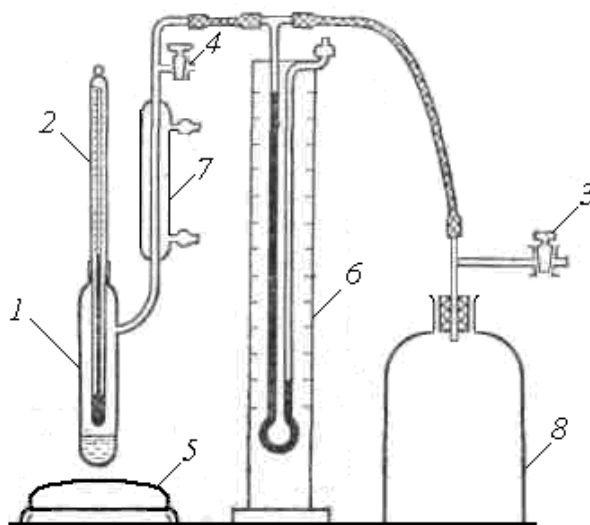


Рисунок 5. Установка для измерения давления насыщенного пара:

1 – широкая пробирка с исследуемым растворителем; 2 – термометр; 3 – кран для откачки системы; 4 – кран с капилляром для впуска воздуха; 5 – нагреватель; 6 – манометр; 7 – холодильник; 8 – добавочная емкость.

Манометр в системе является закрытым, поэтому давление P , под которым идет кипение, равно сумме значений высоты столбиков ртути h_1 и h_2 . Точность работы зависит главным образом от характера кипения жидкости: оно должно быть спокойным, не следует допускать выбрасывания жидкости (последнее часто происходит вначале, когда разрежение в системе велико, а также у вязких и высококипящих жидкостей). При выбрасывании бывает полезно ввести в

жидкость капилляры. Отсчеты по термометру производят с точностью до 0,5 °С, а по манометру и барометру – с точностью до 0,5 мм. рт. ст.

Полученные результаты заносят в таблицу и строят график зависимости $\lg P = f(1/T)$ (рис. 6).

h_1 , мм.рт.ст.	h_2 , мм.рт.ст.	$P=h_1 + h_2$, мм.рт.ст.	$\lg P$	t , °С	$T=t+273$, К	$1/T$

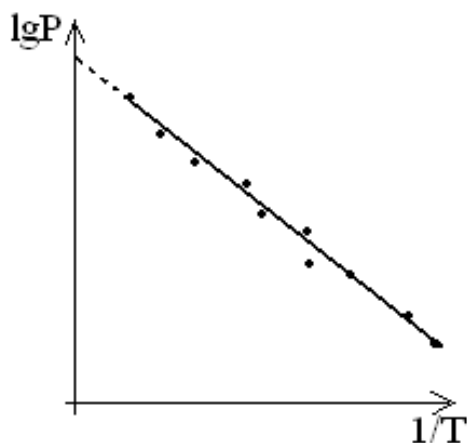


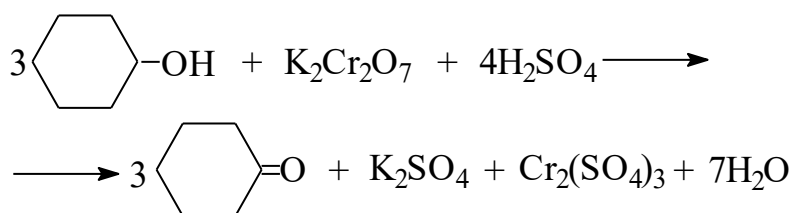
Рисунок 6. Зависимость давления насыщенного пара от температуры в координатах $\lg P - 1/T$

Для вычисления $\Delta H_{исп}$ выбирают две точки, наиболее точно укладывающиеся на прямую $\lg P=f(1/T)$.

$$\Delta H_{исп} = 19,15T_1T_2 \lg (P_2/P_1)/(T_2 - T_1)$$

Лабораторная работа № 4.

Синтез циклогексанона



Ход работы: в круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром (рис. 7), помещают 2,5 г циклогексанола и 3 мл диэтилового эфира. Колбу охлаждают на водяной бане со льдом до 0–5 °С. Параллельно в стакане готовят окислительную смесь. Для этого растворяют 2,3 г дихромата калия в 25 мл воды и к ним медленно приливают 2 мл концентрированной серной кислоты (d 1,84). После охлаждения до 4 °С, эту смесь переносят в капельную воронку и добавляют в колбу к перемешиваемому раствору циклогексанола, поддерживая температуру 3–5 °С. После

прибавления всего количества окислительной смеси продолжают перемешивание в течение 1 ч при комнатной температуре.

Образовавшийся циклогексанон в делительной воронке экстрагируют из реакционной массы эфиром два раза по 25 мл. Эфирные вытяжки объединяют, промывают небольшим количеством 5 %-го карбоната калия и сушат сульфатом натрия. Эфир отгоняют на установке для простой перегонки.

Для очистки циклогексанон перегоняют на закрытой электроплитке, собирая фракцию при 153–156 °С.

Циклогексанон – бесцветная жидкость; $T_{\text{кип}}$ 155,6 °С; d_4^{20} 0,9466; n_D^{20} 1,4507; ограниченно растворим в воде (7 %); хорошо растворим в этаноле и эфире.

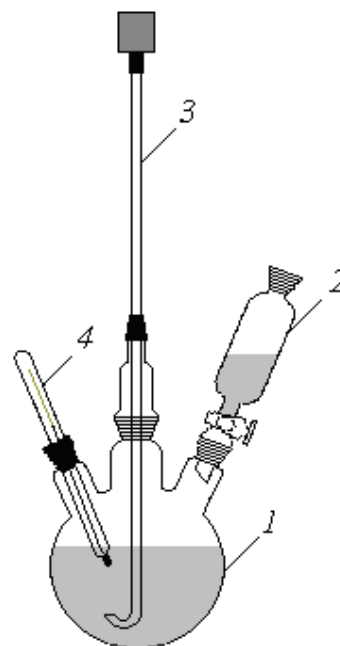
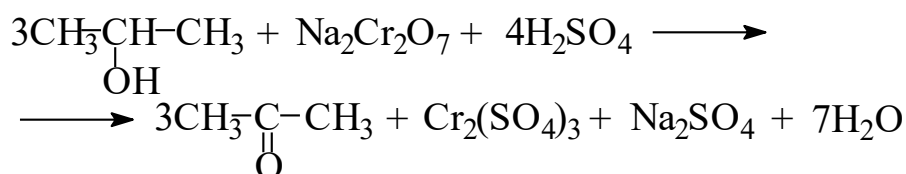


Рисунок 7. Установка для синтеза циклогексанона:

1 – реакционная колба; 2 – капельная воронка; 3 – мешалка; 4 – термометр

Лабораторная работа № 5.

Синтез ацетона



Ход работы: в стакане на 50 мл готовят раствор 1,5 г дихромата натрия ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 6 мл воды, к полученному раствору осторожно небольшими порциями добавляют 1,8 мл концентрированной серной кислоты (d 1,84). Охлажденную до комнатной температуры хромовую смесь через коническую воронку и обратный холодильник малыми порциями вливают в круглодонную колбу емкостью 50 мл, содержащую 2 мл изопропилового спирта и 2-3 кипелки (рис. 8).

При прибавлении первых же капель хромовой смеси в колбе начинается бурная реакция, а потом окислитель добавляют с такой скоростью, чтобы содержимое колбы слабо кипело. После добавления всей хромовой смеси колбу нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Затем обратный холодильник меняют на прямой и перегоняют ацетон, собирая фракцию при 55–58 °С. Сушат ацетон безводным хлористым кальцием.

Ацетон – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, $T_{\text{кип}}$ 56,24 °С; d_4^{20} 0,7920; n_D^{20} 1,3588; смешивается в любых соотношениях с водой и органическими растворителями.

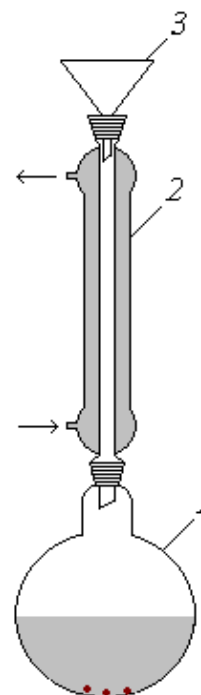
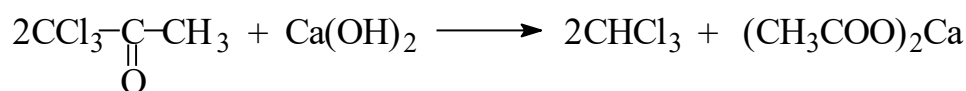


Рисунок 8. Установка для синтеза ацетона:
1 – круглодонная колба; 2 – холодильник Либиха; 3 – коническая воронка

Лабораторная работа № 6.

Синтез хлороформа



Ход работы: собирают установку, как показано на *рис. 9*. Предварительно 35 г хлорной извести растирают в 70 мл холодной воды и помещают в реакционную колбу. В капельную воронку наливают смесь 6 мл ацетона и 6 мл воды. Чтобы предохранить отогнанный хлороформ от испарения, его собирают под воду (в приемник наливают 5 мл воды). Затем из капельной воронки в колбу по каплям приливают большую часть водного раствора ацетона и осторожно нагревают колбу на асбестовой сетке. Нагревание ведут осторожно, не допуская переброса реакционной смеси из колбы в приемник. Содержимое колбы начинает пениться, а пары хлороформа конденсируются в холодильнике и поступают в приемник в виде тяжелых капель. После того, как хлороформ перестанет собираться

в приемнике, добавляют оставшийся в капельной воронке водный раствор ацетона и нагревают колбу в течение 10–15 мин.

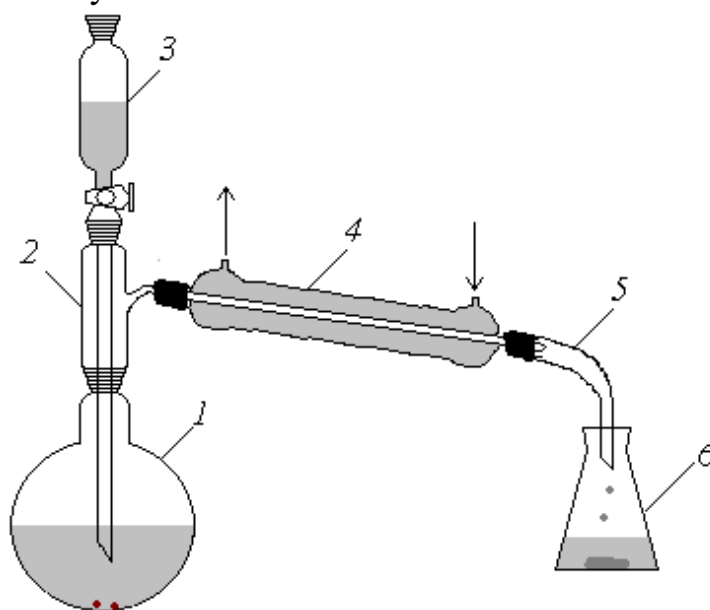


Рисунок 9. Установка для синтеза хлороформа:

1 – круглодонная колба; 2 – насадка Вюрца, 3 – капельная воронка; 4 – холодильник Либиха; 5 – аллонж; 6 – приемник

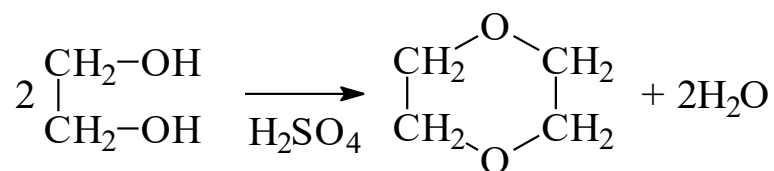
С помощью делительной воронки отогнанный хлороформ отделяют от воды и промывают сначала 2 %-м раствором гидроксида натрия, а затем водой. Хлороформ сушат над сульфатом натрия.

Хлороформ очищают перегонкой, собирая фракцию при $T_{\text{кип}}$ 58–63 °С.

Хлороформ – бесцветная жидкость с эфирным запахом и сладким вкусом; $T_{\text{кип}}$ 61,15 °С; d_4^{20} 1,4832; n_D^{20} 1,44; нерастворим в воде, смешивается с большинством органических растворителей.

Лабораторная работа № 7.

Синтез диоксана



Ход работы: в круглодонную колбу на 100 мл, снабженную нисходящим холодильником и термометром (рис. 10), вносят 28 мл сухого этиленгликоля и 2,2 мл концентрированной серной кислоты (d 1,84). Реакционную смесь осторожно нагревают и медленно отгоняют диоксан при температуре 84–88 °С (по ходу перегонки она растет до 102 °С).

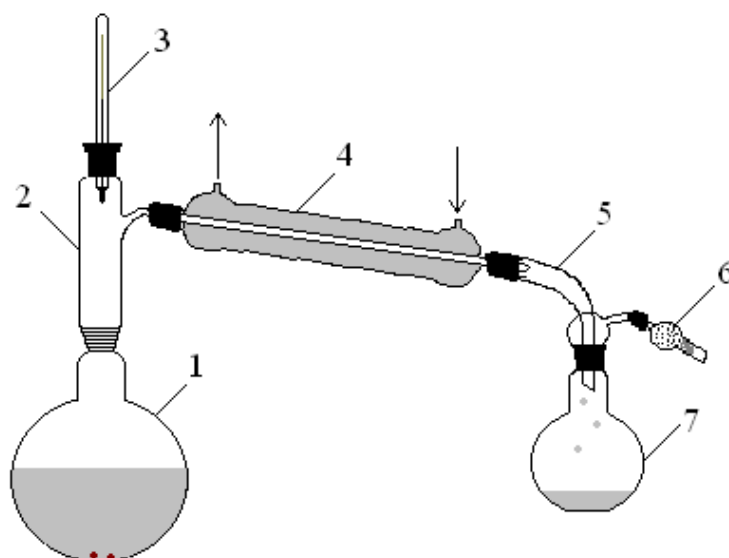


Рисунок 10. Установка для синтеза диоксана:

1 – реакционная колба; 2 – насадка Вюрца; 3 – термометр; 4 – холодильник Либиха; 5 – аллонж; 6 – хлоркальциевая трубка; 7 – приемная колба

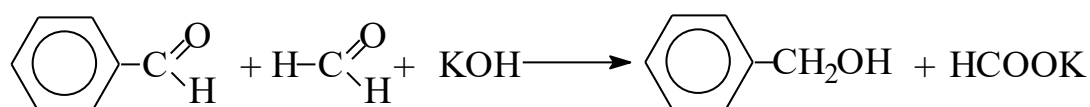
К концу отгонки жидкость в колбе чернеет, вспенивается и выделяет диоксид серы, поэтому ее перегонку прекращают, а остатки жидкости в колбе нейтрализуют 10 %-м раствором карбоната калия. Дистиллят же из приемной колбы переносят в делительную воронку и обрабатывают раствором карбоната калия. Верхний слой отделяют и сушат сначала безводным карбонатом калия, а потом твердым гидроксидом калия. Имеющиеся следы уксусного альдегида осмоляются под действием щелочи и полученный диоксан темнеет.

Получившийся целевой продукт отделяют от щелочи, к нему добавляют несколько маленьких кусочков свежепорезанного металлического натрия и кипятят 30 мин с обратным холодильником. Затем колбу охлаждают, добавляют еще несколько таких же кусочков натрия и перегоняют, отбирая фракцию с $T_{\text{кип}} 100\text{--}103\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Диоксан – это бесцветная жидкость; $T_{\text{пл}} 11,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}} 101,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} 1,0338$, $n_D^{20} 1,4232$; смешивается с водой и органическими растворителями; дает азеотроп с водой; образует комплексы с галогенами.

Лабораторная работа № 8.

Синтез бензилового спирта



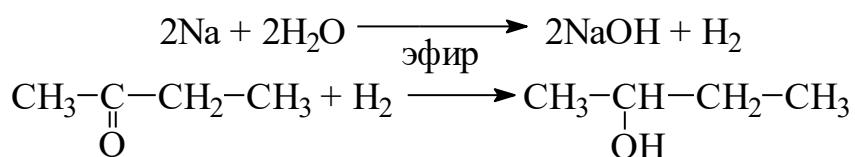
Ход работы. В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, вливают 25 г бензальдегида, 60 мл воды и 50 мл 35–40 %-

го формалина. При постоянном взбалтывании добавляют 50 мл 40 %-го раствора гидроксида натрия. Затем реакционную массу оставляют на ночь. После окончания реакции образуются два слоя. Верхний слой (бензиловый спирт) отделяют от водного и его промывают насыщенным раствором гидросульфита натрия для удаления остатков альдегидов, а затем небольшим количеством воды. Далее раствор сушат безводным сернокислым натрием и перегоняют, собирая фракцию при 200–206 °С.

Бензиловый спирт – бесцветная жидкость с приятным запахом; $T_{\text{кип}}$ 205,2 °С; d_{15}^{15} 1,050; n_D^{20} 1,5380; растворяется в ацетоне, хлороформе; неограниченно смешивается с этанолом, эфиром.

Лабораторная работа № 9.

Синтез втор.бутилового спирта



Ход работы. В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 8,5 г бутанона, 15 мл диэтилового эфира (*эфир легко воспламеняется, поэтому никакие работы с газовыми горелками, открытыми электроплитками на одном лабораторном столе с ним проводить запрещено*) и 16 мл воды. Колбу охлаждают ледяной водой и ее снабжают двухгорлым форштоссом: боковая горловина используется для обратного холодильника, а центральная прикрывается пробкой и время от времени открывается для внесения в колбу металлического натрия. Вводимые 8 г натрия добавляют маленькими кусочками (лучше делать свежие отрезки пинцетом от одного взвешенного куска) при энергичном встряхивании колбы. *Натрий нельзя брать руками, так как он, реагируя с влагой ваших рук, образует гидроксид натрия, и может произойти химический ожог. Работу полагаются вести в тонких резиновых перчатках. Водяную баню убирают перед каждым внесением натрия в колбу. Нельзя допускать прикосновения натрия с водой вне эфирной среды, так как это ведет к воспламенению натрия, пожару эфира и даже к взрыву установки. Протирайте фильтровальной бумагой мокрые внешние стенки холодильника и колбы.* Когда прибавлена половина всего количества натрия, в колбу добавляют еще 8 мл воды. В конце реакции натрий можно вводить несколькими большими порциями. После внесения всего натрия реакционную массу переносят в делительную воронку, верхний эфирный слой отделяют, а нижний водный слой экстрагируют двумя порциями эфира по 20 мл.

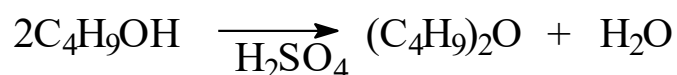
Эфирные вытяжки объединяют с верхним эфирным слоем, промывают 20 мл воды и сушат безводным сульфатом натрия. Далее перегонкой отделяют эфир, а затем отбирают фракцию с $T_{\text{кип}}$ 95–101 °С. Оставшаяся жидкость на дне перегонной колбы представляет собой 3,4-диметил-3,4-гександиол, получающийся как примесь.

втор-Бутиловый спирт при повторной перегонке собирают в интервале 98–100 °С.

втор-Бутиловый спирт – бесцветная жидкость с сивушным запахом; $T_{\text{кип}}$ 99,5 °С; d_4^{20} 0,8060; n_D^{20} 1,3949; ограниченно растворим в воде; образует азеотропную смесь с водой (32 % H_2O , $T_{\text{кип}}$ 88,5 °С); хорошо растворим в эфире, хлороформе, этиловом спирте.

Лабораторная работа № 10.

Синтез дибутилового эфира



Ход работы: в круглодонную колбу на 100 мл, снабженной насадкой Дина-Старка и обратным холодильником (рис. 11), вносят 25 мл бутилового спирта и при охлаждении и перемешивании приливают 2,8 мл концентрированной серной кислоты (d 1,84). В колбу бросают 2-3 «кипелки» и смесь осторожно кипятят около 3 ч. Когда в насадке Дина-Старка скапливается вода в количестве близком к расчетному, нагревание прекращают. Реакционную смесь охлаждают и переносят в делительную воронку, в которой она смешивается с 18 мл 2 н. раствора гидроксида натрия.

С целью очищения реакционной массы от серной кислоты. Контроль промывных вод, проводимый по универсальной индикаторной бумаге, должен давать щелочную реакцию. Далее дибутиловый эфир промывают водой и высушивают прокаленным хлористым кальцием.

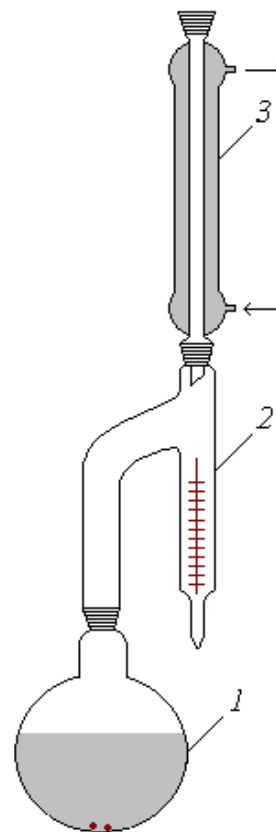


Рисунок 11. Прибор для синтеза дибутилового эфира:

1 – реакционная колба; 2 – насадка Дина-Старка; 3 – капельная воронка; 4 – холодильник Либиха

Дибутиловый эфир очищают перегонкой с дефлегматором, при этом отбирается фракция с $T_{\text{кип}}$ 140-142 °С.

Дибутиловый эфир – легкая бесцветная жидкость; $T_{\text{кип}}$ 142 °С; d_{20}^{20} 0,769; n_D^{20} 1,3992; плохо растворяется в воде; неограниченно смешивается с этанолом и эфиром.

Лабораторная работа № 11.

Синтез хлорида 1-алкил-3-метилпиридиния

Ход синтеза: В двугорлую колбу помещают раствору концентрацией 0,1665 моль 3-метилпиридина в 20 мл толуола и добавляют 0,2000 моль алкилгалогенида. Раствор перемешивают с использованием магнитной мешалки в атмосфере азота при комнатной температуре в течение 1 ч. Далее реакционную смесь перемешивают при температуре 110-130 °С 24-48 ч в установке с обратным холодильником без доступа азота. По завершении реакции полученный продукт расслаивается, плотный слой ионной жидкости декантируют от слоя толуола.

Продукт промывают толуолом. Перекристаллизацию проводят растворением в ацетонитриле с последующим осаждением в избытке диэтилового эфира. Летучие органические вещества удаляют с использованием ротормного испарителя в течение 6–8 ч, при этом давление постепенно понижают от атмосферного до 20-120 мБар, а температуру повышают от 60 до 90-140 °С.

Лабораторная работа № 12.

Очистка растворителей

Хлороформ. Поступающий в продажу технический хлороформ содержит этиловый спирт для связывания фосгена, образующегося при окислении хлороформа. Для очистки берут 100 мл хлороформа и 5 мл концентрированной серной кислоты, встряхивают, затем промывают водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют. Азеотропная смесь хлороформа с водой (3,5 %) и спиртом (4 %) кипит при 55,5 °С, чистый хлороформ – при 61 °С.

Четыреххлористый углерод. Четыреххлористый углерод очищают азеотропной перегонкой. Азеотропная смесь с водой (4,1 %) кипит при 65 °С, азеотропная смесь с водой (4,3 %) и спиртом (9,7 %) – при 61-62 °С, чистый четыреххлористый углерод – при 77 °С.

Этиловый спирт. Широко используется в виде ректификата, который представляет собой азеотропную смесь, содержащую 95,6 % этанола и 4,4 % воды. Обезвоживание ректификата в лабораторных условиях проводят кипячением в течение 6 ч с окисью кальция (на 100 мл спирта берут 25 г технической окиси кальция, предварительно прокаленной в течение 2 ч в электрической печи). При

этом получается 99-99,5 %-й спирт. Для дальнейшего обезвоживания в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г магниевой стружки, приливают 80-100 мл 99-99,5 %-го спирта и прибавляют 0,5 г иода. Колбу нагревают до полного растворения магния. Затем прибавляют 900 мл 99-99,5 %-го спирта, кипятят 30 мин и перегоняют абсолютный спирт (первые 25 мл отбрасывают). Этим методом можно получить 99,95 %-й этиловый спирт.

Абсолютирование спирта также проводят нагреванием с натрием с присутствием легко омыляющихся этиловых эфиров. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, наливают 99-99,5 %-го спирта и помещают 7 г очищенного от окисной корки натрия. После растворения натрия в колбу прибавляют 27,5 г диэтилфталата и кипятят реакционную смесь в течение 2 ч. Затем спирт отгоняют (первые 25 мл отбрасывают). Этим методом получают этиловый спирт, содержащий не более 0,05 % воды.

Ацетон. Для удаления альдегидов к ацетону (700 мл) прибавляют раствор 3 г нитрита серебра в 30 мл воды и 8 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. Полученную смесь хорошо взбалтывают в течение 10 мин, затем фильтруют, а фильтрат перегоняют, собирая фракцию при 55-58 °С. Для удаления воды ацетон сушат поташом.

Диэтиловый эфир. В качестве примесей диэтиловый эфир может содержать воду, спирт, уксусный альдегид и перекиси. Для разложения перекисей в делительной воронке взбалтывают эфир (100 мл) со свежеприготовленным 5 %-м раствором FeSO₄, подкисленного небольшим количеством серной кислоты (10-12 мл).



Для получения абсолютного эфира не содержащий перекисные соединения диэтиловый эфир (10 мл) многократно встряхивают с насыщенным раствором хлористого кальция (20 мл) и хранят в темной склянке с корковой пробкой, в которую насыпают безводный хлористый кальций (10 % от объема эфира). Через 2 дня эфир фильтруют в сухую склянку и сушат натрием. Склянка должна быть закрыта корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Высушенный эфир перегоняют в присутствии нескольких кусочков свеженарезанного натрия. Абсолютный эфир хранят над натрием в темной склянке с корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

Этилацетат. В результате гидролиза в этилацетате могут содержаться небольшие количества уксусной кислоты и этилового спирта. Для удаления примесей к этилацетату добавляют немного гидрокарбоната натрия, затем осадок

отфильтровывают, а фильтрат взбалтывают с насыщенным раствором хлорида кальция. Этилацетат перегоняют с небольшим количеством воды (на 500 г эфира требуется 2 г воды), при этом вода и спирт находятся в первой фракции, которую отбрасывают.

Бензол. Азеотропная смесь бензола с водой содержит 91,2 % бензола и кипит при 69,3 °С. При перегонке, после того как будет собрано первые 10 % дистиллята, в приемник начинает поступать безводный бензол. Безводный бензол хранят над натрием.

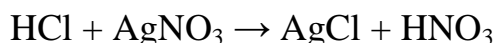
Лабораторная работа № 13.

Контроль качества растворителей

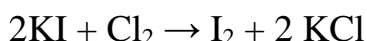
Опыт 1. Контроль качества хлороформа

Хлорсодержащие растворители под влиянием света и кислорода воздуха постепенно разлагаются, при этом протекают реакции дегалогенирования и дегидрогалогенирования.

1. Для обнаружения хлористого водорода помещают в две пробирки по 2 капли хлороформа (чистого и частично разложившегося), прибавляют 3 капли дистиллированной воды и 1 каплю 0,2 н. AgNO_3 . При наличии в хлороформе хлористого водорода появляется белая муть от хлорида серебра:



2. Для выявления свободного хлора в две пробирки помещают по 3 капли хлороформа (чистого и частично разложившегося), добавляют 5 капель дистиллированной воды, 1 каплю 0,5 н. KI и взбалтывают. Если хлороформ испорчен (содержит свободный хлор), то из иодида калия выделится свободный иод, который окрасит нижний слой хлороформа в розовый цвет:



Если розовая окраска получится слабая и возникает сомнение в наличии иода, добавляют в пробирку 1 каплю крахмального клейстера. Синее окрашивание укажет на присутствие иода.

Опыт 2. Контроль качества этилового эфира

Нужно иметь в виду, что даже чистый этиловый эфир под влиянием света и кислорода воздуха окисляется, образуя небольшие количества перекисных соединений. Соединения перекисного типа взрывчаты и часто служат причиной пожаров при работе с эфиром. При окислении эфира образуются также и другие продукты, например уксусный альдегид.

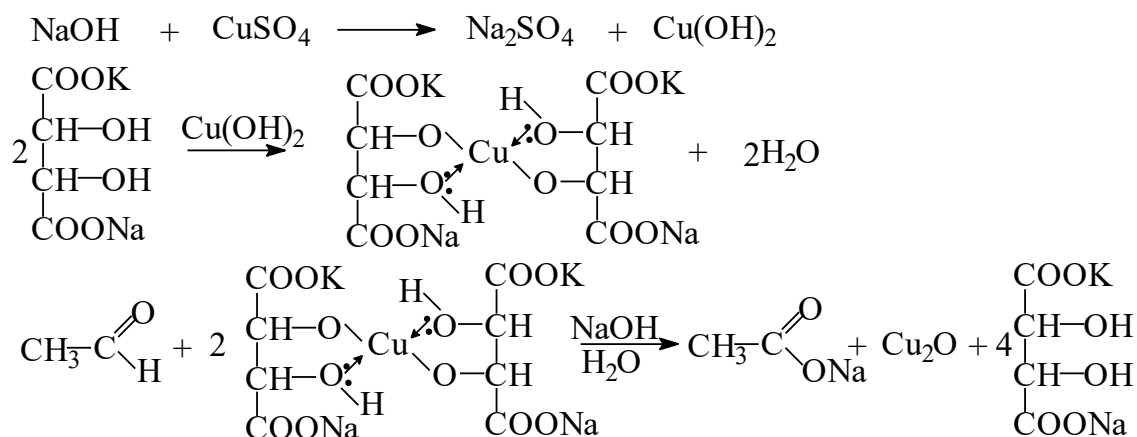
1. Для открытия перекисей наливают в две пробирки 3–4 капли чистого и загрязненного эфира, добавляют в каждую 1 каплю 0,5 н. KI и взбалтывают

содержимое пробирок. При наличии перекисных соединений иодид калия окисляется с выделением свободного иода, который окрашивает эфир в желтый цвет.



Если окраска трудно различима, добавляют в пробирку 2 капли 0,5 % крахмального клейстера. Синее окрашивание укажет на присутствие иода.

2. Для открытия уксусного альдегида наливают в две пробирки 3–4 капли чистого и загрязненного эфира, добавляют в каждую по 3 капли раствора реактива Фелинга. Для приготовления реактива Фелинга в пробирке смешивают в равных количествах 2 %-й раствор сульфата меди (II) (Фелинг 1) и щелочной раствор сегнетовой соли (Фелинг 2). Пробирку с исследуемым эфиром (после прибавления реактива Фелинга) нагревают на водяной бане. Красное окрашивание указывает на присутствие уксусного альдегида в исследуемом эфире.



Опыт 3. Контроль кислотности перхлорэтилена

По мере эксплуатации перхлорэтилен «закисляется» (частично разлагается), что вызывает необходимость его смены. Уровень закисленности растворителя определяется значением pH водной вытяжки (экстракта). Для химчистки рабочие пределы кислотности перхлорэтилена составляют 7,0–9,5.

Методика определения значения pH

В делительную воронку на 100 мл помещают по 40 мл испытуемого растворителя и дистиллированной воды, закрывают воронку пробкой и энергично встряхивают в течение 1–2 мин. Пробку осторожно открывают и после полного расслоения смеси (2–5 мин) сливают нижний органический слой в отходы, а верхний (водный) анализируют на pH-метре (ионметре).

Экспресс-метод определения кислотности

В две пробирки помещают по 10 мл растворителя (чистого и «закисленного») и 10 мл дистиллированной воды, закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 1–2 мин. Пробку осторожно открывают и после расслоения добавляют 2–3 капли раствора индикатора бромтимоловый синий. Зеленое (зелено-

синее) окрашивание говорит о том, что перхлорэтилен пригоден для использования, желтое - о высокой кислотности.

Лабораторная работа № 14.

Основные химические свойства растворителей

Опыт 1. Цветные реакции хлороформа

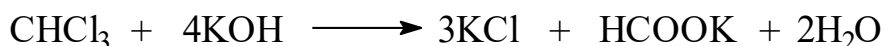
В 1 мл 2 н. раствора гидроксида натрия растворяют кристалл резорцина. К раствору прибавляют 2-3 капли хлороформа и осторожно в течение нескольких секунд нагревают смесь на водяной бане.

Растворяют крупинку β -нафтола в 1 мл раствора щелочи, к раствору прибавляют 2-3 капли хлороформа и осторожно нагревают.

Отметьте происходящие изменения.

Опыт 2. Гидролиз хлороформа

В круглодонную колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 1 г гидроксида калия, растворенного в 5 мл этанола при нагревании на водяной бане. К охлажденному раствору щелочи добавляют 1 мл хлороформа, после чего колбу нагревают в течение 5 мин. Наблюдается быстрое выпадение осадка. Этот осадок должен растворяться в небольшом количестве (~2-3 мл) дистиллированной воды при нагревании.



Опыт 3. Присутствие воды в спирте-ректификате

Щепотку безводной соли сульфата меди добавляют к 2 мл спирта и встряхивают содержимое пробирки.

Отметьте изменение окраски раствора.

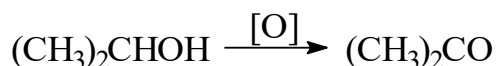
Опыт 4. Сопоставление растворимости спиртов в воде

В четыре пробирки наливают по 2-3 мл подкрашенной воды. Затем в первую пробирку добавляют 1 мл этилового спирта, во вторую – изопропилового, в третью – бутилового, в четвертую – амилового спиртов. Пробирки встряхивают и дают смесям отстояться.

Что в спиртах определяет их растворимость в воде?

Опыт 5. Окисление спирта хромовой смесью

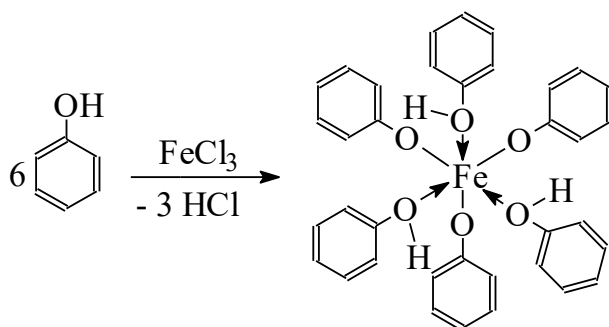
Смешивают в пробирке 3 мл хромовой смеси и 0,5 мл изопропилового спирта и медленно нагревают смесь на водяной бане



Отметьте изменение окраски.

Опыт 6. Реакция фенола с хлорным железом

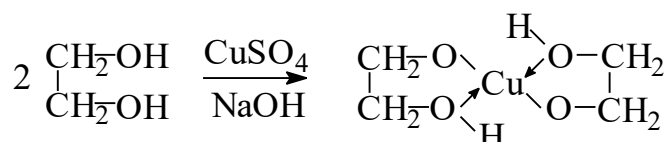
Помещают в пробирку 0,5 мл водного раствора фенола, добавляют 0,5 мл 0,1 н раствора хлорного железа.



Опишите происходящие изменения.

Опыт 7. Взаимодействие этиленгликоля с гидроокисью меди

В пробирку наливают 2 мл 10%-го раствора гидроксида натрия и 0,5 мл 5 %-го раствора сульфата меди (II). Затем в пробирку добавляют 0,5 мл этиленгликоля и взбалтывают.

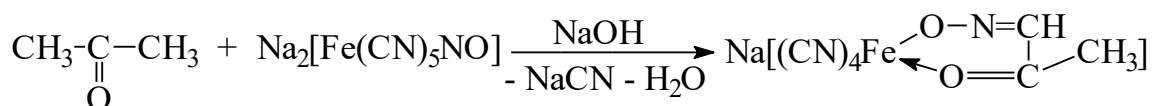


Опишите изменение окраски. Будет ли взаимодействовать с гидроксидом меди этиловый спирт, глицерин?

Опыт 8. Реакция ацетона с нитропруссидом натрия (проба Легалья)

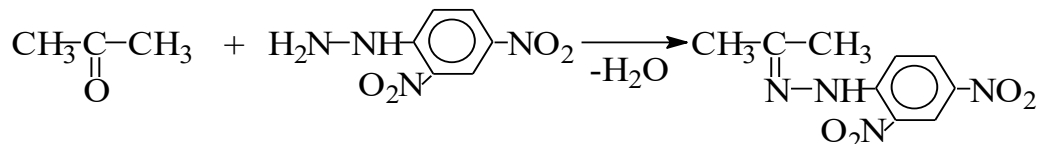
В пробирку последовательно помещают 1 мл ацетона, 0,5 мл 5 %-го раствора нитропрусида натрия и 0,5 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия.

Отметьте окраску содержимого в пробирке комплексного соединения.



Опыт 9. Взаимодействие ацетона с 2,4-динитрофенилгидразином

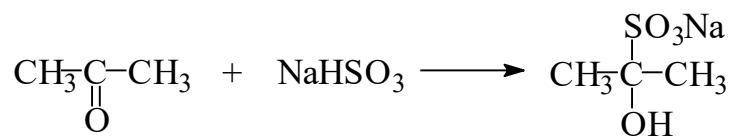
В пробирку помещают 1 мл 3 %-го раствора 2,4-динитрофенил-гидразина и добавляют несколько капель ацетона.



Опишите изменение окраски.

Опыт 10. Взаимодействие ацетона с гидросульфитом натрия

В пробирку наливают 1 мл ацетона и добавляют 5 мл гидросульфита натрия. Пробирку встряхивают.



Опишите происходящие изменения.

Лабораторная работа № 15.

Определение вещества по его растворимости

Определение растворимости всегда ведут в нескольких растворителях, строго придерживаясь следующего порядка: вода, диэтиловый эфир, 5 %-й водный раствор гидроксида натрия, 5 %-й водный раствор гидрокарбоната натрия, 5 %-я соляная кислота и концентрированная серная кислота. Затем в качестве растворителей для исследуемого вещества пробуют этиловый спирт, бензол, ледяную уксусную кислоту и петролейный эфир (фракция бензина, кипящая при 40–70 °С).

Определение растворимости веществ в воде и диэтиловом эфире позволяет разделить их на четыре группы:

А. Растворимы в воде и не растворимы в эфире. К этой группе относят вещества с полярными группами, такие как соли, многоатомные спирты, сульфоновые кислоты, двух- и полиосновные кислоты, алифатические аминокислоты, амиды низших карбоновых кислот, низшие нитрилы и азосоединения.

Б. Растворимы в эфире и нерастворимы в воде. К этим соединениям принадлежат те, которые содержат углеводородные неполярные цепи: углеводороды, галогенуглеводороды, простые и сложные эфиры, спирты (содержащие пять и более углеродных атомов), высшие альдегиды и кетоны, алифатические высшие карбоновые кислоты, ароматические кислоты, ангидриды кислот, высшие амиды и амины, одноатомные фенолы и нафтолы, высшие нитрилы и нитросоединения.

В. Растворимы в эфире и воде. Данные соединения одновременно содержат полярные и неполярные остатки. К ним относят низшие алифатические спирты, альдегиды и кетоны, низшие и средние карбоновые кислоты, низшие гидроксикислоты и оксокислоты, низшие алифатические амины, низшие циклические эфиры, многоатомные фенолы и аминифенолы.

Г. Не растворимы ни в эфире, ни в воде. К ним принадлежат следующие соединения: ароматические углеводороды с несколькими конденсированными ядрами, некоторые аминокислоты (тирозин, цистин), сульфамиды, высшие амины, различные полимеры, антрахиноны, сульфаниловая кислота.

Растворимость соединений в кислотах и основаниях свидетельствует о присутствии в них кислотных групп. Опыт с кислотами и основаниями проводится очень осторожно, так как нагревание и длительная обработка могут вызвать гидролиз исследуемых соединений. Образование солей в кислотных взаимодействиях приводит к растворимому состоянию соединений вышеупомянутых групп (Б, Г). Если подобные обработки проводятся с соединениями, включенными в группы А и В, то обязательно измеряется рН водных растворов с помощью индикаторной бумаги.

В опытах с серной кислотой отмечают изменение цвета, самопроизвольное разогревание, выделение газов и т. д. Она реагирует с алкенами, спиртами и кислородсодержащими соединениями.

Ход работы: каждое исследуемое вещество (всего 5 веществ) на кончике шпателя помещают в 4 пробирки (всего $4 \cdot 5 = 20$ пробирок), затем добавляют по 3 мл соответствующего растворителя в следующем порядке: вода, эфир, 5 %-й раствор гидроксида натрия, 5 %-й раствор соляной кислоты. Во время изучения растворимости в воде нагревают пробирку с последующим охлаждением. Все наблюдения записывают в *табл. 13*.

Таблица 13. Растворимость исследуемых веществ

Вещество	1	2	3	4	5
Вода (20 °С)					
Вода (100 °С)					
Эфир					
Гидроксид натрия					
Соляная кислота					
Вывод					

Для эксперимента были использованы следующие соединения: глицин, бензойная кислота, резорцин, антрахинон, сульфаниловая кислота. Под каким номером находится каждое вещество?

Лабораторная работа № 16.

Определение растворимости полярного вещества в различных растворителях

Определение растворимости проводят гравиметрическим методом. В качестве полярного вещества берут фенолфталеин, в качестве растворителей хлороформ, бензол, ксилол, этанол. Определение проводят при 21 ± 1 °С (температура жидкой фазы).

Методика заключается в определении массы фенолфталеина, растворившегося в определённой массе растворителя (удельная растворимость P') и расчёте растворимости как массы вещества способной раствориться в 100 граммах данного растворителя. На химических весах отвешивают навеску исследуемого вещества (g_1). Отвешивают навеску растворителя (g_p). Определяют массу сухого фильтра (g_2). Всыпают навеску вещества в растворитель, при интенсивном перемешивании; если вещество за 5 мин растворилось полностью, то необходимо добавлять его до прекращения растворения, отметить полную навеску вещества, всыпанного в растворитель (g_1). Отфильтровать не растворившееся вещество через фильтр и определить массу влажного фильтра с остатками вещества (g_3). Просушить фильтр с остатками вещества до постоянной массы (g_4). Рассчитать удельную растворимость по формуле:

$$P = (g_1 - g_4 + g_2) / (g_p - g_3 + g_4)$$

где g_1 – навеска фенолфталеина, г; g_2 – масса сухого фильтра, г; g_3 – масса влажного фильтра с остатками фенолфталеина, г; g_4 – масса сухого фильтра с остатками фенолфталеина, г; g_p – навеска растворителя, г; P – растворимость, г/100 г раств; P' – удельная растворимость, г/1 г раств.

Результаты эксперимента заносят в *табл. 13*.

Таблица 13. Зависимость растворимости от диэлектрической проницаемости растворителя

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость, ξ_r	Растворимость фенолфталеина, P , г/100г
Хлороформ		
Ксилол		
Бензол		
Этанол		

По результатам строят зависимость растворимости от диэлектрической проницаемости растворителя.

Сделайте вывод о том, как зависит растворимость полярного вещества от диэлектрической проницаемости растворителя.

Лабораторная работа № 17.

Одно- и многокомпонентные растворители

Ход работы: сначала изучают растворимость глюкозы (моносахарид) и целлюлозы (полисахарид) по отношению к воде и водным растворам хлорида цинка (20, 40 и 60 %). Для этого каждое вещество на кончике шпателя помещают в пробирку и добавляют по 3 мл растворителя. Визуально оценивают

растворимость. Таким же образом изучают растворимость глицина (аминокислота) и фиброина шелка (белок) по отношению к воде и водным растворам бромида лития различной концентрации (20, 40 и 60 %). И, наконец, экспериментально устанавливают оптимальное соотношение этиленгликоля и октана в смеси для растворения мыла. Все наблюдения записывают в *табл. 14*.

Таблица 14. Одно- и многокомпонентные растворители

Вещество	Растворитель					
H ₂ O:ZnCl ₂						
Содержание ZnCl ₂ , %	0	10	20	30	40	50
Глюкоза						
Целлюлоза						
H ₂ O:LiBr						
Содержание LiBr, %	0	10	20	30	40	50
Глицин						
Фиброин						
этиленгликоль:октан						
Содержание октана, %	0	20	40	60	80	100
Мыло						

Сделайте вывод об эффективности использования многокомпонентного растворителя для каждого случая.

Лабораторная работа № 18.

Растворимость синтетических карбоцепных полимеров

Растворение полимеров имеет свои особенности, отличающие их от растворения низкомолекулярных веществ, обусловленные большим различием в размерах и типах симметрии молекул полимера и растворителя. Такими особенностями являются набухание, высокая вязкость образующих растворов. Растворители для полимеров подбираются эмпирически и делятся на хорошие и плохие. Хорошим растворителем для данного полимера считается тот, с которым полимер неограниченно смешивается в любом соотношении при широком интервале температур. В *табл. 15* приведены полимеры, которые хорошо растворяются в данном растворителе.

Таблица 15. Растворители и полимеры

Растворитель	Полимеры
Вода	Поливиниловый спирт, полиакриламид
Бензол	Полистирол, поливинилацетат, полиметилакрилат, полиметилметакрилат
Хлороформ	Полистирол, поливинилацетат, полиэтиленадипинат, эпоксидные полиэфиракрилаты
Этанол	Поливинилацетат, эпоксидные полиэфиракрилаты
Ацетон	Поливинилацетат, полибутилакрилат, полиэтиленфталат
Циклогексанон	Поливинилхлорид
Муравьиная кислота	Полиамид (наylon 6, наylon 66, наylon 666)
Бутилацетат	Полистирол, поливинилацетат,
Диметилформамид	Поливинилхлорид, полиакрилонитрил, поливиниловый спирт, полиуретан, полиэфируретан

Ход работы: в чистые сухие пробирки помещают по 0,5 г полимера и 5 мл растворителя. Пробирки закрывают пробками, содержимое встряхивают и наблюдают растворение полимера при комнатной температуре. Если растворение не наблюдается, пробирку открывают, помещают в горячую водяную баню и продолжают растворение при нагревании. Нагревание прекращают сразу после закипания содержимого пробирки. Если полимер не растворяется, отмечают его состояние (происходит набухание или нет). Наблюдения записывают в *табл. 16*.

Таблица 16. Растворимость синтетических карбоцепных волокон

Полимер	Растворитель	Наблюдения
Поливинилхлорид $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Вода	
	Этанол	
	Циклогексанон	
Поливиниловый спирт $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	Вода	
	Этанол	
	Циклогексанон	
Поливинилацетат $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array} \right]_n$	Вода	
	Этанол	
	Циклогексанон	

Как влияет химическое строение полимера на его растворимость?

Лабораторная работа № 19.

Растворимость целлюлозы и ее производных

Ход работы: в чистые сухие пробирки помещают по 0,2 г целлюлозы, метилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, диацетатцеллюлозы и триацетатцеллюлозы. Добавляют по 7 мл дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой и отмечают состояние полимера. Затем нагревают содержимое пробирки на водяной бане до кипения. Отмечают отношение указанных полимеров к растворителю при повышенной температуре. Наконец, пробирки охлаждают до 10 °С (на водяной бане). Снова отмечают отношение полимеров к растворителю при понижении температуры.

Опыт повторяют с теми же полимерами, но в качестве растворителя используют ацетон. Наблюдения о растворимости (полном или частичном) и набухании (если полимер не растворяется) записывают в *табл. 17*.

Таблица 17. Растворимость целлюлозы и ее производных

Полимер	Условия обработки		
	При комнатной температуре	При нагревании	После охлаждения
Растворитель - вода			
Целлюлоза			
Метилцеллюлоза			
Карбоксиметилцеллюлоза			
Диацетатцеллюлоза			
Триацетатцеллюлоза			
Растворитель - ацетон			
Целлюлоза			
Метилцеллюлоза			
Карбоксиметилцеллюлоза			
Диацетатцеллюлоза			
Триацетатцеллюлоза			

Как влияет температура на растворимость полимера?

Лабораторная работа № 20.

Химическая чистка изделий с помощью растворителей

Ход работы: готовят для испытаний 6 образцов (количество образцов соответствует числу растворителей), все образцы необходимо пронумеровать. Каждый образец представляет собой лоскут хлопчатобумажной ткани с набором пятен различного происхождения: краска, чернила, обувной крем, губная

помада, трава, масло. Затем первый образец осторожно опускают в ванну с уайт-спиритом, второй – в ванну с четыреххлористым углеродом, третий – с перхлорэтиленом, четвертый – с этиловым спиртом, пятый – с ацетоном, шестой – с пероксидом водорода. Образец выдерживают в ванне до исчезновения пятен, но не более 15 мин. После обработки растворителем образец тщательно промывают и высушивают, а только затем делают вывод об эффективности удаления пятен. Эксперимент повторяют для образцов ткани иного состава (синтетические, шерстяные, вискозные, кожаные материалы). Результаты записывают в *табл. 18*.

Таблица 18. Удаление пятен

Испытания	Уайт-спирит	Четыреххл. углерод	Перхлорэтилен	Этанол	Ацетон	Пероксид водорода
Хлопчатобумажная ткань						
Краска						
Чернила						
Обувной крем						
Губная помада						
Трава						
Масло						
Синтетическая ткань (100 %-й полиэфир)						
Краска						
Чернила						
Обувной крем						
Губная помада						
Трава						
Масло						

Какова природа межмолекулярного взаимодействия растворитель-растворимое вещество в каждом конкретном случае?

Какое влияние оказывает химическая природа и структура образца ткани на эффективность удаления пятен.

Краткие указания по приготовлению некоторых реактивов

Раствор индикатора бромтимолового синего:

1) 100 мг сухого индикатора бромтимоловый синий растирают с 3,2 мл 0,05 н. раствора гидроксида натрия и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл;

2) 1 г сухого индикатора растворяют в 1 л 20 %-го этилового спирта.

Крахмальный клейстер. Размешивают 5 г крахмала в 45 мл холодной воды, при помешивании быстро выливают в нагретый до кипения раствор хлорида натрия (250 г соли в 700 мл воды) и кипятят несколько минут до образования однородного клейстера.

Гидроксид натрия (2 н. раствор). Растворяют 80 г NaOH в фарфоровом стакане в 300 мл дистиллированной прокипяченной воды, происходит разогревание раствора. При охлаждении разбавляют водой до объема 1 л.

Сульфат меди (безводный.) Сульфат меди (кристаллический) нагревают в тигле до образования бесцветной безводной соли.

Гидроксид натрия (10 %-й раствор). Растворяют 110 г NaOH в фарфоровом стакане в 300 мл дистиллированной прокипяченной воды, происходит разогревание раствора. При охлаждении разбавляют водой до объема 1 л.

Сульфат меди (5 %-й раствор). Растворяют 32 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды.

Хромовая смесь. К 15 г бихромата калия добавляют 60 мл воды, затем осторожно приливают при постоянном перемешивании 18 мл концентрированной серной кислоты.

Фенол (раствор). К 10 г фенола добавляют 100 мл воды.

Хлорное железо. Растворяют 17 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды и добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты.

Фелинговая жидкость. Готовят два раствора. Раствор 1. 34,6 г чистого перекристаллизованного сульфата меди растворяют в воде, содержащей несколько капель серной кислоты, и разбавляют до 500 мл. Раствор 2. 173 г сегнетовой соли (тарtrat натрия-калия) растворяют в 200 мл воды, добавляют 70 г гидроксида натрия (или 85 г гидроксида калия) в 100 мл воды и разбавляют до 500 мл. Если отсутствует сегнетова соль, то для приготовления раствора 2 растворяют 121 г гидроксида натрия и 93,1 г чистой винной кислоты в 400 мл воды и доводят объем до 500 мл.

Нитропруссид натрия. Растворяют 5 г $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ в 90 мл воды.

2,4-Динитрофенилгидразин. Растворяют 3 г 2,4-динитрофенилгидразина в 20 мл концентрированной серной кислоте, разбавляют водой до объема 100 мл и фильтруют. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Гидросульфит натрия. Растворяют 200 г гидросульфита натрия в 1 л воды.

Вопросы по курсу Химия растворителей

Тема 1. Физико-химические основы поведения растворителей

- 1 Процесс растворения, сольватация, условия образования раствора
- 2 Структура раствора. Сольватная (гидратная) оболочка
- 3 Виды взаимодействия между растворителем и растворенным веществом.
- 4 Ориентационные взаимодействия растворителя с растворенным веществом.
- 5 Индукционные взаимодействия растворителя с растворенным веществом.
- 6 Дисперсионные взаимодействия растворителя с растворенным веществом.
- 7 Водородные связи в системе "растворенное вещество - растворитель"
- 8 Донорно-акцепторные взаимодействия растворителя с растворенным веществом.

Тема 2. Классификация растворителей

1. Способы классификации растворителей
2. Классификация растворителей по физико-химическим свойствам (температуре кипения, вязкости, электропроводности)
3. Классификация растворителей по температуре кипения. Особенности определения температуры кипения для смеси растворителей.
4. Классификация растворителей по вязкости. Приборы и способы измерения вязкости
5. Классификация растворителей по числу компонентов. Смешение растворителей. Миксотропный ряд
6. Классификация растворителей по химическим классам.
 7. Токсикологические характеристики растворителей
 8. Пожароопасность растворителей, классификация по воспламеняемости

Тема 3. Получение, свойства и применение растворителей основных классов

1. Углеводородные растворители.
2. Промышленные способы получения.

3. Свойства углеводородных растворителей, применение.
4. Хлоруглеводородные растворители.
5. Промышленные способы получения
6. Хлоруглеводородные растворители, свойства, применение.
7. Нежелательные реакции хлоруглеводородных растворителей (гидролиз, окисление)
8. Фторуглеводородные растворители. Получение, свойства, применение.
9. Кислородсодержащие растворители - спирты и фенолы. Промышленные способы получения.
10. Спирты и фенолы в качестве растворителей, свойства. Применение
11. Кислородсодержащие растворители - альдегиды, кетоны. Промышленные способы получения.
12. Альдегиды и кетоны в качестве растворителей, свойства, применение
13. Кислородсодержащие растворители - карбоновые кислоты и их производные. Промышленные способы получения.
14. Карбоновые кислоты и их производные в качестве растворителей, свойства, применение
15. Экспериментальные методы определения основных физико-химических свойств растворителей
16. Суть метода определения точки кипения
17. Суть метода определения диапазона выкипания
18. Суть методов измерения вязкости

Тесты для самопроверки по курсу Химия растворителей

Задания с множественным выбором ответов

№ во-проса	Формулировка вопроса	Варианты ответов	Отметка о правильном ответе
1	Что такое сольватация?	а) взаимодействие полимера с растворителем	правильный
		б) взаимодействие молекул растворенного вещества с растворителем	
		в) взаимодействие молекул растворенного вещества с водой	
2	Энергия взаимодействия молекул в растворах выражается в	а) моль · г ⁻¹	правильный
		б) Дж · моль ⁻¹	
		в) безразмерная	
3	Бинарные растворители состоят из	а) нескольких разных растворителей	правильный
		б) двух разных растворителей	
		в) нескольких растворителей, близких по природе	
4	Какие виды взаимодействий между молекулами называют ориентационными?	а) между двумя полярными молекулами	правильный
		б) между полярной и неполярной молекулами	
		в) между неполярными молекулами	
5	Какие виды взаимодействий между молекулами называют дисперсионными?	а) между двумя полярными молекулами	правильный
		б) между полярной и неполярной молекулами	
		в) между неполярными молекулами	

№ во-проса	Формулировка вопроса	Варианты ответов	Отметка о правильном ответе
6	Какие виды взаимодействий между молекулами называют индукционными?	а) между двумя полярными молекулами	правильно
		б) между полярной и неполярной молекулами	
		в) между неполярными молекулами	
7	Водородные связи может образовывать	а) пропанол	правильный
		б) пропан	
		в) изопропилбензол	
8	Сырьем для получения углеводородных растворителей служит	а) мазут	правильный
		б) бензиновая и керосиновая фракции нефти	
		в) углерод	
9	К галогенуглеводородным растворителям относится	а) четыреххлористый углерод ₀	правильный
		б) хлорметан	
		в) бромид калия	
10	Для получения галогенуглеводородных растворителей используют	а) процессы выделения из растительного сырья	правильный
		б) химический синтез	
		в) выделение из минерального сырья	
11	К какому химическому классу относятся эфиры?	а) углеводородные растворители	правильный
		б) галогенсодержащие растворители	
		в) кислородсодержащие растворители	
12	Выберите растворитель для обеспечения специфической сольватации протонодонорного вещества?	а) амин	правильный
		б) ацетон	
		в) углеводород	
13	Диапазон выкипания имеет	а) вода	

№ во-проса	Формулировка вопроса	Варианты ответов	Отметка о правильном ответе
		б) этанол хч	
		в) нефрас	правильный
14	Вискозиметрический метод служит для	а) анализа раствора вискозы	
		б) определения плотности растворителя	
		в) определения вязкости раствора	правильный
15	К апротонным растворителям относится	а) спирт	
		б) метилэтилкетон	правильный
		в) уксусная кислота	
16	Спирты в промышленности получают	а) реакцией гидролиза соответствующих алкенов в присутствии серной кислоты	правильный
		б) выделением из природных продуктов	
		в) окислением алканов хромовой смесью	
17	Полярность растворителя характеризуется	а) значением рН	
		б) поведением в электрическом поле	
		в) дипольным моментом молекулы	правильный
18	Растворимость вещества в данном растворителе можно охарактеризовать	а) максимальной концентрацией раствора в данных условиях	правильный
		б) константой спин-спинового взаимодействия	
		в) диэлектрической проницаемостью раствора	
19	Углеводородные растворители используются для	а) растворения жиров, восков, масел	правильный

№ вопроса	Формулировка вопроса	Варианты ответов	Отметка о правильном ответе
		б) растворения полярных красителей	
		в) растворения солей и их смесей	
20	Спирты можно использовать для экстракции	а) гидрофобных веществ	
		б) полярных веществ	правильный
		в) всех веществ	

Задания на установление соответствия

№ вопроса	Формулировка вопроса	Варианты ответов	Правильный ответ
1	Укажите принадлежность растворителя к химическому классу	а) изопропанол	галогенуглеводородные
		б) хлороформ	кислородсодержащие
		в) нефрас 130/180	углеводородные
2	Определите группу в структуре растворителя, по которой можно отнести его к определенному классу	а) NH ₂	Донор и акцептор протона
		б) COOH	Донор протона
		в) Cl	Акцептор протона
3	Соотнесите растворитель и растворяемое вещество	а) ацетон	Масло
		б) вода	Ацетатцеллюлоза
		в) бензиновый растворитель	Соль
4	Соотнесите прибор/метод исследования и свойство растворителя	а) вискозиметр	плотность
		б) пикнометр	Вязкость
		в) фотоколориметрия	Оптическая плотность
5		а) поливинилхлорид	ацетон

№ во-проса	Формулировка во-проса	Варианты ответов	Правильный ответ
	Предложите раство-ритель для полимера	б) полипропилен	диметилформа-мид
		в) триацетатцеллюлоза	Бензол при вы-сокой темпера-туре
6	Соотнесите тип клас-сификации и свой-ство растворителя	а) классификация по хими-ческим классам	Диэлектриче-ская проницае-мость, вяз-кость, плот-ность
		б) классификация по фи-зико-химическим свой-ствам	Кислоты, осно-вания, амфо-терные соеди-нения
		в) классификация по кис-лотно-основным свойствам	Спирты, кис-лоты, оксосо-единения
7	Сопоставьте состав растворителя и его характеристику	а) пентанол чда (чистый для анализа)	Имеет диапа-зон выкипания в зависимости от состава
		б) смесь алифатических и ароматических углеводоро-дов	Имеет опреде-ленную точку кипения
		в) нефрас 180-230	Имеет диапа-зон выкипания 180-230 °С
8	Укажите виды рас-творителей в зависи-мости от состава	а) бинарный	Смесь бензола и воды
		б) индивидуальный	бензол
		в) несмешивающиеся рас-творители	Смесь бензило-вого спирта и воды
9	Соотнесите термин с его характеристикой	а) полярность	Дж/моль
		б) растворяющая способ-ность	г/л

№ во-проса	Формулировка во-проса	Варианты ответов	Правильный ответ
		в) энергия межмолекулярного взаимодействия	Дипольный момент, D
10	Соотнесите термин и его характеристику	а) класс опасности	ЛВЖ
		б) горючесть	ПДК _{рз}
		в) экологическая опасность	Вещество создает пленку на поверхности водоема

Задания открытого типа

1	Что означает понятие «раствор»?	Раствор – это гомогенная (однофазная) жидкая система переменного состава, состоящая не менее чем из двух независимых компонентов
2	Чем отличается истинный раствор от коллоидного?	Истинный раствор представляет собой гомогенную систему и характеризуется отсутствием поверхностей раздела между отдельными частями раствора, одинаковым составом и свойствами по всему объему раствора. В коллоидных растворах (дисперсиях, эмульсиях) содержатся достаточно большие агрегаты, состоящие из большого числа молекул растворяемого вещества.
3	Чем процесс растворения и растворы полимеров отличаются от растворов низкомолекулярных соединений?	Образование растворов полимеров проходит через стадию их набухания, а полученные растворы обладают неньютоновским характером и высокой вязкостью, которая зависит от напряжения сдвига.
4	Что называют сольватацией?	Взаимодействие молекул растворителя и растворенного вещества называют сольватацией (если растворитель вода – гидратацией).

5	Поясните термин «первичная сольватная оболочка»	Молекулы растворителя, находящиеся в непосредственном взаимодействии с ионом или молекулой растворенного вещества.
6	На какие две группы делят силы межмолекулярного взаимодействия связывают молекулы растворителя и растворенного вещества	Специфическое и неспецифическое взаимодействие
7	Чем обусловлены ориентационные силы межмолекулярного взаимодействия?	Ориентационные силы обусловлены прямым электростатическим взаимодействием молекул, обладающих постоянным дипольным моментом вследствие несимметричного распределения зарядов на атомах.
8	Как называют вид взаимодействия, когда неполярные участки молекул избегают контакта с водой, но более активно взаимодействуют с гидрофобными группами соседних молекул, образуя комплексы (ассоциируют в водном растворителе).	Такое взаимодействие называют гидрофобным
9	По каким физико-химическим свойствам классифицируют растворители	По температуре кипения, электропроводности
10	Приведите пример протонодонорных растворителей	Спирты, амины, кислоты
11	Приведите пример апротонных растворителей	Кетоны (ацетон), углеводородные растворители, галогенсодержащие
12	Дайте определение ПДКр.з	ПДКр.з – предельно допустимая концентрация, которая при ежедневной работе в пределах 8 ч в течение всего трудового стажа не вызывает у работающих заболеваний или отклонений в состоянии здоровья.
13	Сколько существует классов опасности растворителей?	Существует 4 класса опасности

14	На какие две группы разделяют растворители по способности растворителей к самостоятельному возгоранию?	По способности растворителей к самостоятельному возгоранию их разделяют на горючие и негорючие.
15	Как в промышленности получают бензиновые и керосиновые растворители?	Из продуктов перегонки нефти
16	Чир считают примесями в углеводородных растворителях?	Примесями в углеводородных растворителях являются ненасыщенные углеводороды, серо- и кислородсодержащие соединения, водорастворимые кислоты и щелочи, механические примеси, вода
17	Что выражает количество миллиграммов едкого калия, необходимого для нейтрализации 100 мл углеводородного растворителя.	Общую кислотность растворителя.
18	Какую фракцию нефти представляют собой петролейный эфир, уайт-спирит и бензиновые растворители марки нефрас?	Бензиновую фракцию
19	Назовите ароматические углеводородные растворители	Бензол, толуол, ксилолы
20	Вещества какой природы и полярности растворяют в углеводородных растворителях?	Углеводороды относятся к слабополярным соединениям, поэтому хорошо растворяют гидрофобные вещества, жиры, масла.
21	Как отличаются по полярности четыреххлористый углерод и трихлорметан?	Четыреххлористый углерод неполярен, трихлорметан имеет дипольный момент
22	Какие нежелательные процессы происходят с галогенуглеводородными растворителями при взаимодействии с водой? с кислородом на свету?	Гидролиз (с выделением соляной кислоты), окисление (с образованием фосгена)
23	Почему в качестве растворителей в настоящее время не применяют фреоны, несмотря на их хорошие растворяющие способности?	Из-за разрушения озонового слоя при их попадании в атмосферу и химической трансформации

24	Приведите примеры кислородсодержащих растворителей	Спирты, ацетон, уксусная кислота
25	По какой причине фенолам следует предпочесть другие эффективные растворители?	Виду высокой токсичности фенолов
26	Что означает отнесение диэтилового эфира к легковоспламеняющимся жидкостям?	Способен воспламениться при температуре ниже 61 оС
27	Чем отличается характеристика «точка кипения растворителя» и «диапазон выкипания»	Первая характеризует температуру кипения химически чистого растворителя, диапазон выкипания характерен для растворителей, представляющих собой смеси
28	Для определения какой характеристики растворителя используется капиллярный вискозиметр?	Для определения вязкости по скорости истечения жидкости
29	В какие единицах измерения записывается растворяющая способность жидкости относительно данного вещества (могут быть варианты)?	г/100 мл растворителя, масс.%
30	Какими технологическими приемами можно изменить растворяющую способность данной жидкости относительно конкретного вещества?	Изменение (повышение) температуры, скорости перемешивания

Библиографический список

1. *Райхардт, К.* Растворители в органической химии / К. Райхардт. – Л.: Химия, 1973.
2. *Федорова, А. Ф.* Технология химической чистки / А. Ф. Федорова. – М.: ТАНГРАМ, 2005.
3. *Стекольников, М. Н.* Углеводородные растворители: Свойства, производство, применение: справочное изд. / М. Н. Стекольников. – М.: Химия, 1986.
4. *Вредные вещества в промышленности.* Справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. / под ред. Н. В. Лазарева. – Л.: Химия, 1976.
5. *Справочник химика Т. VI.* Сырье и продукты промышленности органических веществ / под ред. Б. П. Никольского. - изд. 2-е, пер. и доп. – Л.: Химия, 1967.
6. *Крестов, А. Г.* Физико-химические свойства бинарных растворителей: справочник / А. Г. Крестов, В. Н. Афанасьев, Л. С. Ефремова. – Л.: Химия, 1988.
7. *Мищенко, К. П.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий. – Л.: Химия, 1976.
8. *Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз /* отв. ред. А. Ю. Цивадзе. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
9. *Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы /* под ред. А. М. Кутепова. – М.: Наука, 1997.
10. *Петров, А. А.* Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Л.: Химия, 2002.
11. *Райхардт, К.* Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт. – М.: Мир, 1991.
12. *Фиалков, Ю. Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю. Я. Фиалков. – Л.: Химия, 1990.
13. *Бургер, К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / К. Бургер. – М.: Мир, 1984.
14. *Современные проблемы химии растворов /* Г. А. Крестов и др. – М.: Наука, 1986.
15. *Карапетьянц, М. Х.* Введение в теорию химических процессов / М. Х. Карапетьянц. – М.: Высшая школа, 1975.
16. *Кирилин, В. А.* Термодинамика растворов / В. А. Кирилин. – М.: Энергия, 1980.
17. *Коган, В. Б.* Справочник по растворимости / В. Б. Коган. – М.: Л. Изд-во Академия наук, 1961.
18. *Green Chemistry: Theory and Practice /* Р. Т. Anastas, J. С. Warner. – Oxford University Press, New York. – 1998.

19. *Асланов, Л. А.* Ионные жидкости в ряду растворителей / Л. А. Асланов, М. А. Захаров, Н. Л. Абрамычева. – М.: МГУ, 2005.
20. *Taft, R. W.* The solvatochromic comparison method. 2. The α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities / R. W. Taft, M. J. Kamlet // Journal of the American chemical society, 1976. – Т. 98, № 10. – С. 2886-2894.
21. *Kamlet, M. J.* The solvatochromic comparison method. I. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities / M. J. Kamlet, R. W. Taft // Journal of the American chemical society, 1976. – Т. 98, № 2. – С. 377-383.
22. *Kamlet, M. J.* The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities / M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft // Journal of the American chemical society, 1977. – Т. 99, № 18. – С. 6027-6038.
23. *Киприанов, А. И.* Влияние растворителя на цвет красителей (сольватохромия) / А. И. Киприанов // Успехи химии, 1960. – Т. 29, № 11. – С. 1336-1352.
24. *Кукушкин, Ю.Н.* Диметилсульфоксид — важнейший апротонный растворитель. Соросовский образовательный журнал. № 9, 1997.
25. *Наберухин Ю.Н.* Загадки воды. Соросовский образовательный журнал. № 5, 1996.
26. *Шапошник В.А.* Чистая вода. Соросовский образовательный журнал. № 9, 1998.

Содержание

Введение	
Варианты контрольных работ.....	
Сведения об основных физико-химических свойствах растворителей	
Экспериментальные методы определения основных физико-химических свойств растворителей	
1. Определение точки кипения.....	
2. Определение плотности растворителя.....	
3. Определение вязкости растворителей.....	
4. Определение давления насыщенного пара и энтальпии испарения.	
5. Определение растворимости веществ.....	
5.1. Гравиметрическое определение растворимости.....	
5.2. Электрохимический метод.....	
5.3. Фотоэлектрокалометрический метод.....	
6. Экспериментальная характеристика полярности растворителей..	
6.1. Шкала Димрота-Рейхардта ET(30).....	
6.2. Шкала Камлета-Тафта.....	
Вопросы по курсу Химия растворителей.....	
Тесты для самопроверки	
Лабораторная работа № 1. Определение температуры кипения (ТКИП).....	
Лабораторная работа № 2. Определение относительной плотности (d_4^{20})...	
Лабораторная работа № 3. Измерение давления пара.....	
Лабораторная работа № 4. Синтез циклогексанола.....	
Лабораторная работа № 5. Синтез ацетона.....	
Лабораторная работа № 6. Синтез хлороформа.....	
Лабораторная работа № 7. Синтез диоксана.....	
Лабораторная работа № 8. Синтез бензилового спирта.....	
Лабораторная работа № 9. Синтез <i>втор.</i> бутилового спирта.....	
Лабораторная работа № 10. Синтез дибутилового эфира.....	
Лабораторная работа № 11. Синтез хлорида 1-алкил-3-метилпиридиния....	
Лабораторная работа № 12. Очистка растворителей.....	
Лабораторная работа № 13. Контроль качества растворителей.....	
Лабораторная работа № 14. Основные химические свойства растворителей..	
Лабораторная работа № 15. Определение вещества по его растворимости..	
Лабораторная работа № 16. Определение растворимости полярного вещества...	
Лабораторная работа № 17. Одно- и многокомпонентные растворители....	
Лабораторная работа № 18. Растворимость синтетических карбоцепных полимеров.....	
Лабораторная работа № 19. Растворимость целлюлозы и ее производных..	

Лабораторная работа № 20. Химическая чистка изделий с помощью растворителей.....

Библиографический список.....