

Е. А. АЛЯМКИНА

ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ М. Е. ЕВСЕВЬЕВА»

Е. А. АЛЯМКИНА

ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

САРАНСК 2010

УДК 66 (075.8)
ББК 35 я 73
А 605

Рецензенты:

кафедра органической химии Мордовского государственного университета имени Н. П. Огарева(зав. кафедрой д-р хим. наук, проф. В. А. Васин);

О. С. Шубина, д-р биол. наук, проф., зав. кафедрой анатомии, физиологии и валеологии Мордовского государственного педагогического института имени М. Е. Евсевьева;

С. С. Вакаева, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии Мордовского государственного университета имени Н. П. Огарева

Печатается по решению научно-методического совета Мордовского государственного педагогического института имени М. Е. Евсевьева

Алямкина, Е. А. Прикладная химия : учеб. пособие /
А 605 Е. А. Алямкина ; Мордов. гос. пед. ин-т. – Саранск, 2010. – 103 с.

Учебное пособие, составлено в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования. Первый раздел пособия посвящен технике проведения лабораторных работ. Во второй - включены лабораторные работы, содержащие следующие элементы: материалы и оборудование, реактивы, методика выполнения работы, вычисление результатов анализа, оформление отчета по работе. Лабораторные работы, приведенные в учебном пособии, технологического характера: производство некоторых видов минеральных удобрений, моющих средств, пигментов и др. Во введении к каждому тематическому разделу и работе рассмотрены теоретические аспекты, разъясняющие химические процессы, на которых основана работа и соответствующие производства.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 050102.65 Биология с дополнительной специальностью 050101.65 Химия, а также учителей и учащихся профильных химико-биологических классов общеобразовательных школ.

УДК 66 (075.8)
ББК 35 я 73

© ГОУ ВПО «Мордовский
государственный педагогический
институт имени М. Е. Евсевьева», 2010
© Алямкина Е. А., 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прикладная химия изучает практические результаты использования химических законов, принципов, методов, технологических приемов, а также химических продуктов в различных отраслях экономики и социально-бытовой сферы. В связи с этим целью настоящего курса является изучение студентами главных направлений химизации производства, сельского хозяйства и сферы быта.

Изучение дисциплины «Прикладная химия» осуществляется с использованием различных видов учебной работы со студентами: лекций, семинаров, лабораторных работ, контрольных работ и индивидуальных занятий.

Выполняя эксперименты в процессе изучения прикладной химии, студенты приобретают навыки работы с основными приборами и оборудованием, системами регулирования и контроля процессов, которые используются в производственных химических лабораториях.

Поскольку по данной дисциплине практически отсутствует учебная литература, назрела необходимость в создании данного издания.

Учебное пособие составлено в полном соответствии с программой дисциплины «Прикладная химия» и предназначено для студентов специальности 050102.65 Биологии с дополнительной специальностью 050101.65 Химия. Оно знакомит их на лабораторных установках с химическими процессами, происходящими в химической промышленности.

Первый раздел пособия посвящен технике проведения лабораторных работ. Во второй – включены лабораторные работы, содержащие следующие элементы: материалы и оборудование, реактивы, методика выполнения работы, вычисление результатов анализа (если необходимо), оформление отчета по работе.

В связи с ограниченностью часов, отводимых на лекционные занятия, во введении к каждому тематическому разделу и работе рассмотрены теоретические аспекты, разъясняющие химические процессы, на которых основана работа и соответствующие производства, что способствует более эффективной подготовке студентов к ней.

В учебное пособие включены работы, которые просты по аппаратурному оформлению и по методике их выполнения, поэтому могут быть рекомендованы учителям химии для проведения в школьной лаборатории на уроках по соответствующим темам или на внеклассных занятиях по химии, либо в рамках элективных курсов (например, «Химия в сельском хозяйстве», «Химия в быту» и т. п.).

1 ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторные работы проводятся в специально оборудованных лабораториях с применением необходимых средств обучения (лабораторного оборудования, образцов, нормативных и технических документов и т. п.). При их выполнении проводятся: подготовка оборудования и приборов к работе, изучение методики работы, воспроизведение изучаемого явления, измерение величин, определение соответствующих характеристик и показателей, обработка данных и их анализ, обобщение результатов.

1.1 ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ

Посуда общего назначения

Пробирки – цилиндрические сосуды разных размеров со скругленным дном. Различают простые, градуированные, остродонные пробирки (рис. 1.1). Последние часто применяют для проведения капельных реакций в полумикроанализе. Для размещения пробирок используют штативы.

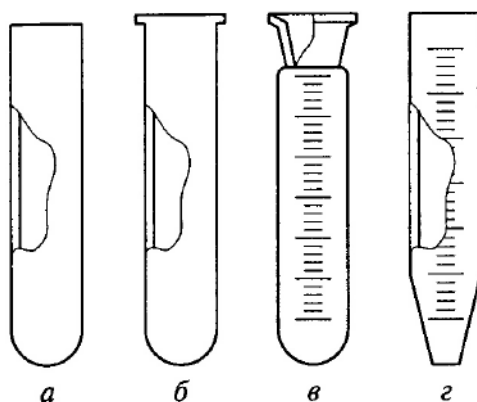


Рис. 1.1 Пробирки

a – лабораторная обыкновенная; *б* – с загнутыми краями;
в – мерная со шлифом; *г* – коническая с делениями

Воронки служат для переливания жидкостей, пересыпания твердых веществ, для фильтрования. Воронки для фильтрования всегда изготовляют с углом 60° и срезанным длинным концом. Химические воронки выпускают разных форм, типов и размеров (рис. 1.2).

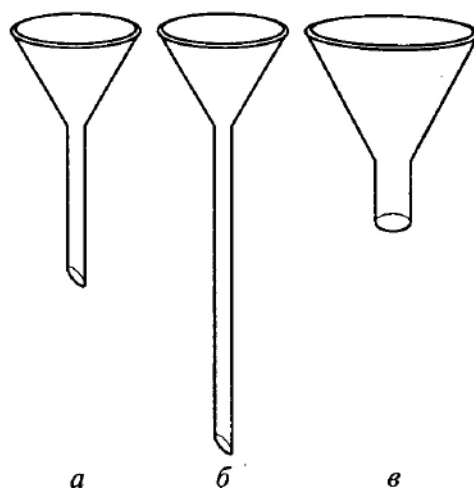


Рис. 1.2 Воронки:
a – коническая обыкновенная; *б* – с удлиненным отростком;
в – для твердых веществ

Делительные воронки (рис. 1.3, *a*, *б*) применяют для разделения несмешивающихся жидкостей. Капельные воронки (рис. 1.3, *в*) отличаются от делительных тем, что они, как правило, имеют меньший объем и более длинный конец. Их применяют при работах, когда вещество добавляют в реактор небольшими порциями. Перед работой с делительной или капельной воронкой шлиф стеклянного крана необходимо смазать глицерином или вазелином.

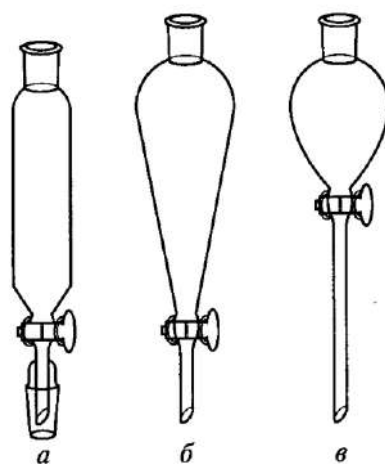


Рис. 1.3 Воронки:
a, *б* – делительные; *в* – капельная

Колбы (рис. 1.4) применяют при проведении многих экспериментов по синтезу и анализу. Они бывают круглодонными (*a*), плоскодонными (*б*), грушевидными (*в*) и коническими (*д*). Плоскодонные и конические колбы чаще используют в качестве приемников при перегонке жидкости, для хранения растворов. Ими нельзя пользоваться при нагревании жидких веществ до высоких температур и при вакуум-перегонке. Для этого используют круглодонные колбы (широкогорлые или узкогорлые).

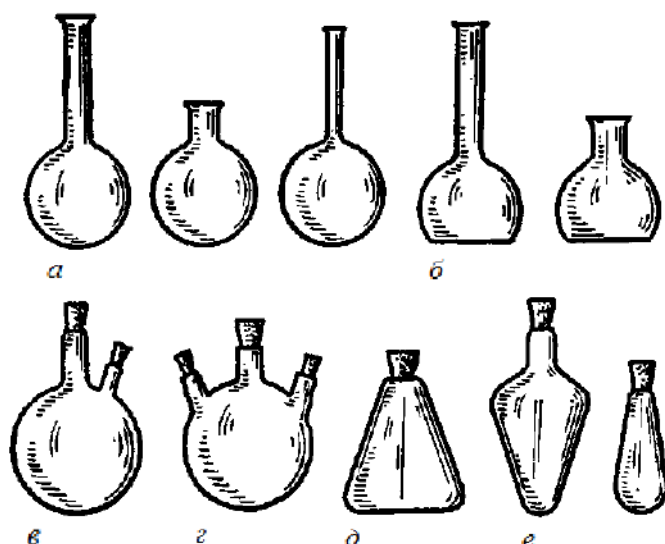


Рис. 1.4 Колбы:

a – круглодонная; *б* – плоскодонная; *в* – двугорлая; *г* – трехгорлая;
д – коническая; *е* – грушевидная

Конические колбы (Эрленмейера) широко используют в аналитической практике при объемном анализе (рис. 1.5, *a*). Для фильтрования под вакуумом используют толстостенные конические колбы с отводом (колбы Бунзена, рис. 1.5, *б*), к которому присоединяют водоструйный насос для создания разряжения. В горлышко колбы помещают специальную воронку с отверстиями (воронка Бюхнера) со вставленным в нее фильтром (рис. 1.6).

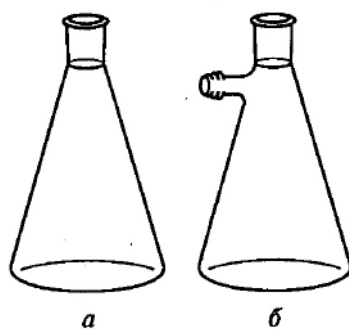


Рис. 1.5 Коническая колба Эрленмейера (*a*), колба Бунзена (*б*)

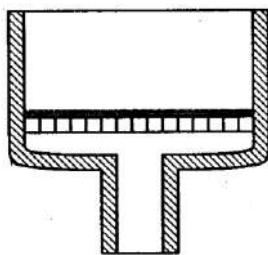


Рис. 1.6 Воронка Бюхнера

Стаканы различной емкости (от 50 до 1000 мл) обычно изготавливаются из термостойкого стекла (рис. 1.7). Их применяют, как правило, для вспомогательных работ (чаще с водными растворами, реже с органическими растворителями).

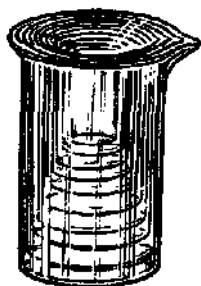


Рис. 1.7 Набор химических стаканов

Холодильники служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении органической жидкости или воды. Самый простой холодильник (холодильник Либиха) состоит из длинной полый трубки и муфты («рубашки»), прочно соединенной с трубкой. Муфта имеет два отростка, на которые надевают резиновые трубки. Одну из них присоединяют к водопроводному крану, а другую отводят в раковину или сливную воронку. Воду подают в тот отросток, который находится ближе к концу холодильника (через который выходит конденсат). Холодильники бывают нисходящими и обратными. В качестве обратных используют шариковые и змеевиковые холодильники, охлаждающая способность которых значительно выше, чем холодильника Либиха (рис. 1.8).

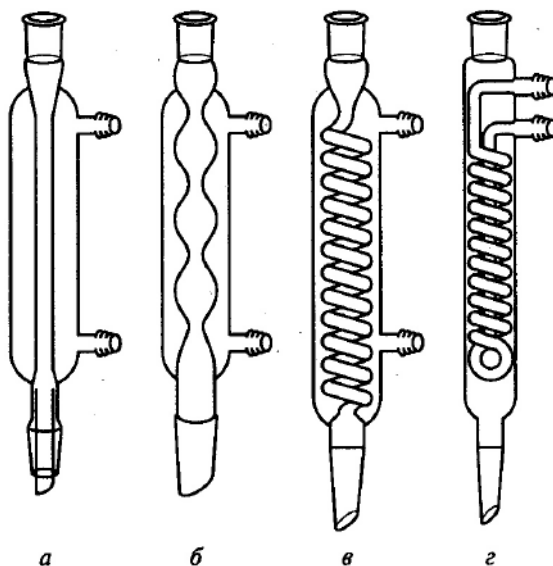


Рис. 1.8 Холодильники:

- а* – Либиха; *б* – обратный шариковый;
- в* – обратный с охлаждаемой спиралью (змеевиковый);
- г* – обратный с охлаждающей спиралью (Димрота);
- д* – обратный с двойным охлаждением (рубашкой и охлаждающей спиралью)

Посуда специального назначения

Эксикаторы – емкости из толстостенного стекла, предназначенные для высушивания твердых веществ. Применяют обычные и вакуум-эксикаторы (рис. 1.9). В последних имеется тубус, в который на резиновой пробке вставляют трубку с краном. Эту трубку через манометр и предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом и создают в эксикаторе вакуум. Вещество, которое подвергают сушке, на часовом стекле или чашке Петри ставят на фарфоровую подставку, лежащую на выступающих внутренних бортах средней части эксикатора. В качестве осушающего агента применяют безводный хлорид кальция, сульфат магния, сульфат натрия, натронную известь, гидроксид натрия, оксид фосфора (V) и другие вещества.

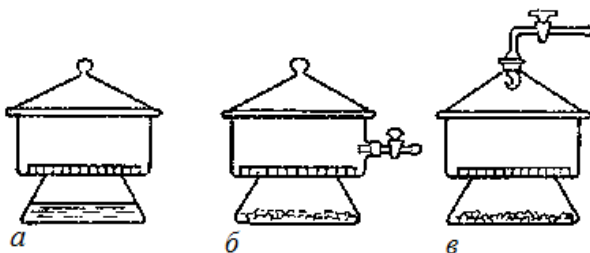


Рис. 1.9 Эксикаторы:

a – обычный; *б, в* – вакуум-эксикаторы

Промывалки (рис. 1.10) и *склянки Тищенко* используют для очистки и осушки газов.

Капельницы (рис. 1.11) – сосуды для жидкостей, расходуемых по каплям. В них чаще всего хранят растворы индикаторов и органических реагентов.

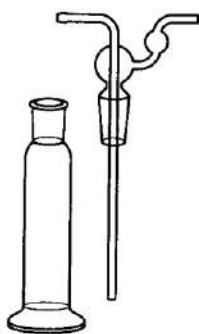


Рис. 1.10 Промывалка

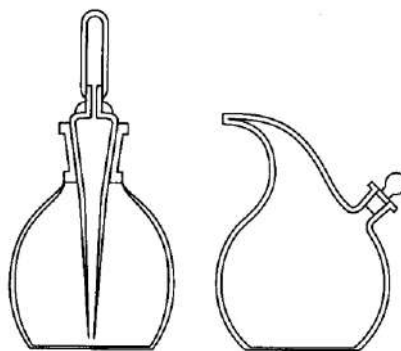


Рис. 1.11 Капельницы

Кристаллизаторы служат для охлаждения насыщенных растворов. В этом случае кристаллизатор помещают на лед, снег или в охлаждающую смесь.

Мерные цилиндры и мензурки – приборы, предназначенные для отмеривания жидкостей объемом от 1 до 2000 мл (рис. 1.12).

Бюретки (рис. 1.13) служат для отмеривания точных объемов жидкости (обычно при титровании). С их помощью можно отмерить объем с точностью до 0,03–0,05 мл; микробюретки позволяют отмерить объем еще точнее – до 0,005 мл. Бюретки применяют для титрования. Объемные бюретки –

стеклянные трубки с краном или вытянутым нижним концом. На наружной стенке бюретки по всей длине нанесены деления с ценой 0,1 мл. Бюретку устанавливают на лабораторных штативах (рис. 1.14) в лапках или специальных держателях.

После работы бюретку промывают водой и помещают в штатив, перевернув открытым концом вниз. У бюреток с краном нужно вынуть кран, обернуть фильтровальной бумагой и снова вставить в бюретку.

Бюретки заполняют жидкостью через воронку, затем заполняют часть бюретки ниже крана или зажима, чтобы удалить пузыри воздуха. Уровень жидкости в бюретке устанавливают по ее нижнему мениску.

Если требуется получить очень точные результаты, в бюретку помещают стеклянный поплавок, увеличивающий точность отсчета уровня жидкости.

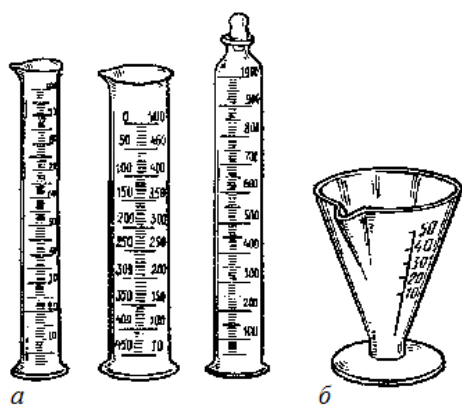


Рис. 1.12 Мерные цилиндры (а) и мензурка (б)

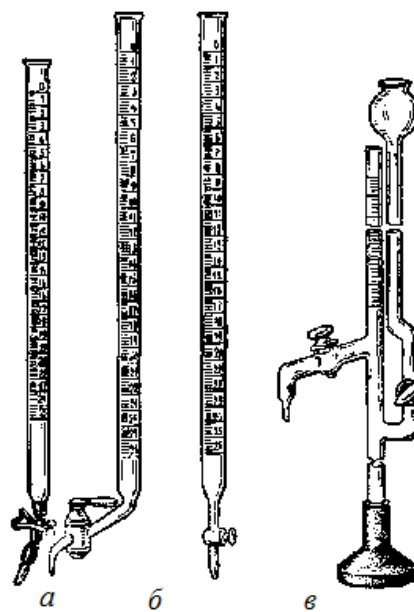


Рис. 1.13 Бюретки:
а – с зажимом Мора; б – с краном;
в – микробюретка

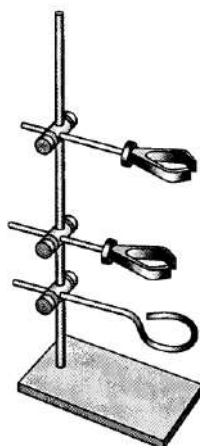


Рис. 1.14 Штатив

Мерные колбы – необходимая для аналитических работ посуда. Это стеклянные плоскодонные колбы разной емкости с притертыми стеклянными или тщательно подобранными резиновыми или полиэтиленовыми пробками. Мерные колбы изготавливают узкогорлыми и широкогорлыми. На горле колбы имеется кольцевая метка, до которой необходимо довести уровень раствора, чтобы получить требуемый объем, указанный непосредственно на колбе в миллилитрах.

Мерные колбы используют для приготовления растворов точной концентрации. Для приготовления раствора сначала в колбу количественно переносят растворяемое вещество, затем наполняют ее водой до половины, осторожно перемешивают до полного растворения и доводят водой до метки. Последние капли растворителя добавляют осторожно, из пипетки. Нагревание мерных колб недопустимо. Раствор в колбе нужно осторожно перемешать многократным переворачиванием, предварительно убедившись в том, что колба плотно закрыта пробкой.

Пипетки для жидкостей (пипетки Мора) – стеклянные трубки определенного объема – от 1 до 100 мл. В градуированных пипетках нанесены деления с ценой 0,1 мл (рис. 1.15). Применяют пипетки в химии для точного отбора проб. Для заполнения пипетки следует применять резиновую «грушу». Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2–3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки, придерживая пипетку большим и средним пальцами. Объем пипетки равен объему пробы до метки по нижнему мениску. Специальными пипетками отбирают вредные, ядовитые жидкости. Обычными пипетками можно отмерять жидкости, плотность которых немного отличается от плотности воды.

Пипетки должны быть всегда чисто вымыты, хранить их надо в специальных штативах. После работы пипетку несколько раз ополаскивают дистиллированной водой.

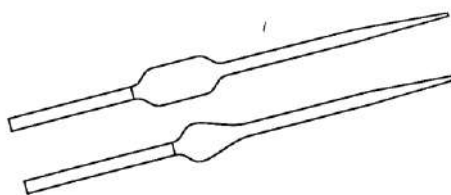


Рис. 1.15 Пипетки Мора

Фарфоровая посуда

Фарфоровая посуда по сравнению со стеклянной более прочная и термостойкая. В ней можно выпаривать растворы досуха и сжигать вещества при $t < 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Корундизовые изделия (с корундовым черепком) предназначены для лабораторных плавок металлов (до $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Устойчивость фарфора к кислотам и

щелочным средам также выше, чем у стекла. Однако в фарфоровой посуде нельзя проводить сплавление со щелочами и работать с плавиковой кислотой.

В лабораторной практике используют: фарфоровые стаканы (тех же видов и емкостей, что и стеклянные); тигли (рис. 1.16, *а*); выпаривательные чашки (рис. 1.16, *б*); ступки (рис. 1.16, *в*) для измельчения твердых веществ.

Тигли для прокаливания выпускают разных размеров по высоте и диаметру. Их применяют для прокаливания, сжигания неорганических и органических веществ.

Если приходится работать с большим количеством тиглей, то их нумеруют специальной краской.

Воронки Бюхнера имеют в основании перегородку с отверстиями. Их применяют совместно с колбой Бунзена для фильтрования под вакуумом.

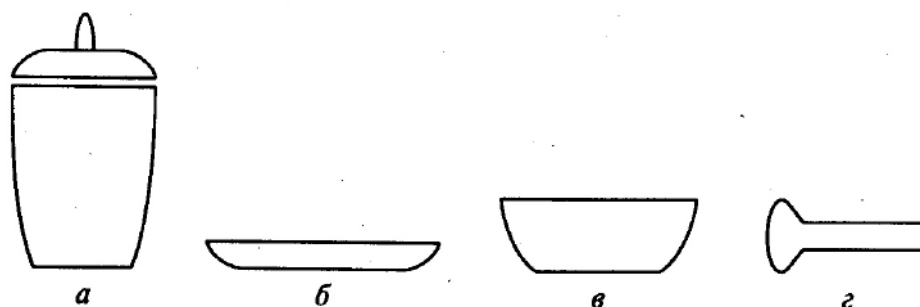


Рис. 1.16 Посуда из фарфора:

а – тигель с крышкой; *б* – выпаривательная чашка; *в* – ступка; *г* – пестик

Лабораторное оборудование

Термометры. Чаще всего применяют ртутные термометры, конструкции которых очень разнообразны. Наиболее распространены обычные ртутные термометры (химические) и технические (с длинной прямой или изогнутой ножкой). Используют также и палочковые термометры - толстостенные капилляры, на которые с наружной стороны нанесена градуировка в виде покрашенных в черный (или красный) цвет штрихов. Химические термометры обычного типа позволяют измерять температуру в пределах от -30 до $+360^{\circ}\text{C}$. Наиболее распространены термометры со шкалой 100, 150, 200, 250, 300 и 360°C . Иногда пользуются специальными (газонаполненными) термометрами со шкалой до 550 и даже до 750°C .

Устройства для перемешивания. Если перемешивание осуществляется в открытых сосудах, то обычно используют стеклянные мешалки различной конструкции.

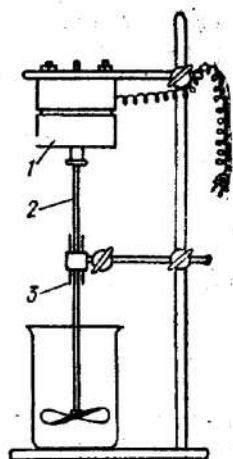


Рис. 1.17 Мешалка с мотором:

1 – электромотор; 2 – вал мешалки;
3 – отрезок фторопластовой трубки, закрепленной в лапке

Стержень мешалки крепят встык с валом мотора с помощью резиновой трубки (рис. 1.17). Для придания мешалке строго вертикального направления стержень пропускают через отрезок стеклянной трубки или через отверстие фторопластовой трубки, закрепленной с помощью лапки на штативе. Для размешивания реакционной смеси, которую необходимо изолировать от внешней среды, или предотвращения утечки летучих веществ применяют специальные затворы. Одним из них может быть отрезок резинового шланга. Полная герметичность достигается с помощью ртутного или глицеринового затвора. Скорость перемешивания регулируют с помощью лабораторного автотрансформатора.

Резиновые трубки служат для соединения отдельных частей в приборах и для подвода воды и газа. Иногда применяют трубки из полиэтилена, которые устойчивы к действию большинства органических веществ и агрессивных сред.

Водоструйные вакуум-насосы (рис. 1.18) – приборы, предназначенные для создания в системе вакуума с помощью водяной струи. Насос крепят к водопроводному крану.

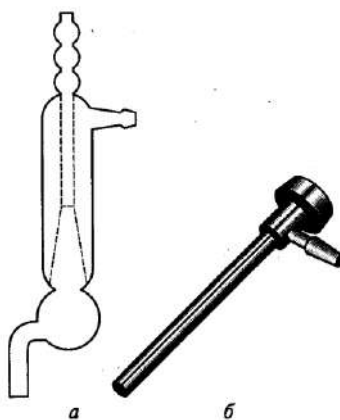


Рис.1.18 Водоструйные вакуум-насосы:
а – стеклянный, б – металлический

Нагревательные приборы

Электрические плитки. В лаборатории можно пользоваться только плитками с закрытой электрической спиралью.

Бани для нагревания обеспечивают равномерное и безопасное нагревание, предохраняя в то же время реакционную смесь от перегревания и препятствуя возникновению пожара (в случае поломки стеклянной посуды, содержащей горючее вещество). Нагрев осуществляется на электроплитке с закрытой электрической спиралью. Бани бывают водяные, песчаные, воздушные и масляные. Выбор бань определяется свойствами нагреваемого вещества или реакционной смеси, а также температурой, необходимой для их нагревания. Максимальные температуры, которых можно достичь при нагревании: на водяной бане – до 100 °С, на масляной – до 150 °С, на воздушной – до 250 °С, на песчаной – до 400 °С.

Мытье и сушка посуды

Любая используемая в работе химическая посуда должна быть идеально чистой. В противном случае нельзя гарантировать достоверность результатов анализов, а также чистоту синтезируемых химических веществ.

Мытье водой возможно в тех случаях, если загрязнения растворяются в воде. Для этого лучше использовать теплую воду.

Если на стенках посуды налет осадков, нерастворимых веществ, то применяют специальные щетки или ерши, которые смачивают водой перед использованием. Вымытую посуду споласкивают дистиллированной водой.

Для мытья химической посуды можно применять синтетические моющие средства. Нельзя использовать для очистки посуды песок, так как он царапает стекло, уменьшает механическую прочность посуды.

Мытье паром необходимо, когда загрязнения не отмываются водой; например, загрязнения жировыми веществами.

Мытье органическими растворителями применяют для очистки посуды от смолистых и других органических веществ, которые не растворяются в воде. Для этого используют диэтиловый эфир, ацетон, спирты, бензин, скипидар, тетрахлорметан. Очень хорошие результаты дает изопропиловый спирт.

Большинство органических растворителей огнеопасны, поэтому работать с ними нужно вдали от источников тепла. Загрязненные органические растворители собирают в отдельные сборники и периодически утилизируют.

Мытье хромовой смесью очень часто применяется в лабораториях для очистки химической посуды как от органических, так и от неорганических загрязнителей.

Для приготовления хромовой смеси в концентрированную серную кислоту добавляют около 5 % (от массы серной кислоты) измельченного кристаллического бихромата калия и осторожно нагревают в фарфоровой

чашке на водяной бане до растворения. Затем переливают эту смесь в бутылку с притертой пробкой и хранят в вытяжном шкафу.

Для приготовления хромовой смеси можно применять бихромат натрия, который растворяют в воде, а затем в раствор осторожно добавляют концентрированную серную кислоту.

Смесь готовят по следующей рецептуре:

вода, мл.....	100
дихромат натрия, г	6
серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл), мл	100

При мытье хромовой смесью ее осторожно наливают в химическую посуду по внутренним стенкам. После этого хромовую смесь выливают обратно в сосуд, в котором она хранится. Через несколько минут посуду промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Сильно загрязненную посуду моют хромовой смесью несколько раз.

Для того чтобы отмыть загрязнения на горлышках колб, последние опускают в стакан с хромовой смесью и оставляют в таком положении на некоторое время.

Для мытья пипеток хромовую смесь отбирают резиновой грушей. Набрав полную пипетку и выдержав 1–2 мин, дают смеси стечь. Повторив эту операцию несколько раз, пипетку моют водой.

Вымытая посуда должна быть в ряде случаев высушена. Сухая посуда необходима, когда работа требует отсутствия влаги.

Сушка может быть: а) холодной; б) горячей (при нагревании). Если работу проводят с растворами веществ, то сушка нецелесообразна.

Методы холодной сушки:

1) сушка на колышках. В большинстве лабораторий имеется специальная доска с колышками, на которые надевают посуду и оставляют в таком положении до полного высыхания (рис. 1.19);

2) сушка воздухом. Вымытую посуду можно высушить потоком воздуха. Для этого необходимо иметь подводку сжатого воздуха;

3) сушка спиртом и эфиром. Обтерев сосуд снаружи салфеткой, ополаскивают чистым этанолом, а затем чистым диэтиловым эфиром. Эфир удаляют продуванием холодным воздухом. Остатки спирта и эфира сливают отдельно, затем регенерируют;

4) сушка в эксикаторе. Когда вымытую посуду защищают от веществ, содержащихся в воздухе, ее помещают в эксикатор, заполненный твердым адсорбентом, хорошо поглощающим пары воды.

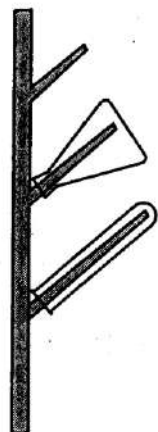


Рис. 1.19 Доска для сушки химической посуды

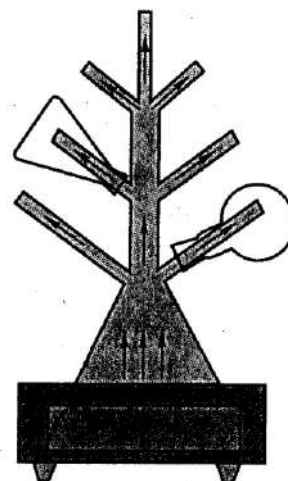


Рис. 1.20 Устройство для сушки лабораторной посуды в потоке теплого воздуха

Методы горячей сушки:

1) сушка потоком горячего воздуха (рис. 1.20). Для ускорения сушки посуду продувают горячим воздухом осторожно, все время поворачивая посуду;

2) сушка в сушильном шкафу. Быстро и эффективно высушить посуду можно в сушильном шкафу. На полку сушильного шкафа кладут лист фильтровальной бумаги. Посуду при высушивании в сушильном шкафу необходимо ставить горлом вверх. Высушенную посуду охлаждают.

При мытье и сушке посуды необходимо выполнять следующие правила:

- 1) посуда должна быть чисто вымыта и промыта дистиллированной водой;
- 2) при сушке посуды следят, чтобы она не испачкалась;
- 3) при мытье посуды органическими растворителями необходимо соблюдать меры противопожарной безопасности;
- 4) концентрированные растворы кислот и щелочей, хромовую смесь и т. п. нельзя сливать в раковину;
- 5) способ мытья химической посуды зависит от загрязнений;
- 6) дурно пахнущие загрязнения отмывают в вытяжном шкафу.

1.2 ОСНОВНЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЕРАЦИИ

Фильтрование – процесс отделения твердых компонентов смеси, находящихся в осадке, от маточного раствора (жидких компонентов) с помощью пористой перегородки – фильтра. В качестве фильтра обычно используют фильтровальную бумагу разной пористости, а также разнообразные ткани, пористое стекло, асбест, обычную и стеклянную вату и т. д.

Фильтрующие материалы не должны взаимодействовать ни с маточным раствором, ни с отделяемым осадком. Существуют два способа фильтрации: при обычном давлении и под уменьшенным давлением.

Наиболее простой способ фильтрации – фильтрация при обычном давлении. Используемые при этом бумажные фильтры могут быть простыми и складчатыми. Для изготовления простого фильтра квадратный кусок фильтровальной бумаги складывают вчетверо и обрезают по окружности так, чтобы при расправлении готовый фильтр имел вид конуса. Изготавливая складчатый фильтр, вначале поступают таким же образом, но затем образовавшиеся четвертушки бумаги разгибают и делают на фильтре сложенные вдвое сгибы («гармошку») (рис. 1.21).

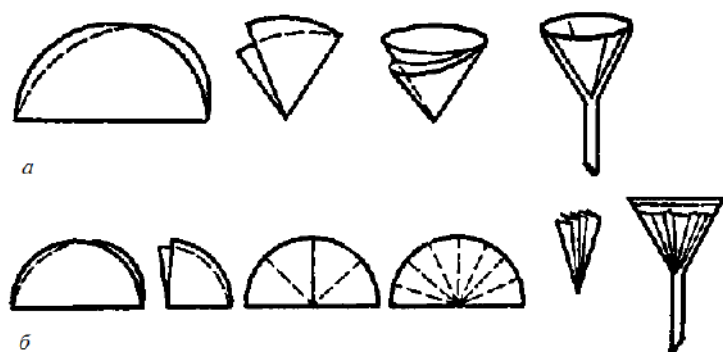


Рис. 1.21 Последовательные стадии изготовления фильтра:
а – простого, *б* – складчатого

Прибор для фильтрации холодных растворов показан на рис. 1.22.

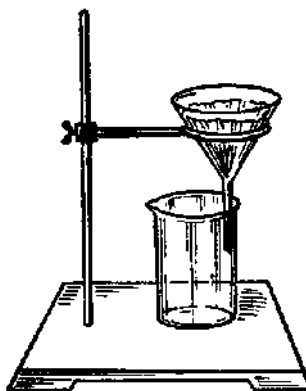


Рис. 1.22 Установка для фильтрации холодных растворов через
стеклянную воронку

Для фильтрации горячих растворов применяют специальную воронку, обогреваемую электрической спиралью или водяным паром.

Для ускорения процесса фильтрации применяют фильтрацию под уменьшенным давлением. Для этого служат фарфоровая воронка Бюхнера и толстостенная колба Бунзена, соединенная через предохранительную склянку с водоструйным насосом (рис. 1.23).

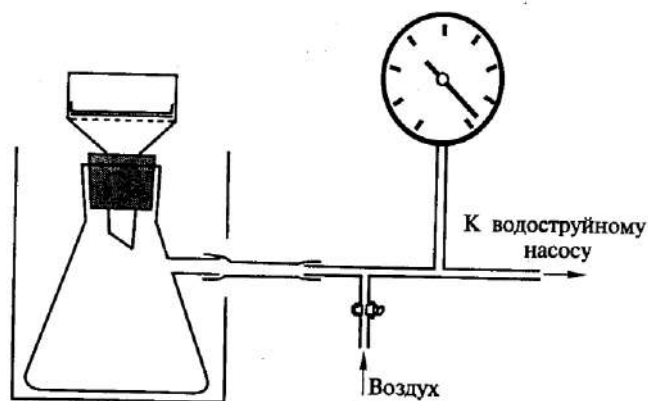


Рис. 1.23 Прибор для вакуумного фильтрования

Смочив фильтровальную бумагу на воронке водой, проверяют, хорошо ли подобран фильтр. Порции суспензии добавляют в воронку периодически. По окончании фильтрования насос отключают, осадок вместе с фильтром переносят на фильтровальную бумагу и высушивают.

Основные правила фильтрования:

- 1) перед фильтрованием осадок промывают декантацией;
- 2) перед фильтрованием фильтр следует смочить в воронке фильтруемой жидкостью;
- 3) размер фильтра должен соответствовать количеству осадка;
- 4) уровень фильтра должен быть несколько ниже воронки, осадок должен занимать не более половины объема фильтра;
- 5) осадок необходимо промывать небольшими порциями жидкости;
- 6) при фильтровании огнеопасных жидкостей следует соблюдать правила пожарной безопасности;
- 7) ускорить фильтрование можно удлинением трубки воронки, применением вакуума;
- 8) при фильтровании под вакуумом необходимо следить, чтобы в колбе не собиралось много фильтрата, его необходимо периодически удалять, отключая систему;
- 9) при сборке установки для фильтрования под вакуумом необходимо помещать склянку Тищенко между колбой Бунзена и вакуум-насосом.

В химических лабораториях наиболее часто используются следующие фильтрующие материалы:

- фильтровальная бумага – для разделения нейтральных суспензий;
- фильтр «красная лента» – для грубых осадков;
- «белая, желтая лента» – для средних осадков;
- «синяя, зеленая лента» – плотные фильтры – для тонких осадков;
- беззольные фильтры – для аналитических работ;
- воронки с пористой стеклянной пластинкой – для любых жидкостей, кроме плавиковой кислоты, горячей фосфорной кислоты и горячих концентрированных растворов щелочей.

Декантация – сливание жидкости с отстоявшегося осадка. Промывание декантацией заключается в том, что осадок заливают дистиллированной водой или специальной промывной жидкостью, перемешивают и дают отстояться. Жидкую фазу над осадком осторожно сливают по стеклянной палочке на фильтр. Осадок при этом остается на дне. Декантацию повторяют три-четыре раза. После третьего промывания пробу жидкости проверяют на наличие тех или иных веществ, имевшихся первоначально в растворе с осадком. Для этого из воронки берут несколько капель в пробирку и проводят качественную реакцию. Затем осадок полностью переносят на фильтр и промывают до полного удаления компонентов фильтруемого раствора.

При промывании осадка на фильтре необходимо соблюдать следующие правила:

1) воду наливать на фильтр так, чтобы она покрывала осадок, но не доходила до конца фильтра;

2) каждую новую порцию воды вливать на фильтр после полной фильтрации предыдущей;

3) чтобы промывная жидкость не разбрызгивалась, ее необходимо наливать по стеклянной палочке, так же как и при перенесении осадка.

Кристаллизация – процесс образования и роста кристаллов вещества из раствора. Этот метод – один из важнейших для очистки твердых веществ. Он основан на различной растворимости вещества и сопутствующих ему примесей в данном растворителе при определенной температуре. Загрязненное примесями вещество растворяют при нагревании в подходящем растворителе, а затем горячий раствор отфильтровывают от нерастворившихся примесей и дают охладиться. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат. В качестве растворителей применяют этиловый спирт, ацетон, бензол, хлороформ, диоксан, уксусную кислоту, петролейный эфир, воду и другие вещества.

Растворитель должен хорошо растворять вещество при нагревании и плохо – при охлаждении, он не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом.

Из горячего раствора вначале кристаллизуется вещество, которое труднее растворяется в данном растворителе или присутствует в большем количестве.

При использовании легковоспламеняющихся растворителей (эфир, бензол, этиловый спирт и др.) растворение ведут при осторожном нагревании на водяной бане в круглодонной колбе с обратным водяным холодильником.

Измельчение и смешивание. Твердые вещества измельчают вручную или механически. Для ручного измельчения твердых веществ используют ступки: стальные, чугунные, латунные, фарфоровые, агатовые. Выбор ступки зависит от твердости вещества и его химических свойств. Твердость материала ступки должна быть больше твердости измельчаемого вещества.

Агатовые ступки бывают разных размеров и рассчитаны на измельчение от 0,1–5,0 г вещества. Они обладают большой твердостью и служат очень долго.

Фарфоровые ступки (см. рис. 1.16, в) широко применяют при измельчении большинства веществ. Перед работой ступку хорошо моют и высушивают. Вещество, которое необходимо измельчить, насыпают в ступку на треть ее объема. Пестиком разбивают крупные куски, затем растирают круговыми движениями.

Во время измельчения вещество счищают со стенок ступки и с пестика шпателем. Измельченное до заданной степени дисперсности вещество переносят в банку или в реактор. Ступку и пестик после работы моют. Если внутренняя сторона ступки и пестика не очищается, то в ступке растирают немного поваренной соли, а затем удаляют. Если это не помогает, то ступку обрабатывают разбавленной соляной кислотой, затем обмывают водой и сушат. Пылящие и вредные вещества измельчают в вытяжном шкафу, закрыв ступку чехлом.

Смешивание – один из наиболее часто используемых в лабораторной практике приемов.

Механическое смешивание твердых веществ можно проводить в ступках, шаровых мельницах и смесителях с одновременным истиранием.

Жидкости смешивают вручную и механически. При смешивании малых объемов применяют стеклянные палочки, вращая их по часовой стрелке.

При перемешивании в колбе ее вращают или переворачивают. Для смешивания жидкостей используют цилиндры с пробками. Объем жидкости для смешивания должен составлять не более $\frac{3}{4}$ емкости цилиндра. При смешивании органических веществ с низкой температурой кипения необходимо периодически открывать пробку цилиндра для удаления избыточного давления, создаваемого парами легколетучих веществ.

Для механического перемешивания используют мешалки с электроприводом (рис. 1.17) и электромагнитные мешалки. Форму мешалок выбирают с учетом вязкости жидкости.

Принцип действия электромагнитной мешалки заключается в том, что на дно сосуда (реактора) помещают якорь, запаянный в стеклянную или полимерную ампулу, и электромагнит приводит в движение ампулу с необходимой скоростью вращения. Электромагнитные мешалки могут быть с подогревом и без.

Перемешивание гомогенных и гетерогенных сред широко применяют в химической промышленности для приготовления эмульсий, суспензий и растворов, а также для интенсификации химических процессов.

Определение плотности вещества. *Плотность вещества* – это одна из его основных физических характеристик, численно равная массе единицы объема тела:

$$\rho = m / V,$$

где ρ – плотность вещества; m – масса; V – объем.

Плотность вещества обычно уменьшается с ростом температуры (из-за теплового расширения тел) и увеличивается с повышением давления. Единицей плотности в Международной системе единиц (СИ) служит кг/м^3 . На практике

часто применяют г/см^3 , г/л . Относительную плотность жидкостей можно определять при помощи ареометров, пикнометров и специальных весов.

Ареометры (рис. 1.24) применяют для быстрого определения относительной плотности жидкости.

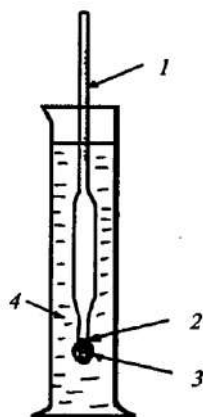


Рис. 1.24 Определение плотности вещества при помощи ареометра:

1 – шкала плотности ареометра; 2 – связующая масса; 3 – балласт (дробь);
4 – цилиндр с исследуемой жидкостью

Шкалы ареометров градуируются в единицах плотности или при определении концентрации растворов в процентах (по объему или массе). Некоторые ареометры имеют специальные названия, например: лактометры (для определения жирности молока), спиртомеры (для определения содержания спирта), сахаромеры (для определения содержания сахара в сиропах) и т. д.

В нижней части ареометра находится шарик, заполненный дробью (реже ртутью).

Для определения относительной плотности жидкость наливают в широкий стеклянный цилиндр и осторожно погружают в него ареометр (см. рис. 1.24). Прибор не должен касаться стенок цилиндра. Чем больше относительная плотность жидкости, тем меньше в нее погружен ареометр. Значение относительной плотности показывает деление на шкале, против которого установился уровень жидкости.

1.3 ВИДЫ КОНЦЕНТРАЦИЙ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

В зависимости от растворителя различают водные и неводные растворы. Неводные растворы – это растворы веществ в органических растворителях.

По точности выражения концентрации растворы делят на растворы приблизительной и точной концентрации.

Массовая доля – отношение массы данного компонента системы к общей массе этой системы:

$$\omega = m_i / \Sigma m.$$

Часто массовую долю выражают в долях единицы, процентах (%), промилле (тысячная часть ‰) и в миллионных долях (млн⁻¹).

Молярная концентрация – отношение количества вещества $n(X)$, содержащегося в системе (например, в растворе), к объему системы $V(X)$ и имеет размерность моль/м³ (в СИ) или, чаще, моль/л:

$$C(X) = n(X) / V(X)$$

Молярность раствора записывается числовым значением молярной концентрации растворенного вещества в моль/л с последующей буквой М или словом «молярный».

Например, 1 М, или одномолярный раствор, 0,1 М, или децимолярный, 0,01 М, или сантимольный, 0,001 М, или миллимолярный растворы.

Еще пример. Масса моля серной кислоты равна 98,08 г, значит, в литре 1 М раствора серной кислоты содержится 98,08 г H₂SO₄, а в литре 0,1 М раствора – соответственно 9,808 г H₂SO₄.

Молярная концентрация эквивалента – отношение числа моль-эквивалентов в системе к объему этой системы:

$$C(f_{\text{экв}}(X) X) = n f_{\text{экв}}(X) X / V(X) = m / V(X) \cdot M(f_{\text{экв}}(X) X)$$

где $n f_{\text{экв}}(X)$ – число моль-эквивалентов; $M(f_{\text{экв}}(X) X)$ – молярная масса эквивалента вещества; X – масса одного моль-эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности $f_{\text{экв}}(X)$ на молярную массу вещества X .

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(X)$ обозначает долю реальной частицы вещества X эквивалентной одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Молярная масса эквивалента вещества X равна произведению фактора эквивалентности $f_{\text{экв}}(X)$ на молярную массу вещества $M(X)$:

$$M(f_{\text{экв}}(X) X) = f_{\text{экв}}(X) M(X)$$

и имеет размерность молярной массы.

Плотность раствора – отношение массы раствора к его объему:

$$\rho = m / V,$$

Связь между плотностью раствора, массовой долей и молярной концентрацией выражается уравнениями:

$$\begin{aligned} C(X) &= 10\rho\omega(X) / M(X) \\ C(f_{\text{экв}}(X) X) &= 10\rho\omega(X) / M(f_{\text{экв}}(X) X) \end{aligned}$$

Приготовление растворов

Приготовление растворов заданной концентрации начинается с расчетов, затем взвешивания навески, переноса навески в мерную колбу, разбавления, перемешивания и доведения раствора до метки.

Например, необходимо приготовить 1 л 1 М раствора Na_2CO_3 (молярная масса Na_2CO_3 равна 106 г/моль). Взвешивают 1 моль (106,0000 г) Na_2CO_3 , переносят с помощью воронки в литровую мерную колбу, затем в колбу наливают дистиллированную воду на $\frac{2}{3}$ объема. Закрывают колбу пробкой и растворяют соль при перемешивании. Нагревание мерных колб для ускорения растворения навесок не допускается, так как приводит к изменению их нормированного объема (даже после охлаждения). Затем объем раствора доводят до 1 л, аккуратно добавляя дистиллированную воду до метки по нижнему мениску. Колбу закрывают пробкой, снова перемешивают, делают надпись специальным карандашом по стеклу.

Для приготовления растворов с процентной концентрацией рассчитывают массу растворяемого вещества и массу растворителя.

Пример. Сколько необходимо взять соли и воды для приготовления 1,5 кг 10 %-го раствора хлорида натрия?

Расчет проводят по пропорции: $100 : 10 = 1500 : x$, откуда:

$$x = 500 - 10/100 = 150 \text{ г.}$$

Таким образом, соли нужно взвесить 150 г, а воды нужно взять:

$$1500 - 150 = 1350 \text{ г.}$$

Если требуется получить 1,5 л того же раствора, то узнают плотность раствора из справочных таблиц (см. приложение) и рассчитывают массу 1,5 л раствора хлорида натрия. Плотность 10 %-го раствора NaCl равна 1,174 г/см³, масса $1500 - 1,174 = 1761$ г, и тогда из пропорции $100 : 10 = 1761 : x$ раствора определяют:

$$x = 1761 - 10 / 100 = 176,1 \text{ г.}$$

Следовательно, для приготовления 1,5 кг и 1,5 л раствора требуются разные количества вещества.

Общие правила приготовления растворов

1. При приготовлении растворов следует соблюдать чистоту. Вся необходимая посуда должна быть заранее тщательно вымыта. Готовить растворы следует, используя чистые реактивы и дистиллированную воду.

2. Подлежащие растворению твердые вещества, особенно труднорастворимые, рекомендуется измельчать, так как растворение крупных кристаллов и комков происходит очень медленно.

3. Некоторые вещества, будучи растертыми в тонкий порошок, имеют свойство плавать по поверхности воды, не смачиваясь. Перед растворением такие порошки следует растереть в ступке с небольшим количеством воды до образования однородной кашицы, которую затем смывают водой в стакан и

далее растворяют как обычно. Иногда перед растворением смачивают порошок несколькими каплями спирта.

4. Применение для приготовления растворов горячей воды при точных работах не рекомендуется. Хотя нагревание и ускоряет процесс растворения, оно приводит к изменению концентрации за счет испарения и к неточностям в измерении объемов.

5. Если растворение происходит медленно, суспензию необходимо перемешивать с помощью механической мешалки или лучше взбалтывать в закрытой склянке или колбе на механическом встряхивателе.

6. Легко растворяющиеся твердые вещества и жидкости перемешивают вручную в закрытом сосуде (если не предвидится выделения газов или паров) путем встряхивания или многократного перевертывания сосуда; можно перемешивать их стеклянной лопаточкой в стакане.

7. При растворении сильных кислот, особенно серной и азотной, следует приливать кислоту в воду, но ни в коем случае не наоборот.

8. Следует помнить, что взвешивание жидких кислот, а также летучих жидкостей можно производить только в герметически закрывающихся сосудах. Чаще же нужные количества жидкостей отмеряют мерными цилиндрами или пипетками. Плотность жидкости при этом либо измеряют с помощью ареометра (см. ниже), либо находят в справочниках. В последнем случае измерение объема жидкости необходимо производить при той же температуре, для которой указана плотность: разница даже в несколько градусов может привести к заметным ошибкам.

9. Растворение сухих щелочей в воде необходимо производить, добавляя щелочь в воду небольшими порциями и осторожно перемешивая. Если оставить гранулированную или чешуированную щелочь в сосуде с водой на некоторое время без перемешивания, гранулы слипнутся в единый комок, на растворение которого уйдет очень много времени, даже если перемешивание затем возобновить.

10. Концентрированные растворы едких щелочей не рекомендуется хранить; их готовят непосредственно перед употреблением. Если потребность в хранении все же возникает, используют бутылки из полиэтилена или покрывают стеклянные бутылки изнутри слоем парафина, поскольку концентрированные щелочи выщелачивают стекло.

11. Если необходимо приготовить насыщенный раствор вещества, растворимость которого в воде неизвестна, вещество добавляют небольшими порциями, каждый раз добиваясь полного растворения до тех пор, пока последняя порция уже не будет растворяться. Следует иметь в виду, что с повышением концентрации раствора скорость растворения падает. Поэтому быть уверенным, что состояние насыщения достигнуто, можно лишь в том случае, если количество твердого вещества не уменьшилось после, по крайней мере, получасового перемешивания раствора.

Рекомендуется также готовить насыщенный раствор в теплой воде, а затем охладить его до комнатной температуры. Некоторое количество растворенного

вещества должно при этом выпасть в осадок. Исключение составляют очень немногие вещества (например, карбонат лития), растворимость которых в воде с повышением температуры уменьшается.

Хранят насыщенные растворы, как правило, с небольшим избытком нерастворившегося твердого вещества.

12. Подлежащие хранению растворы необходимо сразу после приготовления перелить в плотно закрывающиеся сосуды и снабдить этикетками с указанием названия и формулы растворенного вещества, концентрации раствора и даты его приготовления. Вместимость сосуда для хранения должна быть такой, чтобы раствор заполнял его почти доверху.

1.4 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ (ВВОДНЫЙ И ПЕРВИЧНЫЙ ИНСТРУКТАЖ)

Общие положения

Химия, как и любая экспериментальная наука, предъявляет к себе определенные требования. Поскольку безопасная работа в химической лаборатории и для себя, и для окружающих является основой проведения и успеха эксперимента, необходимо строго соблюдать правила организации работы и техники безопасности (инструктаж и зачет по ТБ проводится на вводном занятии).

Наиболее вероятными источниками несчастных случаев являются: неумелое обращение с химическими веществами (отравление, химические ожоги, пожары, взрывы, аллергии), с лабораторными приборами (поражение электрическим током, термические ожоги и травмы), а также со стеклянными приборами и посудой (порезы и т. д.). Только хорошая организация и охрана труда, строгое соблюдение правил работы и мер безопасности, соблюдение трудовой и учебной дисциплины позволяют полностью исключить возможность несчастных случаев и аварий в лабораториях.

Допуск в к лабораторным занятиям студентов разрешается только после знакомства с инструкцией по технике безопасности, вводного инструктажа и сдачи зачета преподавателю, ведущему занятие в группе. Факт сдачи зачета фиксируется в специальном журнале под личную роспись прошедших инструктаж.

Студенты, не сдавшие зачета (коллоквиума), к работе не допускаются. Лица, грубо нарушившие правила работы и техники безопасности в лаборатории, отстраняются преподавателем и/или лаборантом, обслуживающим занятия, от выполнения лабораторных работ до повторной сдачи зачета (коллоквиума).

Ответственность за хранение реактивов, приборов, оборудования и материалов, правила их выдачи возлагаются на лаборанта лаборатории.

Каждый студент должен знать, где в лаборатории находятся аптечка для оказания первой медицинской помощи, индивидуальные средства защиты (маска, перчатки, фартук), средства пожаротушения (ящик с песком, огнестойкое одеяло, огнетушитель), средства для оказания первой медицинской помощи (аптечка, растворы: гидрокарбоната натрия (3 %), перманганата калия (1 %), уксусной кислоты (1 %)).

Каждому студенту, работающему в лаборатории, предоставляется место, которое он должен содержать в порядке и чистоте. При выполнении работы необходимо **строго соблюдать** следующие правила.

1. Перед занятиями студенту необходимо заранее ознакомиться с ходом проведения опытов, отчетливо уяснить цели и задачи работы, обдумывая каждое действие. Приступать к выполнению опытов можно только после того, как студент сдаст предварительный отчет (название, краткое описание хода опыта, реакции) и пройдет собеседование. Допуск к работе в виде росписи ведущего преподавателя отмечается в рабочем журнале студента

2. При возникновении каких-либо неясностей необходимо работу прекратить и обратиться за разъяснениями к руководителю.

3. Растворы и вещества для химических реакций необходимо брать в таком количестве, как это указано в инструкции.

4. Работающий должен знать основные свойства используемых и получаемых веществ, их действие на организм, правила работы с ними и на основе этого принять все меры для безопасности проведения работ.

5. Запрещено проводить опыты в грязной посуде, а также пользоваться для проведения опытов веществами из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

6. Взяв вещество для опыта, следует внимательно прочитать этикетку, и при малейшем сомнении навести у преподавателя справку.

7. Выполнять задания надо стоя: сидя разрешается проводить работы, которые не вызывают опасности воспламенения, взрыва и разбрызгивания кислот.

8. Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку. Сухие соли набирают чистым шпателем или ложечкой.

9. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.

10. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.

11. При переносе химического стакана с горячей жидкостью, необходимо стакан держать двумя руками вдали от себя, подложив под его дно полотенце.

12. После опытов остатки металлов в раковину не выбрасывают, а собирают в банку. Дорогостоящие реактивы (например, остатки солей серебра) собирают в специально отведенную посуду. Нельзя выливать в раковину остатки растворителей, горючих веществ, реакционные смеси, растворы кислот, щелочей и других вредных веществ. Они должны собираться в специальную посуду («Слив органики», «Слив кислот», «Слив щелочей»).

13. Работы, связанные с выделением летучих веществ, таких как: выпаривание и кипячение растворов, содержащих аммиак, хлор, бром, йод, азотную кислоту и т. д., необходимо проводить только в вытяжных шкафах.

14. Запрещено засорять раковины и сливы в шкафах песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, что приводит к выходу канализации из строя. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.

15. При выполнении работ бережно расходуйте реактивы, электричество и воду. Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы и горящие спиртовки. По окончании работ нужно немедленно отключить электроприборы и погасить спиртовки.

16. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт должен выполняться тщательно, аккуратно и без спешки.

17. Запрещается без разрешения пробовать запах какого-то вещества, а также пить воду из химической посуды. Со всеми веществами необходимо обращаться осторожно, так как большая их часть ядовита.

18. Студентам **категорически запрещается** без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять порядок проведения опыта. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся внешне простым опыт может оказаться при необдуманном выполнении опасным.

19. Если работа не может быть закончена в течение одного занятия, то необходимо заранее обсудить с преподавателем, на каком этапе работа должна быть прервана и когда можно будет ее закончить.

20. Перед уходом из лаборатории рекомендуется тщательно мыть руки.

В конце занятий все студенты обязаны навести порядок на своем рабочем месте: внимательно осмотреть и проверить выключение электроэнергии, воды, приборов и аппаратов, убрать легко воспламеняющийся мусор, вымыть стеклянную посуду. После этого сдать рабочее место преподавателю.

Меры предосторожности при работе:

1) с кислотами, щелочами и другими едкими жидкостями

1. Концентрированные кислоты и щелочи, попадая на кожу, вызывают ожоги. Особая опасность щелочей заключается в возможности поражения глаз. Поэтому работа с едкими (агрессивными) веществами без предохранительных очков запрещается. Попадая на одежду и обувь, кислоты и щелочи, особенно концентрированные, портят и разрушают их, поэтому при работе с ними надо соблюдать осторожность. Переливать кислоты и щелочи из бутылей в мелкую тару необходимо при помощи сифона или ручных насосов (альвееров) различных концентраций.

2. Водный аммиак, бром, концентрированные (азотная и соляная) кислоты следует приливать под тягой или, в крайнем случае, рядом с включенной тягой вне помещения.

3. При приготовлении растворов серной кислоты, ее необходимо приливать в воду тонкой струйкой, при непрерывном перемешивании. Приливать воду в серную кислоту, вследствие возможного разбрызгивания запрещается. Работать следует в очках и в резиновых перчатках.

4. Растворять щелочи следует, медленно прибавляя к воде небольшие кусочки вещества, непрерывно перемешивая. Кусочки щелочи брать только щипцами. Большие куски вещества раскалывать в специально отведенных местах, предварительно накрывая их плотной материей. Работать в защитных очках, фартуках и резиновых перчатках.

5. При нейтрализации кислоты щелочью или, наоборот, щелочи – кислотой, возможно закипание и выбрасывание жидкостей, а поэтому для проведения операций, связанных с нейтрализацией, приливать растворы небольшими порциями при перемешивании и охлаждении. При этом соблюдать осторожность и не держать голову над сосудом с жидкостью.

6. Загрязненные или отработанные растворы кислот и щелочей нельзя сливать в канализацию, так как они вызывают коррозию труб. Необходимо иметь в каждой лаборатории возле раковины особые отдельные сосуды и после нейтрализации растворы сливать в специально отведенные места или емкости. Перед уборкой разлитой едкой жидкости нужно выяснить, что разлито: щелочь или кислота и начать уборку только после нейтрализации. Убирать в резиновых перчатках, а в случае выделения едких газов – в противогазе, осколки разбитого стекла собирать при помощи щетки и железного совка. В случае выделения ядовитых газов или паров надеть противогаз.

7. В каждом помещении, где ведется работа с едкими веществами, должны быть нейтрализующие вещества:

а) для кислот – сода 3–5 %-ный, водный раствор аммиака, раствор пищевой соды;

б) для щелочей – 5 %-ная уксусная кислота, 2 %-ная борная кислота и квасцы;

в) для брома – сульфит или гипосульфит 20 %-ный раствор.

При ожогах кислотой или щелочью пораженное место промывают обильной струей воды, а затем обрабатывают:

а) при ожогах кислотами – слабым раствором пищевой соды (можно присыпать мелом или окисью магния);

б) при ожогах щелочами – слабым раствором уксусной или лимонной кислоты.

8. Дробить твердые куски едкого калия и едкого натрия следует, завернув их в тряпку или несколько слоев бумаги. При этих работах обязательно надеваются очки, резиновые перчатки и головной убор. Реакции с едкими веществами (растворение кислот и щелочей), которые могут сопровождаться резким нагреванием, не следует производить в толстенных сосудах, а только в фарфоровых чашках или стаканах, нельзя также вливать в толстые сосуды горячие растворы едких веществ.

9. Запрещается сливать едкие жидкости в раковины или выбрасывать едкие вещества в мусорные ведра без предварительной их нейтрализации; отбросы едких веществ допускается сливать в специальную емкость, например, в керамические ведра с опорожнением таковых по окончании работы. Малые количества концентрированных едких веществ после нейтрализации допускается выливать в раковины с последующим промыванием раковины не менее чем 10-кратным количеством воды.

10. Засасывать едкие вещества в пипетку или другие приборы необходимо насосом или резиновой грушей. Жидкость, не дающую едких паров, допускается засасывать ртом только через промежуточную двухгорловую склянку.

2) со стеклом и приборами из стекла

Во избежание случаев травматизма при работе со стеклом и приборами из стекла следует соблюдать ряд правил.

1. Стекланные трубки небольшого диаметра ломать после надрезки их напильником (по месту излома).

2. При сборке стекланных приборов в отдельных их частях необходимо соблюдать осторожность. При вставлении стекланных трубок в резиновые трубки или пробки острые края стекланных трубок должны быть оплавлены, концы стекланных трубок предварительно смачиваются вазелином, глицерином, водой. Стекланную трубку, вставляя в просверленную пробку, надлежит держать как можно ближе к вставленному концу. Пробку держат за бока, не упирая на ладонь. Когда вставляют капельную воронку в пробку, то воронку держат за трубку, а не за резервуар.

3. Обрезанную трубку, вставляя в пробку, также нужно держать за вставляемый конец ближе к отверстию пробки. Вставляя пробку в колбу, следует держать колбу за шейку (а не за шар) как можно ближе к пробке. При проведении указанных выше работ руки надлежит защищать полотенцем во избежание ранения их стеклом.

4. Нагревая жидкость в пробирке, колбе, необходимо сосуды держать так, чтобы отверстие было направленно от себя и от соседей по работе.

5. Нагревать стекланную химическую посуду с раствором нужно осторожно, под сосуд подложить сетку с асбестом, следует избегать резких колебаний температуры при нагревании и охлаждении.

6. При необходимости быстрого нагрева вещества или резкого охлаждения его, необходимо применять термостойкую стекланную или фарфоровую посуду.

7. Проведение работ, при которых возможно бурное течение процесса, возникновения давления, перегрев стекланного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов, а также работы под вакуумом, должны выполняться в вытяжных шкафах.

8. При вакуум-фильтрации горячих масс следует колбу обертывать полотенцем, надевать на нее чехол или защищать другим способом.

3) со взрывоопасными и огнеопасными веществами

1. Работу можно вести только с малыми количествами взрывчатого вещества; это количество определяется заведующим кафедрой.

2. Неизвестные вещества исследуются на взрывоопасность от удара, растирания или нагревания только вдали от главной массы этого вещества и в малом количестве. Исследования производятся в защитных очках с толстыми стенками или за защитным экраном из небьющегося стекла.

3. Необходимо помнить, что восстановители в тесной смеси с окислителями при ударе или при нагревании могут давать сильные взрывы. К окислителям относятся различные перекиси, хлораты, нитраты, нитриты, мало прочные окислы (например: ртути, хромовый ангидрид, серебра), а также такие газы, как воздух и галогены. К восстановителям относятся различные цианиды, соли гидроксиламина, гидразина, фосфор, сера, различные органические вещества (эфиры, углеводороды, сероуглерод и т. д.). Поэтому сильные взрывы дают смеси ферро- и -ферицианиды калия с нитратами, хлоратами, перхлоратами, фосфор, сера с хлоратами и перхлоратами, смеси паров сероуглеводорода, эфиров, углеводорода (особенно непредельных) с воздухом и особенно с кислородом и т.д.

Взрывчатыми свойствами обладают соединения, содержащие в своем составе окислитель и восстановитель, например – гидразиновый, гидроксиламиновый, аммиачные комплексы, включающие ионы нитратов, нитритов, хлоратов. При работе с новыми веществами всегда нужно учитывать возможные химические и взрывчатые свойства получаемых веществ.

4. Воспрещается работа с взрывоопасными взрывчатыми смесями или веществами в общих лабораториях. Работа с этими веществами может производиться в научных лабораториях и только с разрешения заведующего кафедрой.

4) с электрооборудованием и электроприборами

1. При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны случаи поражения людей электрическим током и возникновения пожара.

2. Воздействие электрического тока на организм человека может привести к смерти. Протекание электрического тока через тело человека приводит к электрическому «удару» и появлению ожогов из-за большого переходного сопротивления в месте касания электрической цепи. Сила воздействия электрического тока на организм зависит от состояния нервной системы, а также от состояния кожи пострадавшего. Мокрая кожа (мокрые руки и т. д.) в несколько раз усиливает воздействие электрического тока вследствие

снижения сопротивления, что приводит к усилению силы тока, проходящего через организм.

3. Поражения электрическим током возникают в следующих случаях:

- а) работа при неисправном электрооборудовании;
- б) нарушение правил пользования электроприборами, аппаратами;
- в) контакт с проводами, имеющими поврежденную изоляцию.

4. Все неисправности электрооборудования должны устраняться только электромонтером.

5. Запрещается работать с незаземленным электрооборудованием.

6. Все пусковые установки (рубильники, штепсельные розетки, распределительные коробки и провода) должны быть тщательно защищены от непосредственного соприкосновения людей с ведущими ток частями. Нельзя дотрагиваться металлическими предметами до спирали включенной электроплитки.

7. Шкафы, в которых установлены электрощиты, должны быть закрыты, а подступы к ним свободны.

8. Запрещается переносить включенные приборы и ремонтировать оборудование, находящееся под током.

9. Пожар при пользовании электрическим током может возникнуть:

а) при работе с неисправными электрическими приборами, в которых возможно короткое замыкание, приводящее к выделению большого количества теплоты в самом приборе и в проводящих ток проводах;

б) при включении электрических приборов в штепсельные розетки или при подключении их к клеммам щитков, которые не рассчитаны на мощность, потребляемую приборами. Максимально допустимая сила потребляемого тока указывается на розетке. Она должна быть несколько больше силы тока, потребляемого приборами. Розетки бытового назначения обычно рассчитаны на 5 ампер;

в) при замыкании в электрической сети вследствие неисправности изоляции или попадания на провод воды, растворов, кислот, щелочей, солей, а также при отсыревании электрических проводов.

10. Место, где установлены электронагревательные приборы, а также прилегающие к ним стены и мебель должны быть защищены асбестом или другими термоизолирующими материалами.

11. Электронагревательные приборы, находящиеся в эксплуатации, должны ежедневно осматриваться обслуживающим персоналом и очищаться от грязи и пыли. Правила пользования сложными установками и основными нагревательными приборами (шкафы, печи и т. п.) должны быть вывешены на видном месте.

12. Запрещается оставлять включенные электроприборы без присмотра.

13. Воспрещается работать или хранить легковоспламеняющиеся вещества вблизи нагревательных приборов.

14. Воспрещается устанавливать электроприборы открытого исполнения, где по условиям работы могут образоваться взрывоопасные смеси.

15. На электрических плитах нельзя нагревать закупоренными любые аппараты или сосуды, кроме специально предназначенных для такого нагревания.

16. Если на открытой электроплитке во время нагревания лопнет сосуд с раствором и обольет плиту, необходимо сначала выключить плиту, затем снять сосуд, а плиту сдать в ремонт.

17. При включении прибора в сеть необходимо сначала присоединить шнур к прибору, а затем включить в сеть.

18. При выключении прибора – сначала отключить шнур от сети, а потом от прибора

19. Запрещается вешать на штепсельные розетки, выключатели и электропровода различные вещи, укреплять провода веревкой, обертывать бумагой, электролампы.

20. В случае перерыва в подаче электроэнергии все электроприборы и другое оборудование должно быть немедленно выключено.

21. В случае загорания проводов или электроприборов необходимо их немедленно обесточить любыми средствами, вплоть до обрыва проводов и гасить огонь при помощи сухого углекислого огнетушителя и покрывала из асбеста или же песком.

22. Запрещается гасить электропроводку пенным огнетушителем или водой. Обслуживающий персонал должен знать расположение рубильников, отключающих электрическую сеть.

23. Запрещается по окончании работы оставлять включенными электроприборы, рубильники на щитах и штепсельные вилки в розетках.

Действия при возникновении пожара

1. При возникновении пожара необходимо: а) немедленно погасить или выключить электронагревательные приборы, б) убрать подальше от огня все горючие вещества и склянки с горючими жидкостями, в) очаг пожара спокойно, но быстро засыпать песком, который имеется в каждой лаборатории. Помните, что песок наиболее надежное и простое средство тушения пожаров!

2. Если загорятся электрические провода, необходимо выключить рубильник и тушить пожар, используя песок, воду, асбестовое одеяло, огнетушители.

3. В случае загорания в вытяжном шкафу или возникновение пожара в лаборатории необходимо немедленно включить вентиляционные установки и приступить к тушению пожара.

4. Нельзя заливать водой загоревшийся эфир, бензол, бензин, воспламенившиеся смеси, содержащие металлический натрий – в этих случаях следует тушить пламя песком.

5. В случае загорания одежды нельзя бегать по комнате (во избежание раздувания пламени). С целью перекрытия доступа воздуха к загоревшейся одежде надо немедленно набросить на пострадавшего асбестовое одеяло (халат,

пальто, пиджак). Можно потушить пламя, перекатываясь по полу или струей воды из душа или шланга, присоединенного к водопроводному крану.

Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях

1. Каждый студент должен знать, что перевязочные средства и медикаменты находятся в лаборантской комнате, и первая помощь пострадавшему немедленно оказывается лаборантом и / или преподавателем.

2. Каждый студент должен уметь оказывать первую помощь пострадавшему товарищу и знать перечисленные ниже советы и правила. При термических ожогах к обожженному месту необходимо немедленно сделать примочку этиловым спиртом или перманганата калия. В случае более сильных ожогов обожженное место после обработки спиртом необходимо покрыть мазью от ожогов (при этом смазывать непосредственно обожженное место не рекомендуется, чтобы не повредить обожженную кожу, перевязывать следует слабо).

3. При ожогах кислотами немедленно обмыть обожженное место большим количеством воды из-под крана, а затем 3 %-ным раствором бикарбоната натрия.

4. При попадании кислоты в глаза – промыть глаза большим количеством воды чистой, а затем 3 %-ным раствором бикарбоната натрия.

5. При ожогах едкими щелочами немедленно промыть пораженное место как можно большим количеством воды, а затем 1 %-ным раствором уксусной кислоты.

6. При попадании щелочи на роговицу глаз необходимо промыть глаза большим количеством воды, затем раствором борной кислоты, после чего пустить в глаз каплю касторового масла, далее необходимо как можно быстрее обратиться к врачу.

7. В случае вдыхания хлора или паров брома следует вдыхать спирт, затем выйти на свежий воздух.

8. При ожогах кожи бромом следует быстро смыть бром большим количеством спирта.

9. Отравление кислотами: выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же взвеси оксида магния в воде и снова вызвать рвоту. После этого сделать два промывания желудка чистой теплой водой. Общий объем жидкости – не менее 6 л. При попадании внутрь концентрированных кислот и при потере сознания запрещается вызывать искусственную рвоту, применять карбонаты и гидрокарбонаты как противоядие (вместо оксида магния). В этом случае необходимо вызвать врача.

10. Отравление фенолом: выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же розового раствора перманганата калия и снова вызвать рвоту. Третье промывание сделать водным раствором этанола с массовой долей вещества 5 % (объем – не менее 1 л).

11. Отравление парами брома: дать нюхать с ватки нашатырный спирт (водный раствор аммиака с массовой долей вещества 10 %), затем промыть слизистые оболочки носа и горла водным раствором гидрокарбоната натрия с массовой долей вещества 2 %.

12. Отравление газами: чистый воздух и покой, в тяжелых случаях – кислород.

13. При порезах стеклом обязательно удалить осколки стекла из раны смазать пораненное место 3 %-ным спиртовым раствором йода и перевязать.

14. При всех случаях ранений, ожогов и отравлений после оказания первой помощи пострадавшему немедленно направляют его в травматологический пункт. В случае необходимости пострадавший направляется к врачу с провожатым.

Перечень средств и медикаментов для аптечки лаборатории химии

Ящик для аптечки разрешается размещать в лаборантской на стене. На дверцах или рядом с ним необходимо вывесить краткую инструкцию по оказанию мер первой помощи при различного рода отравлениях и поражениях организма.

Необходимый перечень препаратов и средств первой помощи в аптечке:

- 1) бинт;
- 2) йодная настойка в ампулах или темном флаконе, 25–50 мл;
- 3) пероксид водорода (3 %-ный), как кровоостанавливающее средство;
- 4) водный раствор аммиак (10 %-ный);
- 5) водный раствор гидрокарбоната натрия (2 %-ный), для обработки кожи после ожогов кислотой;
- 6) водный раствор борной кислоты (2 %-ный) для обработки глаз или кожи после попадания щелочи.

1.5 ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА ПО РАБОТЕ

При выполнении работы студент ведет рабочие записи результатов измерений (испытаний), оформляет расчеты, анализирует полученные данные путем установления их соответствия нормам и/или сравнения с известными в литературе данными и/или данными других студентов. Окончательные результаты оформляются в определенной форме.

*ОБЩАЯ СТРУКТУРА ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЕТА
В РАБОЧЕМ ЖУРНАЛЕ*

(подпись преподавателя о допуске к работе)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № _____

Тема:

Цель работы:

Оборудование и материалы:

Реактивы:

Выводы:

Подпись преподавателя: _____

Дата сдачи отчета: _____

Для подготовки к занятиям необходимо изучить соответствующие разделы учебной литературы, оформить так называемую «заготовку» отчета в соответствии с требованиями к оформлению отчетов по каждой работе.

После собеседования и росписи преподавателя о допуске к работе студенты выполняют эксперимент.

Работы выполняются индивидуально или в парах. В заключение студенту останется занести в журнал наблюдаемые явления, ответы на вопросы и написать обобщенный вывод по работе.

2 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

2.1 МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ, КОРМОВЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ЖИВОТНЫХ И ЯДОХИМИКАТЫ (ПЕСТИЦИДЫ)

Химизация сельского хозяйства подразумевает широкое и разнообразное применение в агропромышленном комплексе таких химических продуктов, как:

- удобрений;
- ядохимикатов для борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных растений, а также с сорняками;
- кормовых добавок, добавляемых к кормам сельскохозяйственных животных для повышения их качества.

Минеральными удобрениями (МУ) называются соли и другие неорганические природные или полученные промышленным путем вещества, содержащие в своем составе элементы, необходимые для питания растений и улучшения плодородия почвы, используемые с целью получения высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур.

В образовании тканей растения, в его росте и развитии принимают участие около семидесяти элементов, которые по их роли могут быть разделены на следующие группы:

- элементы-органогены (углерод, водород, кислород, азот);
- зольные элементы (фосфор, калий, кальций, магний, сера);
- микроэлементы (бор, молибден, медь, цинк, кобальт);
- элементы, входящие в состав хлорофилла и различных ферментов (железо, марганец).

Из этих элементов углерод, водород и кислород образуют около 90 % массы сухого вещества растения, 8–9 % составляют азот, фосфор, сера, магний, кальций и калий. На долю остальных элементов, в том числе таких жизненно важных как бор, железо, медь, марганец и другие приходится не более 1–2 %.

Важнейшее значение для питания растений имеют азот, фосфор и калий, от которых зависят обмен веществ в растении и его рост. Азот входит в состав белков и хлорофилла, принимает участие в фотосинтезе. Соединения фосфора играют важную роль в дыхании и размножении растений, участвуя в процессах превращения углеводов и азотсодержащих веществ. Калий регулирует жизненные процессы, происходящие в растении, улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов в тканях растений.

В природе происходит естественный круговорот питательных элементов, в результате которого они возвращаются в почву. Так, азот, находящийся в ткани растения в органической форме, при гниении частично переходит в аммиачную форму, затем с помощью бактерий – в нитратную и нитритную формы, и вновь усваивается растением. Используется также и некоторое количество свободного азота из воздуха, ассимиляция которого происходит в результате деятельности развивающихся на корнях растения клубеньковых

бактерий. Атмосферный азот фиксируется также при грозовых разрядах – из азота и кислорода воздуха образуются оксиды азота, которые при взаимодействии с влагой превращаются в азотную кислоту. Последняя поступает вместе с дождями в почву, где она с основаниями образует нитраты.

Однако часть элементов питания, израсходованных на развитие растений, в почву не возвращается – она выносится с урожаем. Значительная их часть вымывается из почвы дождевыми водами или в результате взаимодействия с компонентами почвы оказывается в форме, не пригодной для усвоения растениями.

Если уменьшение содержания действующих, то есть питательных, веществ в почве не будет компенсироваться внесением удобрений, она будет истощаться, что приведет к падению урожайности. Это может произойти, когда в почве содержатся еще весьма большие запасы необходимых для питания растений элементов, так как урожай зависит не от общего, валового их запаса, а только от той части, которая находится в усвояемой растениями форме. Эта часть составляет лишь некоторую долю общего запаса и постепенно пополняется за счет последнего, однако пополнение идет значительно медленнее, чем вынос питательных веществ из почвы с урожаем. Поэтому внесение удобрений является одним из важнейших агротехнических мероприятий, обеспечивающих высокие урожаи.

Применение МУ помимо повышения урожайности увеличивает производительность труда, сокращает себестоимость сельскохозяйственной продукции и улучшает ее качество: повышает содержание сахара в свекле, крахмала в картофеле, увеличивает прочность хлопкового и льняного волокон, морозо- и засухоустойчивость растений и пр.

Однако количество вносимых удобрений не должно превышать необходимой нормы – это ухудшает урожай и вредит окружающей среде. Избыток удобрений проникает с почвенными и дождевыми водами в водоемы, которые зарастают в результате эвтрофикации (переудобрения), особенно фосфорными солями. Бурно разрастаясь, водоросли поглощают все питательные вещества и кислород, что приводит к гибели остальных обитателей – рыбы и др.

Большое значение имеют физические свойства удобрений. Водорастворимые удобрительные соли не должны быть сильно гигроскопичными и слеживаться при хранении; они должны быть сыпучими, легко рассеиваться на почву, но в то же время сохраняться на ней в течение некоторого времени, не сдуваясь ветром и не слишком быстро вымываясь дождевой водой. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают крупнокристаллические и гранулированные удобрения.

Водонерастворимые удобрения усваиваются растениями медленно, поэтому их не гранулируют, а применяют в порошкообразном виде.

Качество удобрений определяют главным образом содержанием в них действующих веществ в усвояемой форме: азотных – содержанием азота N, фосфорных – P_2O_5 , калийных – калия в пересчете на K_2O .

Работа 1. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ ИЗ СИЛЬВИНИТА

Цель работы. Разделение смеси солей, содержащих хлориды калия и натрия, и определение массовой доли хлорида калия в исходной смеси солей и в продуктах, полученных после их разделения избирательным растворением.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Важное значение в регулировании жизненных процессов, происходящих в растении, имеет калий. Он улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов. Содержание калия (K_2O) в сухом веществе растения достигает 4–55, а в золе листьев – 30–60 %.

Калийные минеральные удобрения представляют собой природные или синтетические соли и содержат питательный элемент в форме иона K^+ . В зависимости от природы аниона калийные удобрения подразделяются на хлоридные (содержащие анион Cl^-) и бесхлоридные.

Все калийные удобрения растворимы в воде. Их выпускают в кристаллическом и гранулированном виде. Содержание питательного элемента в них (в пересчете на K_2O) колеблется от 10 % в природных минералах до 60 % в концентрированном удобрении – хлориде калия.

В таблице 1 приведены важнейшие калийные удобрения.

Таблица 1

ВАЖНЕЙШИЕ КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Название удобрения	Главные компоненты	Содержание основных действующих веществ
Хлоридные		
Хлорид калия	KCl	50 – 62 % K_2O
Сильвинит	KCl·NaCl	30 – 42 % K_2O
Каинит	KCl·MgSO ₄	9,5 – 10,5 % K_2O
Бесхлоридные		
Сульфат калия	K ₂ SO ₄	45 – 47 % K_2O
Калимагнезия	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄	28 – 30 % K_2O

Природные низкоконцентрированные минералы (каинит, сильвинит) без предварительной переработки в настоящее время не используются.

Хлорид калия KCl представляет собой твердое кристаллическое вещество с температурой плавления 768°C. Это безбалластное удобрение содержит 63,1 % калия в пересчете на K_2O . Растворимость в воде составляет 0,219 мас. долей при 0°C, 0,265 мас. долей при 25°C и 0,359 мас. долей при 100°C. Кристаллический хлорид калия способен слеживаться. Для уменьшения слеживаемости его обрабатывают раствором солянокислых солей высокомолекулярных аминов.

Сырьем для производства хлорида калия служит почти исключительно природный минерал *сильвинит* – смесь сильвина KCl и галита NaCl с

содержанием калия 22–25 % считая на K_2O . Значительно реже хлорид калия получают из карналита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, содержащего около 17 % K_2O .

Существуют два метода производства хлорида калия из сильвинита: флотационный и галургический.

Флотационный способ выделения хлорида калия из сильвинита основан на флотогравитационном разделении водорастворимых минералов калийной руды в среде насыщенного ими солевого раствора. Это достигается селективной гидрофобизацией поверхности частиц калийных минералов с помощью флотореагентов-собирателей, флотационное разделение минералов основано на различной способности их поверхности смачиваться водой.

Предварительно измельченную руду взмучивают в воде (или в водном растворе) и через пульпу пропускают воздух, распределяющийся в ней в виде мелких пузырьков. Гидрофобные минералы прилипают к пузырькам воздуха и выносятся на поверхность пульпы в виде пены, которую затем удаляют и фильтруют для выделения твердых частиц. Гидрофильные минералы оседают на дне флотационной машины и выводятся через сливное отверстие.

Однако подавляющее большинство минералов хорошо смачивается водой, поэтому при обогащении природных руд приходится пользоваться флотационными реагентами. Под воздействием этих реагентов можно направленно изменять смачиваемость поверхности того или иного минерала и таким образом регулировать процесс флотации. В зависимости от назначения различают следующие группы флотационных реагентов: собиратели, пенообразователи, депрессоры, активаторы, регуляторы среды.

Собиратели (или *коллекторы*) – вещества, способные селективно адсорбироваться на поверхности минералов и придавать ей несмачиваемость. Различают анионные и катионные собиратели. К анионным собирателям относятся жирные кислоты и их мыла, алкилсульфаты и др. К катионным собирателям относятся первичные алифатические амины с числом углеродных атомов от 7 до 20.

Пенообразователи – вещества, способствующие образованию устойчивых пузырьков воздуха и обильной пены. К ним относятся сосновое масло, крезолы, смесь терпеновых спиртов и др.

Данный метод выделения хлорида калия из сильвинита включает следующие операции:

- измельчение сильвинитовой руды до размеров частиц 1–3 мм с последующим мокрым размолотом до размера 0,5 мм;
- отделение глинистого шлама – тонкодисперсных глинисто-карбонатных примесей методами флотации, гидравлической классификации, или гравитации;
- флотационное разделение водорастворимых минералов руды (сильвина и галита) в присутствии собирателей (основная флотация);
- перекристаллизация флотации полученного концентрата для удаления из него оставшихся примесей;

- обезвоживание концентрата методами сгущения и фильтрования с возвратом в процесс оборотного раствора;
- сушка влажного концентрата.

В качестве флотореагентов-собирателей на стадии отделения шлама используют реагент ФР-2 (продукт окисления уайт-спирита), на стадии основной флотации – вещества, способствующие гидрофобизации частиц сильвина: солянокислые соли высших ($C_{10}-C_{22}$) первичных аминов, а также высокомолекулярные углеводороды.

Степень извлечения хлорида калия достигает 0,90–0,92 дол. ед., а готовый продукт (концентрат) содержит 93–95 % соли.

Галургический способ производства заключается в отделении солей друг от друга растворением в воде с последующим фильтрованием и кристаллизацией. Дальнейшая очистка солей проводится путем дробной кристаллизации. Для выделения веществ из раствора находят применение метод политермической кристаллизации, который основан на различной растворимости солей в зависимости от температуры. Если растворимость одной из солей увеличивается с повышением температуры более резко по сравнению с растворимостью второй соли, то выделение первой соли можно осуществить охлаждением раствора солей, приготовленного при повышенной температуре. Этим методом проводят выделение хлорида калия из сильвинита.

Растворимость хлорида калия в воде при повышении температуры резко возрастает, в то время как растворимость хлорида натрия изменяется незначительно, то есть при повышении температуры от 20–25 °С до 90–100 °С содержание хлорида калия в растворе возрастает примерно в два раза, а хлорида натрия несколько уменьшается. При охлаждении такого горячего раствора он становится пересыщенным относительно хлорида калия, который будет кристаллизоваться, а хлорид натрия останется в растворе. При последующем нагревании этого раствора он останется насыщенным относительно хлорида натрия и становится ненасыщенным относительно хлорида калия. Поэтому при обработке подобным раствором нового количества сильвинита из него будет извлекаться только хлорид калия, переходя в раствор, а хлорид натрия растворяться не будет. Это свойство системы «KCl–NaCl–H₂O» и используется в галургическом методе извлечения хлорида калия из сильвинитовых руд для организации циклического процесса.

При кристаллизации соли учитывают самые разнообразные факторы: скорость кристаллизации, температуру, степень очистки солей от примесей, использование теплоты, получаемой при охлаждении растворов.

Технологический процесс включает следующие основные стадии: 1) дробление сырой сильвинитовой руды; 2) выщелачивание KCl из сильвинита горячим оборотным маточным раствором; 3) отделение горячего щелока от отвала, его осветление и отделение от солевого и глинистого шлама; 4) кристаллизация KCl при охлаждении горячего осветленного щелока; 5) отделение кристаллов KCl от маточного раствора и их сушка; 6) нагревание

маточного раствора и возвращение его на растворение сильвинита; 7) удаление или утилизация отходов производства.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и материалы: химические стаканы на 250 мл, 100 мл и 50 мл; стеклянная палочка, стеклянная воронка, пипетка на 1 и 2 мл, фильтр Шотта, фарфоровый бюкс, колба Бюнзена, воронка Бюхнера, электромотор, мешалка, мензурка на 25 мл, термометр, электроплитка, асбестовая сетка, технические весы с разновесами, аналитические весы, фильтровальная бумага, шпатель.

Реактивы: сильвинит, раствор уксусной кислоты (10 %-ный); кобальтонитрит натрия.

Методика выполнения работы

Получение хлорида калия. Разделение хлоридов калия и натрия основано на различной растворимости этих веществ. Поскольку растворимость хлорида калия в отличие от растворимости хлорида натрия резко возрастает с температурой, отделение хлорида калия можно провести охлаждением горячего насыщенного раствора смеси солей, из которых и будет выделяться хлорид калия.

Растворение сильвинита проводится в стакане, снабженном мешалкой и термометром (рис. 2.1). Выщелачивание сильвинита проводится щелоком. Для его получения отвешивают в стакане 25 г сильвинита, наливают 50 мл воды, нагревают при перемешивании на закрытой плитке до кипения. После этого быстро отделяют раствор от осадка либо на воронке для горячего фильтрования, либо на воронке Бюхнера в вакууме водоструйного насоса. Оставшийся на фильтре осадок переносят обратно в стакан, а фильтрат охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают выпавший осадок хлорида калия и маточным раствором снова обрабатывают осадок в стакане. Эту операцию повторяют 2 раза, после чего остаток и выпавший из фильтрата осадок высушивают, взвешивают и анализируют на содержание хлорида калия. Маточный раствор после последнего отделения хлорида калия можно сохранить для использования в дальнейших опытах.

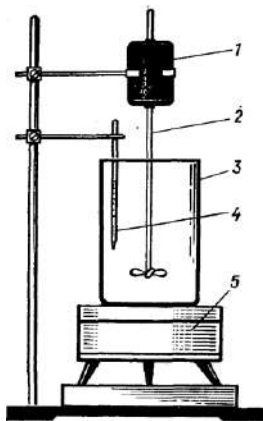


Рис. 2.1 Установка для разделения сильвинита:

1 – электромотор; 2 – мешалка; 3 – стакан; 4 – термометр; 6 – электроплитка

Анализ содержания хлорида калия. Для анализа продукта отвешивают на аналитических весах 0,2 г соли, растворяют ее в 10 мл воды, подкисляют 1 мл раствора уксусной кислоты. Предварительно рассчитывают количество кобальтонитрита натрия, необходимого для осаждения иона калия. Его берут на 50 % больше теоретически рассчитанного, растворяют в 5 мл воды, приливают по каплям к раствору хлорида калия, постоянно перемешивают. При этом выпадает желтый осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$. Осадок отфильтровывают фильтром Шотта и промывают 10 %-ным раствором уксусной кислоты. Затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 110 °С, взвешивают и рассчитывают процентное содержание хлорида калия во взятой навеске.

Вычисление результатов анализа

Вычисление содержания хлорида калия:

$$\text{содержание KCl [в \%]} = \frac{m_1 \cdot 0,1642 \cdot 100\%}{m_2},$$

где 0,1642 – аналитический фактор для определения количества хлорида калия по массе $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$; m_1 – масса осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$, г; m_2 – масса навески, г.

Оформление отчета по работе

В отчете необходимо кратко законспектировать теоретическое введение к работе, привести описание методики лабораторного получения и анализа хлорида калия. Результаты работы должны быть оформлены в виде таблицы 2.

Таблица 2

Наименование исходного сырья и его количество, г	Масса полученного хлорида калия, г	Массовая доля KCl во взятой навеске, %

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте роль калия и калийных удобрений в жизнедеятельности растений.
2. Назовите основные виды калийных удобрений.
3. Сырье для производства калийных удобрений.
4. Промышленные способы разделения хлоридов калия и натрия.
5. В чем состоит сущность флотационного метода получения хлорида калия?
6. Какие группы флотационных реагентов используются и их назначение?
7. В чем сущность галургического метода получения хлорида калия?

Работа 2. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Цель работы. Изучить важнейшие азотные удобрения, получить сульфат аммония и / или нитрат аммония, провести анализ полученных удобрений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Азот входит в состав всех белков. Белки являются важной частью человеческого организма. В сутки человек потребляет 70–100 г белков, содержащих 13–16 г азота. В растительных белках содержится 16–18 % азота. Азот входит и в состав хлорофилла, с помощью которого растения ассимилируют углерод из находящегося в атмосфере диоксида углерода и солнечную энергию.

Однако только растения способны синтезировать белковые вещества непосредственно из нитратных или аммонийных соединений и этим обеспечивают человека и животных белками. Запасы природных соединений азота ограничены. Есть залежи натриевой селитры в Чили, калиевой селитры в Индии, немного азота есть в углях (1,0–2,5 %), нефти (0,02–1,5 %), торфе. Но основное количество азота ($4 \cdot 10^{15}$ тонн) содержится в атмосферном воздухе. В результате круговорота азота в природе происходит синтез из элементарного азота и его соединений, которые потребляются растениями и животными и последующее частичное разложение соединений азота снова до азота. Потери фиксированного азота почвой связаны с денитрификацией его соединений, вызываемое особыми бактериями, находящимися в почве. Часть связанного азота вымывается из почвы водой и уносится в моря. Значительное количество азота, усваиваемого сельскохозяйственными растениями, вообще не возвращается в почву. Все это требует непрерывного внесения азота в почву.

Таким образом, проблема получения соединений азота является жизненно важной для развития человечества. Применение азотных удобрений сопровождается увеличением процента белка в зерне и листьях растений, повышением урожайности и улучшением качества кормовых культур.

Все азотные удобрения хорошо растворяются в воде и легко усваиваются растениями, особенно нитратные, так как анион NO_3^- обладает высокой подвижностью в почве. Однако хорошо растворимые азотные удобрения, особенно нитраты, вымываются из почвы. Некоторая доля азота под действием микроорганизмов восстанавливается из иона NO_3^- до N_2 и N_2O и улетучивается в атмосферу (денитрификация). Поэтому минеральный азот в почве практически не накапливается и его необходимо вносить в больших количествах.

Азотные удобрения подразделяются на 4 группы:

- 1) аммиачные, содержащие азот в форме катиона NH_4^+ ;
- 2) нитратные, содержащие азот в форме анионов NO_3^- ;
- 3) аммиачно-нитратные, содержащие NH_4^+ и NO_3^- ;
- 4) амидные, содержащие азот в форме NH_2 .

Наиболее распространенными минеральными азотными удобрениями являются: аммиачная селитра, или нитрат аммония, сульфат аммония, аммофосы, или фосфаты аммония, мочевины, нитраты кальция, натрия и калия, а также получаемые на основе этих солей смешанные и сложные удобрения (табл. 3).

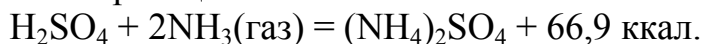
Таблица 3

ВАЖНЕЙШИЕ АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Название удобрения	Главные компоненты	Содержание основных действующих веществ
Аммиак жидкий	NH_3	82,3 % N
Аммиак водный	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	16,5 – 20,5 % N
Нитрат аммония	NH_4NO_3	32 – 35 % N
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,9 – 21 % N
Нитрат натрия	NaNO_3	15 – 16 % N
Нитрат кальция	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13 – 15 % N
Карбамид (мочевина)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46 % N
Карбамидо-формальдегидное	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$	33 – 42 % N

Сульфат аммония является одним из распространенных видов азотных удобрений. Производство сульфата аммония впервые было осуществлено в конце XVIII века на газовых заводах.

После первой мировой войны для производства сульфата аммония стали применять синтетический аммиак. Получение сульфата аммония выражается уравнением реакции:



Реакция протекает в приборе, который называется сатуратором. При нейтрализации аммиака 75–78 %-ной серной кислотой в реакционном аппарате выделяется значительное количество тепла, за счет которого происходит испарение воды и концентрирование получаемого раствора сульфата аммония. Для получения более крупных кристаллов содержание свободной кислоты в растворе должно быть в пределах 10–15 г серной кислоты в 1 л. При более высокой концентрации кислоты получают пересыщенные растворы, из которых выпадают мелкие кристаллы сульфата аммония.

Полученные кристаллы сульфата аммония отделяют от раствора центрифугированием, промывают водой и сушат в барабанных сушилках.

В лаборатории сульфат аммония можно получить в приборе, в котором в качестве сатуратора можно использовать промывалку Дрекслея (рис. 2.2, см. ниже).

Получение *аммиачной селитры* основано на нейтрализации азотной кислоты аммиаком по уравнению:



Реакция нейтрализации проводится в аппарате, который называется нейтрализатором. Выделяющееся тепло используется в промышленности для концентрирования получающего раствора нитрата аммония. При использовании более концентрированных растворов исходной азотной кислоты условия для выпаривания растворов нитрата аммония улучшаются, так как вследствие меньшего объема растворов его температура становится выше. Так, при использовании 58–60 %-ной азотной кислотой из нейтрализатора выходит 85–90 %-ный раствор нитрата аммония, а при работе на 48 %-ной азотной кислоте получается раствор содержащий 70 % нитрата аммония. Из нейтрализатора вытекает слабокислый раствор нитрата аммония, и его направляют в донейтрализатор, где он перемешивается с аммиачной водой до слабощелочной реакции. Затем раствор поступает в выпарной аппарат, в котором он выпаривается до 97–98,5 %-ной концентрации и поступает в башню на грануляцию.

В лаборатории в качестве нейтрализатора можно использовать муфту от водяного холодильника (рис. 2.3, см. ниже). В муфту вставляется форштос, тонкий конец которого обрезан на уровне нижнего бокового соска муфты.

В верхнюю расширенную часть форштоса вставляется резиновая пробка с капельной воронкой и изогнутой стеклянной трубкой. Муфта и форштос заполняются насадкой из мелко нарезанных стеклянных трубок до уровня верхнего соска муфты. Нижний конец муфты закрывается резиновой пробкой с вставленной в нее короткой стеклянной трубкой и соединительной резиновой трубкой с зажимом.

Собранный нейтрализатор соединяют с колбой Вюрца, укрепленной на штативе.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и материалы: штатив с набором лапок, колба Вюрца, пробка, промывалка Дрекслера, кристаллизатор, электрическая плитка, асбестовая сетка, воронка Бюхнера, колба Бюнзена, стеклянная палочка, пинцет, набор ареометров, цилиндр на 250 мл, мензурка на 25 мл, стеклянные стаканы на 150 и 200 мл, коническая колба на 100 мл, бюретка, теххимические весы с разновесами, фарфоровая чашка, фарфоровая ступка.

Реактивы: раствор серной кислоты (75 %-ный); раствор гидрата окиси аммония (25 %-ный); 0,5 н раствор щелочи (KOH или NaOH); 0,5 н раствор серной кислоты; 1 %-ный раствор фенолфталеина в этиловом спирте.

Приготовление некоторых реактивов.

1. 0,5 н раствор щелочи (KOH или NaOH) готовят из фиксанала или 28,06 г NaOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 литра.

2. 0,5 н раствор серной кислоты готовят из фиксанала или 14 мл конц. H_2SO_4 прилить к 200–300 мл дистиллированной воды и довести объем до 1 литра.

3. Фенолфталеин. 1 %-ный раствор фенолфталеина в этиловом спирте ректификате.

Нормальность растворов в данном анализе устанавливается с точностью 0,0001 н.

Методика выполнения работы

Получение сульфата аммония. Собрав прибор в соответствии с рисунком 2.2, отмеривают мензуркой 20 мл 75 %-ного раствора серной кислоты и наливают ее в сатуратор.

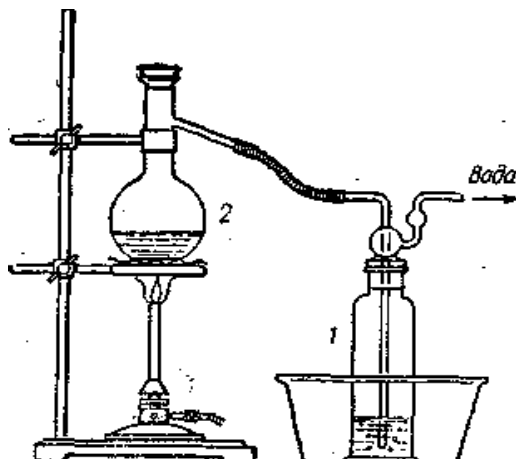
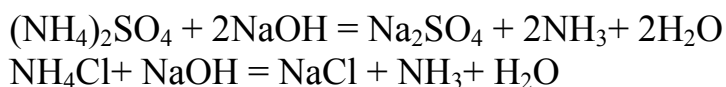


Рис. 2.2 Прибор для получения сульфата аммония:
1 – промывалка-нейтрализатор (промывалка Дрекслея); 2 – колба Вюрца

В колбу Вюрца наливают 100–120 мл 25 %-ного раствора гидрата окиси аммония. Закрывают колбу пробкой и начинают осторожно нагревать колбу через асбестированную сетку на плитке. Постепенно повышая температуру, доводят раствор аммиака до слабого кипения. Процесс ведут до получения слабокислого раствора и выделения кристаллов сульфата аммония. Испытав раствор на кислотность, отфильтровывают выпавшие кристаллы сульфата аммония через воронку Бухнера. Отфильтрованные кристаллы промывают 2–3 раза холодной дистиллированной водой, осадок переносят во взвешенную фарфоровую чашку и высушивают его в сушильном шкафу при температуре 110–115 °С до постоянного веса. Затем чашку с осадком охлаждают и взвешивают. По разности веса чашки с осадком и без осадка находят вес полученного сульфата аммония.

Вычисляют теоретический выход сульфата аммония по количеству взятой серной кислоты, а затем вычисляют выход сульфата аммония в процентах по отношению к теоретическому выходу его по серной кислоте.

Определение содержания аммиачного азота методом открытого кипячения в навеске сульфата аммония. Определение основано на том, что при кипячении раствора удобрения, содержащего азот в аммонийной форме, с раствором щелочи образующийся аммиак улетучивается. Его количество эквивалентно количеству щелочи, вступившей в реакцию.



Избыток щёлочи, не вступившей в реакцию, оттитровывают кислотой соответствующей нормальности. В работе используются растворы кислоты и щёлочи точно установленной нормальности.

Ход анализа

1. Растереть в фарфоровой ступке 30–40 г аммиачного удобрения.
2. Взять на технических весах навеску 10 г (в двукратной повторности), перенести в химический стакан объёмом 150–200 мл, растворить в дистиллированной воде, размешивая стеклянной палочкой.
3. Отфильтровать раствор в мерную колбу ёмкостью 200 мл через воронку диаметром 8–10 см с бумажным обычным фильтром, довести водой до метки, закрыть и взболтать.
4. Взять пипеткой 25 мл фильтрата в колбу коническую объёмом 100 мл, прилить к нему из бюретки 50 мл 0,5 н раствора щёлочи.
5. Перемешать раствор, закрыть маленькой воронкой (диаметром 2–2,5 см), кипятить на электроплитке, упаривая раствор до 1/3 первоначального объёма под тягой.
6. Раствор охладить до комнатной температуры, стенки воронки и колбы омыть холодной дистиллированной водой из промывалки.
7. Оттитровать избыток щелочи 0,5 н раствором H_2SO_4 из бюретки прибавив 2–3 капли фенолфталеина, до перехода малиновой окраски к бесцветной.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Содержание N [\%]} = \frac{(V_1 \cdot C_{\text{нщ}} \cdot V_2 \cdot C_{\text{нк}}) \cdot 0,014 \cdot P \cdot 100}{m_{\text{н}}},$$

где V_1 – объем щёлочи, прилитый к раствору удобрения, мл; $C_{\text{нщ}}$ – нормальность щёлочи; V_2 – объем серной кислоты пошедшей на титрование, мл; $C_{\text{нк}}$ – нормальность серной кислоты; P – разведение $200/25=8$; 0,014 – мг-экв азота; $m_{\text{н}}$ – навеска удобрения, г.

Результаты анализа оформляют в виде таблицы 5.

Оформление отчета по работе

Для отчета необходимо представить:

- 1) описание методики выполнения работы с рисунком установки;
- 2) пробирку с полученным сульфатом аммония для коллекции минеральных удобрений;
- 3) результаты работы, оформленные в виде таблиц 4 и 5.

Таблица 4

Объем 75% H_2SO_4 (мл)	Объем 25% NH_4OH (мл)	Получено (NH_4) $_2\text{SO}_4$ (г)	Выход (NH_4) $_2\text{SO}_4$ (в %)

Таблица 5

Удобрение	Навеска, г	$\text{Сн}_{\text{щ}}$, н	V щелочи, мл	Сн_k , н	V кислоты, мл	% азота

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Оборудование и материалы: капельная воронка, форштос, муфта водяного холодильника, соединительная резиновая трубка с зажимом, химический стакан на 100 мл, колба Вюрца, штатив с набором лапок, кристаллизатор, электрическая плитка, асбестовая сетка, воронка Бюхнера, колба Бюнзена, стеклянная палочка, пинцет, набор ареометров, цилиндр на 250 мл, мензурка на 25 мл, стеклянные стаканы на 150 и 200 мл, коническая колба на 100 мл, бюретка, теххимические весы с разновесами, фарфоровая чашка, фарфоровая ступка.

Реактивы: раствор азотной кислоты (48–52 %-ный); раствор гидрата окиси аммония (25 %-ный); 0,5 н раствор щелочи (KOH или NaOH); 0,1 н раствор щелочи (KOH или NaOH); 1 %-ный раствор фенолфталеина в этиловом спирте; метилоранж.

Приготовление некоторых реактивов.

1. Индикаторы. Метилоранж (0,5 г растворить в 100 мл дистиллированной воды). Фенолфталеин 1,0 г растворить в 100 мл этилового спирта).

2. 0,1 н раствор щелочи (в капельнице) готовят из фиксанала или 5,6 г KOH или 4 г NaOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объём до 1 литра.

3. 0,5 н раствор щелочи (KOH или NaOH) готовят из фиксанала или 28,06 г KOH или 20 г NaOH растворить в дистиллированной воде и довести объём до 1 литра. Нормальность щёлочи устанавливают с точностью 0,0001 н.

Методика выполнения работы

Получение нитрата аммония. Собрав прибор в соответствии с рисунком 2.3, отмеривают мензуркой 20 мл 48–52 %-ной азотной кислоты и наливают ее в капельную воронку. Одновременно с этим проверяют концентрацию взятой азотной кислоты. Для этого осторожно наливают азотную кислоту в цилиндр и ареометром устанавливают удельный вес кислоты. Затем по приложению (табл. 1) находят процентное содержание азотной кислоты во взятой кислоте и вычисляют общее количество кислоты в 20 мл. После этого отмеривают 50 мл концентрированного (25–30 %-ного) раствора аммиака и наливают его в колбу Вюрца. Закрывают колбу пробкой и начинают осторожно нагревать ее через асбестированную сетку на плитке.

При этом растворимость аммиака понижается и он начинает отгоняться в нейтрализатор. Одновременно с этим открывают капельную воронку и каплями спускают азотную кислоту в нейтрализатор. При взаимодействии азотной кислоты с аммиаком образуется нитрат аммония в виде белого тумана, конденсирующегося в жидкость. Спустив кислоту и закрыв кран капельной воронки (1), продолжают нагревать колбу с аммиаком до слабого кипения. Через 10 минут выпускают раствор нитрата аммония из нейтрализатора в химический стакан. Испытывают кислотность раствора лакмусовой бумагой, и если раствор кислый, его вновь переливают в капельную воронку и каплями спускают в нейтрализатор.

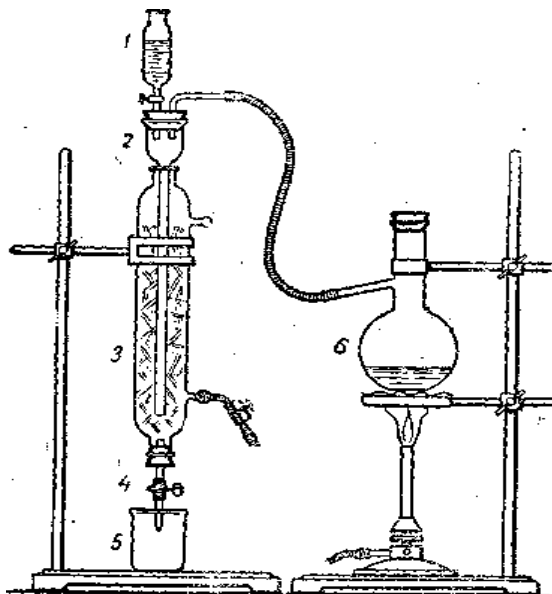


Рис. 2.3 Прибор для получения азотных удобрений:

- 1 – капельная воронка; 2 – форштос; 3 – муфта водяного холодильника;
4 – соединительная резиновая трубка с зажимом; 5 – химический стакан на 100 мл;
6 – колба Вюрца

Эту операцию повторяют до тех пор, пока раствор нитрата аммония не примет щелочной реакции. После того как раствор нитрата аммония делается щелочным, его сливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку. Прекращают нагревание аммиака в колбе Вюрца и 2 раза промывают капельную воронку 5 мл дистиллированной воды. Промывные воды также сливают в фарфоровую чашку. Затем фарфоровую чашку с раствором нитрата аммония ставят в песочную баню и выпаривают раствор, периодически помешивая его стеклянной палочкой. Когда температура расплава достигнет 160 °С, нагревание прекращают и снимают фарфоровую чашку с песочной бани. После охлаждения чашку с аммиачной селитрой взвешивают и находят вес полученной аммиачной селитры.

Зная вес полученной селитры, определяют выход ее в процентах от количества взятой азотной кислоты.

Например, для получения селитры было взято 20 мл 50 %-ной кислоты с удельным весом 1,316 и 50 мл 25 %-ного аммиака. На основании этих данных в

начале вычисляют теоретический выход селитры, пользуясь следующей методикой:

1) 20 мл 50 %-ного раствора азотной кислоты (уд. вес 1,316) весят
 $20 \cdot 1,316 = 26,320$ г.

2) в 100 г 50 %-ного раствора азотной кислоты содержится 50 г азотной кислоты, а в 26,32 г содержится x г, откуда

$$X = \frac{26,32 \cdot 50}{100} = 13,16 \text{ (г)}$$

3) по уравнению реакции $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$

63 г азотной кислоты образуют 80 г нитрата аммония, а 13,16 образуют x г, следовательно,

$$X = \frac{13,16 \cdot 80}{63} = 16,711 \text{ (г)}$$

4) фактически же было получено 16,32 г нитрата аммония. Следовательно, выход нитрата аммония в % к теоретическому будет равен:

$$\frac{16,32 \cdot 100}{16,711} = 97,66 \text{ (\%)}$$

Определение в удобрениях аммиачного азота формалиновым методом

Определение основано на количественном связывании аммиака с помощью формалина в органическое соединение гексаметиленetetрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Аммиачные удобрения в нейтральной среде при взаимодействии с формалином (водным раствором формальдегида HCON) образуют минеральную кислоту в количестве, эквивалентном количеству аммиачного азота в анализируемой навеске удобрения:



По количеству образовавшейся кислоты, которая учитывается титрованием щёлочью (NaOH или KOH), определяется процент азота в удобрении.

Ход анализа

1. Растереть в фарфоровой ступке 30–40 г исследуемого удобрения.
2. На технических весах взять навеску 10 г, перенести в стакан ёмкостью 150–200 мл и растворить в небольшом количестве 50–100 мл дистиллированной воды.
3. Отфильтровать раствор через воронку диаметром 8–10 см с обычным бумажным фильтром в мерную колбу объёмом 250 мл, довести водой до метки, закрыть пробкой, взболтать.

4. Взять пипеткой 10 мл фильтрата в химический стакан на 100–150 мл, прибавить 2–3 капли индикатора метилоранж. Если появится розовая окраска, указывающая на кислую реакцию раствора, следует нейтрализовать кислотность, прибавляя по каплям 0,1 н раствор щёлочи до появления жёлтой окраски.

5. В другой химический стакан объёмом 100–150 мл прилить цилиндром 10 мл 20 %-го раствора формалина. Так же, как и в испытуемом растворе, проверить реакцию реактива и если нужно, нейтрализовать кислотность 0,1 н раствором щёлочи до жёлтой окраски.

6. Влить раствор формалина в стакан с испытуемым раствором и перемешать. Реакция протекает моментально, от образовавшейся кислоты окраска раствора от жёлтой переходит в розовую.

7. Прибавить к раствору 2–3 капли фенолфталеина и титровать 0,5 н раствором щёлочи до второго изменения окраски - от жёлтой (после розовой) к малиновой.

Примечание. Внимательно следить за изменением окраски, так как от присутствия индикаторов (метилоранжа, фенолфталеина) цвет раствора при титровании изменяется дважды: 1 – из розового в жёлтый при $pH=6,2$ по метилоранжу; 2 – из желтого в малиновый при $pH=8,2$ по фенолфталеину.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Содержание N [\%]} = \frac{V \cdot C_{\text{нщ}} \cdot 0,014 \cdot P \cdot 100}{m_{\text{н}}}$$

где V – объем щёлочи пошедшей на титрование, мл; $C_{\text{нщ}}$ – нормальность щелочи; P – разведение $200/10=20$; 100 – для выражения данных в процентах; 0,014 – мг-экв азота, $m_{\text{н}}$ – навеска удобрения, г.

Оформление отчета по работе

Для отчета необходимо представить:

- 1) описание методики выполнения работы с рисунком установки;
- 2) пробирку с полученным нитратом аммония для коллекции минеральных удобрений;
- 3) результаты работы, оформленные в виде таблиц 6 и 7:

Таблица 6

Количество HNO_3 в			Масса NH_4NO_3 , г		Выход NH_4NO_3 , %
мл	%	г	практическая	теоретическая	

Удобрение	Навеска, г	Разведение	С _{нц} , н	V щелочи, мл	% азота

Контрольные вопросы

1. Укажите роль азота для жизнедеятельности растений. Чем вызвана необходимость введения в почву азотных удобрений на современном этапе земледелия?
2. Охарактеризуйте основные виды азотных минеральных удобрений. Приведите классификацию современных азотных удобрений.
3. Охарактеризуйте физико-химические основы процесса синтеза сульфата аммония.
4. Охарактеризуйте физико-химические основы процесса синтеза нитрата аммония.
5. Экологические проблемы использования азотных минеральных удобрений в сельском хозяйстве.

Работа 3. ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРФОСФАТА И ЕГО АНАЛИЗ

Цель работы. Изучить важнейшие фосфорные удобрения и сущность процессов их получения. Получить суперфосфат и провести его анализ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Соединения фосфора играют важную роль в дыхании и размножении растений. Они содержатся во многих жизненно важных веществах растительной ткани (ферментах, витаминах и др.). Наибольшее их количество находится в семенах в виде сложных белков – нуклеопротеидов (до 1,6 % в пересчете на P_2O_5), из которых построены хромосомы – носители наследственности. Усиление питания фосфором увеличивает количество семян, то есть долю зерновых культур, повышает засухоустойчивость, морозоустойчивость растений и содержание в них ценных веществ – крахмала в картофеле, сахарозы в сахарной свекле и т. п.

Вынос фосфора с урожаем в 2–3 раза меньше, чем азота. Верхний слой почвы содержит 0,02–0,5 % фосфора в виде органических и неорганических соединений. Фосфор малоподвижен в почве и может в ней накапливаться, но при этом часть его превращается в формы, плохо усваиваемые растениями. Поэтому приходится вносить значительные количества фосфорных удобрений. Чем выше урожайность, тем больше выносятся из почвы питательных веществ.

Простые фосфорные удобрения, это кальциевые соли фосфорной (ортофосфорной) кислоты различного состава. В отличие от калийных и азотных удобрений фосфорные удобрения обладают различной растворимостью, которая зависит от природы соли. По растворимости фосфорные удобрения подразделяются на: водорастворимые (группа I);

растворимые в органических кислотах или усвояемые (группа II); нерастворимые или растворимые только в сильных минеральных кислотах (группа III).

По содержанию питательного элемента фосфорные удобрения делятся на концентрированные (более 30 % P_2O_5) и неконцентрированные (менее 30 % P_2O_5). В таблице 8 приведены важнейшие фосфорные удобрения.

Таблица 8

ВАЖНЕЙШИЕ ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Название удобрения	Главные компоненты	Содержание основных действующих веществ
Суперфосфат простой	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaSO_4$	14 – 21 % P_2O_5
Суперфосфат двойной	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	40 – 52 % P_2O_5
Преципитат	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	27 – 40 % P_2O_5
Фосфоритная мука	$Ca_5F(PO_4)_3$	16 – 35 % P_2O_5
Обесфторенный фосфат	$3CaO \cdot P_2O_5 + 4CaO \cdot P_2O_5$	20 – 38 % P_2O_5

Сырьем для производства фосфорных удобрений служат природные фосфатные руды: апатиты и фосфориты. Основным фосфорсодержащим компонентом в них являются двойные соли трикальцийфосфата состава $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX$, где $X = F, OH, Cl$. В соответствии с этим различают: фторапатиты ($X = F$) и гидроксилapatиты ($X = OH$).

Апатиты представляют собой породы вулканического происхождения, имеют крупнозернистую структуру и помимо фтор(гидроксил)apatита, содержат нефосфатные минералы, основным из которых является нефелин состава $Na_2O \cdot (K_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Поэтому для производства фосфорных удобрений используется продукт предварительного обогащения апатитовых руд – апатитовый концентрат, содержит до 40 % P_2O_5 , выход которого составляет около 20 % от массы апатитово-нефелиновой руды.

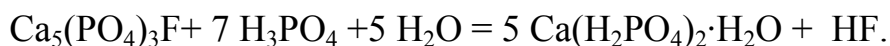
Фосфориты – руды осадочного происхождения, высокодисперсны и содержат фосфор в виде фторапатита и апатитоподобных минералов переменного состава. Содержание фосфора в фосфоритах колеблется от 16 до 30 % P_2O_5 .

Методы переработки фосфатного сырья существенно зависят от состава руды и могут быть механическими и химическими. Механической обработкой (измельчением) получают простейшие фосфорные удобрения – фосфоритную муку и металлургические шлаки. Задачей химической переработки природных фосфатов в фосфорные удобрения является превращение нерастворимого трикальцийфосфата (ТКФ) в такие соединения фосфора, которые легко усваиваются растениями и являются высококонцентрированными, то есть содержат возможно больше P_2O_5 в усвояемой форме при минимальном количестве балласта и вредных примесей.

Химическая переработка природных фосфатов может быть осуществлена тремя методами: химическим разложением, восстановлением углеродом и

термической обработкой. Наиболее распространенный метод переработки фосфатного сырья – его разложение серной, фосфорной или азотной кислотами, используемое в промышленных масштабах для производства фосфорных удобрений.

Двойной суперфосфат получают фосфорнокислотным разложением природных фосфатов:



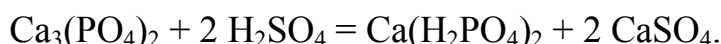
Так как для производства фосфорной кислоты используется то же фосфорное сырье, то производство двойного суперфосфата складывается из двух последовательных стадий:

- производства фосфорной кислоты (стадия I), используемой как реагент во II стадии, и
- фосфорнокислотного разложения фосфатов с получением двойного суперфосфата (стадия II).

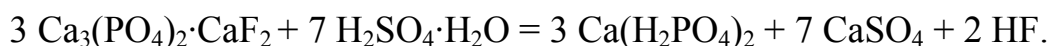
Наиболее распространенным фосфорным удобрением является *простой суперфосфат*. Он представляет собой порошок сероватого цвета, главными составными частями которого являются монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и безводный сульфат кальция CaSO_4 , который улучшает физические свойства суперфосфата, придавая ему сухость и рассыпчатость.

Простой суперфосфат получается в результате взаимодействия апатитового концентрата или фосфоритной муки с серной кислотой. В зависимости от соотношения между реагирующими компонентами при разложении трикальцийфосфата серной кислотой получается фосфорная кислота, или кислые фосфаты кальция. Последние образуются тогда, когда серной кислоты не хватает для связывания всего кальция в сульфат.

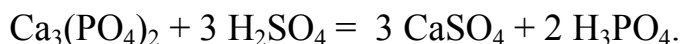
В производстве простого суперфосфата разложение природного фосфорита, состоящего в основном из трикальцийфосфата, проводят по следующему уравнению:



Если сырьем служит апатитовый концентрат, то реакция образования суперфосфата протекает по уравнению:



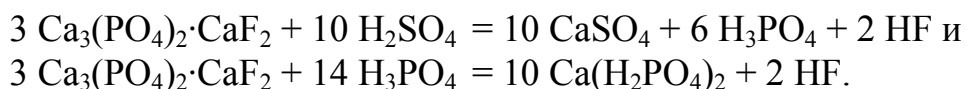
Приведенные уравнения отражают лишь конечный результат процесса образования простого суперфосфата. Практически этот процесс протекает в две стадии. Вначале реакция идет на поверхности твердых частиц фосфата при большом избытке серной кислоты. При этом фосфорит реагирует с избыточным количеством серной кислоты по уравнению:



Образовавшаяся фосфорная кислота постепенно вступает во взаимодействие с остальной частью трикальцийфосфата с образованием монокальцийфосфата по уравнению:



В случае работы на апатитовом концентрате процесс протекает по следующим уравнениям:



Образующийся монокальцийфосфат находится сначала в растворе; он постепенно насыщает раствор, а при перенасыщении раствора выпадает в осадок в виде одноводного кристаллогидрата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В результате экзотермичности реакций разложения трикальцийфосфата температура смеси повышается до 100 °С, что способствует частичному испарению воды. Вследствие присоединения воды к монокальцийфосфату, его кристаллизации и расхода кислоты смесь постепенно загустевает и превращается в хрупкую пористую массу. Этот процесс носит название вызревания. Первая стадия разложения фосфата протекает быстро, вторая же стадия протекает сравнительно медленно, так как по мере уменьшения фосфорной кислоты в растворе и накопления монокальцийфосфата в осадке скорость реакции уменьшается. Для полного разложения фосфата требуется длительное время. На практике обычно не дожидаются полного завершения реакции, и суперфосфат после 10–30 дней хранения на складе, несмотря на наличие в нем некоторого количества неразложившейся соли свободной фосфорной кислоты, отгружают потребителю как готовый продукт.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и материалы: фарфоровая ступка, фарфоровая чашка, теххимические весы с разновесом, мензурка, мерная колба на 250 мл, бюретка, штатив с набором лапок, электроплитка, асбестовая сетка, стаканы на 250 мл, сушильный шкаф, набор сит для просеивания, стеклянная воронка.

Реактивы: апатитовый концентрат, фосфоритная мука, серная кислота разной концентрации, 3,5 %-ный раствор нитрата аммония, раствор молибдата аммония, 25 %-ный раствор азотной кислоты, 1 %-ный раствор азотной кислоты, 1 %-ный раствор нитрата калия, 1 н раствор едкого натра, 0,1 н раствор азотной кислоты.

Приготовление некоторых реактивов.

Для приготовления раствора молибдата аммония соль измельчают в фарфоровой ступке и в количестве 150 г растворяют в 1 л воды. Полученный раствор вливают небольшими порциями в 1 л азотной кислоты плотностью 1,20 (32,36 %) и после каждой порции смесь перемешивают. Дают раствору постоять 5–7 дней, после чего его отфильтровывают от выпавшего осадка. Фильтрат собирают в склянку с притертой пробкой.

Методика выполнения работы

Получение простого суперфосфата. Пользуясь приведенными уравнениями реакций, вычисляют необходимое количество сырья, то есть фосфоритной муки или апатитового концентрата, для получения 10 г суперфосфата без учета пустой породы и примесей.

На теххимических весах берут навеску исходного сырья с точностью до 0,01 г, затем рассчитывают количество серной кислоты, необходимой для реакции с навеской фосфатного сырья. Отмеривают мензуркой вычисленное количество серной кислоты с избытком в 5–10 % на реакции с примесями.

Если исходная кислота концентрированная, то разбавляют ее до 62–65 %-ной концентрации, так как при более высоком содержании серной кислоты на поверхности частиц непрореагировавшего апатита образуется плотная пленка сернокислого кальция, которая затрудняет в дальнейшем протекание реакции с фосфорной кислотой. При разбавлении кислоту тонкой струей вливают в воду.

Навеску фосфата помещают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, затем постепенно приливают серную кислоту и тщательно перемешивают полученную пульпу стеклянной палочкой в течение 5–10 мин. Разложение апатита нужно обязательно проводить под сильной тягой ввиду выделения ядовитого фтористого водорода. После этого фарфоровую чашку с суперфосфатной массой помещают в сушильный шкаф и высушивают ее при температуре не выше 105 °С до постоянного веса. Зная вес чашки с суперфосфатом и вес пустой чашки, вычисляют количество полученного суперфосфата и записывают в таблицу 9 отчета.

Сухой суперфосфат растирают в фарфоровой ступке, просеивают через сито и насыпают в пробирку для изготовления коллекций минеральных удобрений.

Качество суперфосфата определяется процентным содержанием воднорастворимой пятиокиси фосфора в полученном продукте.

Определение воднорастворимой пятиокиси фосфора в суперфосфате. Навеску 0,5 г суперфосфата, взятую на аналитических весах, пересыпают в химический стакан и тщательно растирают с 25 мл воды. Жидкость декантируют на фильтр и фильтруют в мерную колбу на 250 мл. Остаток в стакане еще три раза растирают с 25 мл воды и после отстаивания раствора каждый раз декантируют его на фильтр. После этого остаток переносят на тот же фильтр и промывают дистиллированной водой, пока не наберется примерно 200 мл фильтрата. В случае помутнения фильтрата его подкисляют несколькими каплями азотной кислоты. Затем доливают в колбу воды до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит воднорастворимую пятиокись. В осадке же остается цитратнорастворимая, а также нерастворимая фосфорная кислота и гипс. В полученном растворе производят определение фосфорного ангидрида молибдатным методом.

Ход анализа

Отбирают пипеткой 25 мл водной вытяжки, переносят ее в химический

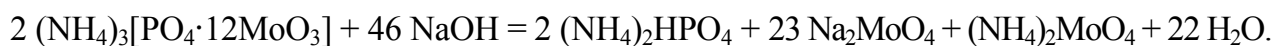
стакан емкостью 250 мл и осаждают фосфорную кислоту молибденовой жидкостью в присутствии избытка азотной кислоты. При этом протекает следующая реакция



Для осаждения в стакан с водной вытяжкой приливают 40 мл 3,5-процентного раствора NH_4NO_3 и 20 мл 25 %-ного раствора азотной кислоты. Нагревают раствор до кипения, а затем постепенно вливают в него 120 мл нагретого до 60–75° С раствора молибдата аммония и оставляют на 15 мин при постоянном помешивании стеклянной палочкой.

Желтый осадок фосфоромолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ отфильтровывают через плотный фильтр с синей лентой и промывают сначала разбавленным 1 %-ным раствором азотной кислоты до полного удаления следов железа (проба 3 %-ным раствором роданистого аммония), а затем 1 %-ным раствором нитрата калия до полного удаления азотной кислоты (проба с фенолфталеином – 10 мл фильтрата не должны обесцвечивать одну каплю щелочного раствора фенолфталеина). После промывки осадок вместе с фильтром помещают в коническую колбу емкостью 250–300 мл, приливают из бюретки 6 мл титрованного 1 н раствора едкого натра, добавляют 10 мл воды, закрывают колбу пробкой и осторожно встряхивают смесь до тех пор, пока желтый осадок не растворится, а фильтр не распадется на мелкие куски.

При растворении осадка щелочью протекает следующая реакция:



После растворения осадка раствор разбавляют до 100 мл водой, прибавляют 3 капли фенолфталеина и оттитровывают избыток едкого натра 0,1 н раствором азотной кислоты. Точка эквивалентности наблюдается не очень четко, поэтому обратное титрование производят осторожно и внимательно до исчезновения розовой окраски фенолфталеина от одной капли азотной кислоты.

Вычисление результатов анализа

1. Зная нормальность раствора азотной кислоты и ее объем, пошедший на титрование избытка едкого натра, а также зная нормальность едкого натра, вычисляют его объем, вступивший в реакцию с азотной кислотой, по формуле:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{HNO}_3}}{C_{\text{HNaOH}}} \text{ мл}$$

2. Найденное количество миллилитров раствора едкого натра вычи-

тают из общего объема едкого натра, прилитого в стакан для растворения осадка фосфоромолибдата аммония, и находят объем раствора едкого натра, пошедшего на растворение осадка.

3. 1 мл 1 н раствора едкого натра эквивалентен 3,085 мг пятиокси фосфора в осадке. Умножая число миллилитров раствора едкого натра, пошедших на растворение осадка, находят содержание пятиокси фосфора в процентах во взятой навеске суперфосфата по формуле:

$$\% \text{ содержание } P_2O_5 = \frac{V_{NaOH} \cdot 3,085}{1000 \cdot G} \%,$$

где G – навеска суперфосфата.

Оформление отчета по работе

В отчете необходимо привести описание методики лабораторного получения суперфосфата и определения воднорастворимого P_2O_5 , уравнения химических реакций, протекающих в ходе получения и анализа суперфосфата. Результаты работы должны быть оформлены в виде таблицы 9.

Таблица 9

Наименование исходного сырья и его количество, г	Получено суперфосфата, г	Содержание P_2O_5 водной вытяжки, %

Контрольные вопросы

1. Укажите роль фосфора для жизнедеятельности растений. Чем вызвана необходимость введения в почву фосфорных удобрений на современном этапе земледелия?
2. Приведите классификацию современных фосфорных удобрений.
3. Из какого сырья получают фосфорные минеральные удобрения?
4. Какие соединения получают кислотным разложением фосфатного сырья? Приведите примеры сернокислотного, азотнокислотного и фосфорнокислотного разложения фосфатов.
5. Физико-химические основы процесса синтеза простого суперфосфата.
6. Физико-химические основы процесса синтеза двойного суперфосфата поточным методом.

2.2 ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Одной из самых важных и сложных проблем человечества является обеспечение продуктами питания. Являясь одним из важнейших факторов окружающей среды, питание с момента рождения до самого последнего дня жизни человека влияет на его организм. Ингредиенты пищевых веществ, поступая в организм человека с пищей и преобразуясь в ходе метаболизма в результате сложных биохимических превращений в структурные элементы клеток, обеспечивают наш организм пластическим материалом и энергией, создают необходимую физиологическую и умственную работоспособность, определяют здоровье, активность и продолжительность жизни человека, его способность к воспроизводству.

На законах, методах и достижениях химии в пищевой промышленности основываются:

- технологии получения и применение пищевых добавок;
- методы анализа и исследования пищевых систем, их компонентов и добавок;
- методы выделения, фракционирования компонентов сырья и пищевых систем, их модификации.

Таким образом, внедрение химических методов в пищевую технологию дает возможность увеличить выход продукции и тем самым снизить ее себестоимость, а также решить один из важнейших вопросов современности – обеспечение населения планеты качественными продуктами питания.

Работа 4. АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Цель работы. Ознакомить с простыми и доступными методами анализа продуктов питания.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Продукты питания должны не только удовлетворять потребности человека в основных питательных веществах и энергии, но и выполнять профилактические и лечебные функции.

Негативное влияние на здоровье населения оказывает потребление некачественных, фальсифицированных и опасных для здоровья человека продуктов. На устранение этих недостатков и направлен закон РФ № 29-ФЗ «О качестве и безопасности пищевых продуктов» (2 января 2000 г.).

Решение этих вопросов требует знания методов исследования пищевого сырья и готовых продуктов. Химия является важной основой для разработки принципов и методов анализа пищевых систем.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

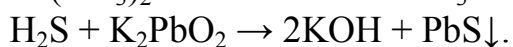
Оборудование и материалы: сырое мясо, сырая рыба, молоко, творог, химический стакан на 250 мл – 3 шт, пробирки, штатив для пробирок, скальпель, корковая пробка для пробирки, фильтровальная бумага, универсальная индикаторная бумага, спиртовой термометр, бюретка, стеклянная палочка.

Реактивы: 4 %-ный раствор нитрата свинца (II), 30 %-ный раствор гидроксида калия, 0,5 %-ный раствор красителя метиленового синего, раствор ацетата свинца, 2 %-ный раствор фенолфталеина, 0,1 М раствор гидроксида натрия.

Методика выполнения работы

Определение свежести мяса

Проба на сероводород. В раствор нитрата свинца (II) (4 %-ного) приливают 30 %-ный раствор гидроксида калия до растворения образующегося белого осадка. В небольшой химический стакан кладут кусочек испытуемого мяса. Стакан покрывают фильтровальной бумагой, которую в середине пропитывают 2–3 каплями полученного реактива. В случае присутствия сероводорода через 10–15 минут на бумаге, где был нанесен реактив, появляется бурое пятно. Это указывает на выделение сероводорода, который образуется при гниении мяса.



Темно-коричневый
осадок

Определение свежести мяса с помощью метиленовой синей. Мелко изрубленное мясо кладут в пробирку и заливают дистиллированной водой. Пробирку закрывают пробкой, сильно встряхивают и оставляют на полчаса при комнатной температуре. Затем приливают в пробирку 0,5 мл 0,5 %-ного раствора красителя метиленового синего и нагревают в стакане с горячей водой до 40–50°C. Если мясо свежее, то оно не обесцвечивает метиленовую синь в течение часа. Если же краситель обесцвечивается полностью или наполовину, то мясо не считается свежим.

Определение свежести рыбы

Испытание индикаторной бумагой. В теле рыбы делают глубокий надрез, в который помещают индикаторную бумагу, смоченную в дистиллированной воде. Бумагу прижимают стеклянной палочкой. Свежая и мороженная рыба имеют нейтральную или слабокислую реакцию. Если реакция щелочная или сильно кислая, это означает, что рыба недоброкачественна.

Проба на сероводород. Кусочек испытуемой рыбы кладут в пробирку, в которую опускают полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором ацетата свинца (бумага не должна касаться кусочка рыбы). Пробирку слегка

прикрывают корковой пробкой. Если в течение 15 минут бумага потемнеет, то рыба считается испорченной.

Определение свежести молока

Определение кислотности молока. Свежее молоко имеет 16–18 градусов кислотности по Тернеру. Предельная кислотность свежего молока 20 градусов. Если кислотность выше, то молоко начинает окисать. В химический стакан наливают 10 мл молока, 20 мл дистиллированной воды, 5 капель 2 %-ного раствора фенолфталеина. Смесь хорошо взбалтывают и титруют 0,1 М раствором гидроксида натрия до заметного розового окрашивания.

Определение свежести творога

Определение кислотности творога. Высший сорт творога имеет кислотность не более 200, 1-й сорт – не более 220, 2-й сорт – не выше 240. В химический стакан кладут 10 г творога и небольшими порциями приливают 20 мл воды, нагретой до 30–49°C. Творог тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Прибавляют 5 капель спиртового раствора фенолфталеина. Титруют 0,1 М раствором гидроксида натрия до исчезающей розовой окраски.

Вычисление результатов анализа

1. Вычисление кислотности молока (A_M):

$$A_M = V_{NaOH} \cdot 10,$$

где A_M – кислотность молока (в условных градусах Тернера), V_{NaOH} – объем 0,1 М раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование.

2. Вычисление кислотности творога (A_T):

$$A_T = V_{NaOH} \cdot 20,$$

где A_T – кислотность творога (в условных градусах Тернера), V_{NaOH} – объем 0,1 М раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование.

Оформление отчета по работе

В отчете необходимо привести описание методики определения свежести продуктов. Результаты анализа должны быть оформлены в виде таблицы 10.

Наименование пробы	Наименование исследуемого продукта			
	Мясо	Рыба	Молоко	Творог
Проба на сероводород				
Проба на метиленовый синий				
Проба на индикаторную бумагу				
Проба на кислотность (в градусах)				

Контрольные вопросы

1. Какое вещество образовывается в пробе на сероводород при гниении мяса и рыбы? Напишите уравнения реакций.
2. Известно, что метиленовый синий используется для обнаружения иона SCl_4 и как антидот при отравлениях цианидами, CO и H_2S . Какое вещество выделяется при анализе свежести мяса?
3. Чем вызвана кислотность молока, какая кислота образуется при окислении молока? Напишите уравнения реакции образования этой кислоты и ее нейтрализации гидроксидом натрия.

Работа 5. АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ЖИРОВ

Цель работы. Познакомиться с основными физико-химическими превращениями в процессе переработки и хранения жиров. Провести анализ качества жировых продуктов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пищевые продукты, содержащие 70 % и более триацилглицеридов, называются жировыми продуктами, – это выделенные и обработанные резервные жиры. По происхождению жировые продукты подразделяются на три группы: животные, растительные и искусственные.

К животным жировым продуктам относятся говяжий, бараний, свиной жиры, получаемые вытапливанием из жировой и костной тканей. К жировым продуктам растительного происхождения относятся масла, на 95–97 % состоящие из триацилглицеридов и небольшого количества сопутствующих веществ (фосфатиды, токоферолы, стеролы, пигменты). Сопутствующие вещества повышают биологическую ценность масел, стойкость при хранении, обуславливают их ароматические и вкусовые особенности, окраску.

Основные виды жировых продуктов, используемых в пищевой промышленности и питании, – растительные липиды (растительные жирные масла), получаемые из масличных растений, а также продукты их переработки: маргариновая продукция, майонез и другие.

Главным источником получения растительных пищевых масел являются соя, подсолнечник, арахис, хлопчатник, пальма, рапс, маслины, лен, клещевина и т. п.

Технология получения растительных масел, применяемая в настоящее время на масложировых предприятиях, включает извлечение масла (прессование и экстракция), его очистку (рафинация) и переработку.

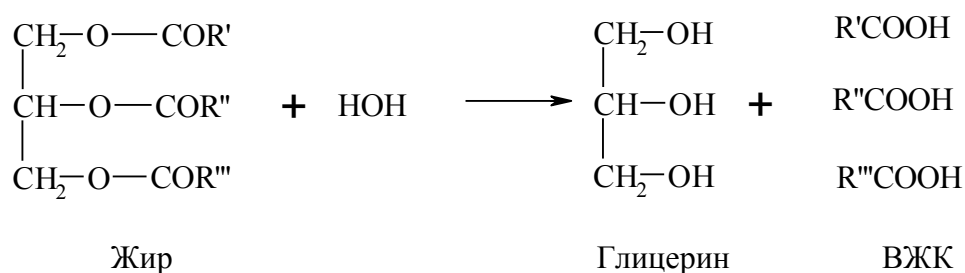
Извлечение масла прессованием осуществляется при значительном давлении (до 30 МПа) за очень короткое время 65-225 с). Однако этим способом невозможно выделить все масло.

Дальнейшее его извлечение проводят экстракцией неполярными органическими растворителями, главным образом экстракционным бензином. Экстракционный способ является наиболее эффективным способом, позволяющим извлечь практически все липиды.

При подготовке маслосодержащего материала к извлечению масла и маслодобытыванию (прессование, экстракция) в липидном комплексе протекают сложные химические и биохимические процессы:

1) гидролиз;

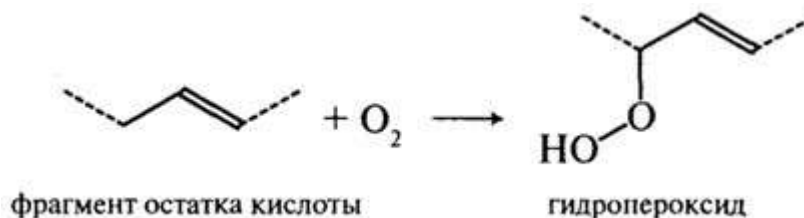
Полный гидролиз (кислотный, ферментный) триацилглицеридов можно выразить следующей схемой:



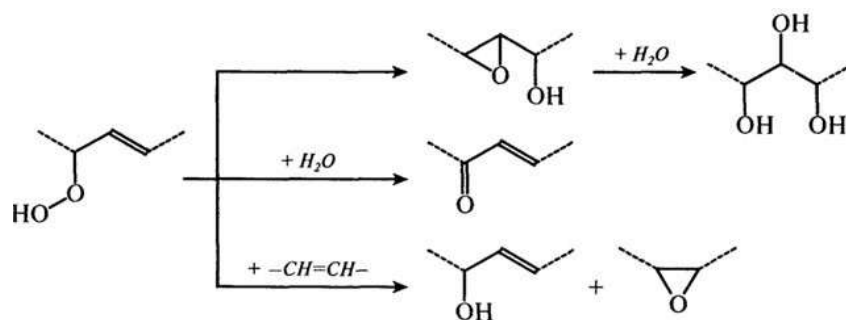
Щелочной гидролиз ацилглицеридов получил название омыления, так как в результате его образуются соли жирных кислот – мыла.

2) окисление триацилглицеридов;

Жиры и масла, особенно содержащие остатки ненасыщенных (линоленовой, линолевой, олеиновой) жирных кислот, окисляются кислородом воздуха. Начальными продуктами окисления являются разнообразные по строению пероксиды и гидропероксиды.



Они получили название первичных продуктов окисления. В результате их сложных превращений образуются вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды и кетоны, кислоты с углеродной цепочкой меньшей длины, чем в исходном жире, а также их разнообразные производные.



Именно вторичные продукты окисления, особенно карбонилсодержащие вещества, вызывают появление неприятного привкуса (прогоркания), а входящие в их состав летучие соединения обуславливают в то же время ухудшение запаха. Этот процесс получил название окислительного автокаталитического прогоркания процесса автоокисления жиров. В основе этого вида прогоркания лежат цепные радикальные процессы, в которых участвует кислород воздуха и ненасыщенные жирные кислоты или их остатки, содержащиеся в молекулах ацилглицеридов. Важную роль в повышении стойкости жировых продуктов играют такие пищевые добавки, как токоферолы, фосфатиды, аскорбиновая кислота. Каждое из этих соединений способно выступать в роли антиоксиданта, предохраняя чувствительные биомолекулы липидов от окислительных реакций, а продукты – от быстрой порчи.

3) *термический распад;*

4) *высвобождение связанных с белками и углеводами липидов, образование новых разнообразных липид-белковых и липид-углеводных комплексов;*

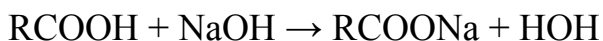
5) *денатурация белков.*

После прессования или экстракции сырые растительные масла подвергаются дальнейшей обработке для удаления содержащихся примесей. Механические примеси (частицы мезги, жмыха) удаляют отстаиванием, центрифугированием, фильтрацией, а сопутствующие вещества (фосфолипиды, воски, красящие вещества, продукты гидролиза и окисления липидов), ядохимикаты (пестициды и гербициды и т. д.), полициклические ароматические углеводороды – в ходе более глубокой очистки (рафинации).

Рафинация масел. Цель рафинации – получение масел и жиров, состоящих главным образом из ацилглицеридов (глицеридов).

Рафинация масла начинается с водной обработки – гидратации. Ее задача – извлечение гидрофильных соединений, в первую очередь фосфолипидов. При гидратации (взаимодействие с водой) молекулы фосфолипидов набухают и коагулируют и отделяют фосфатидную эмульсию от гидратированного масла.

Растительные масла содержат свободные жирные кислоты, перешедшие в масло из семян и образовавшиеся при его гидролизе, они ухудшают его пищевое достоинство. Основной способ снижения содержания жирных кислот в масле – щелочная нейтрализация водными растворами щелочей, при которой образуются соли жирных кислот – мыла, выпадающие в осадок:

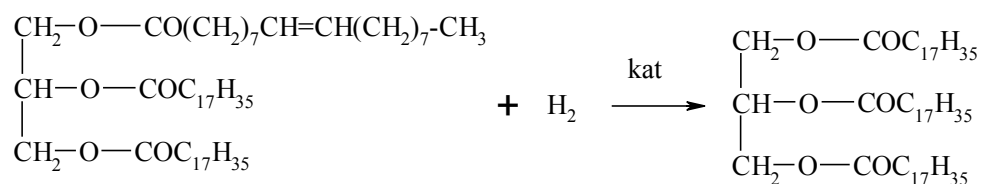


Растительные масла, содержащие кислоты с сопряженными двойными связями, обладают повышенной склонностью к окислению.

Завершающая стадия рафинации – **дезодорация** – удаление с помощью острого водяного пара при повышенных температурах 230–265°C и разряжении (остаточное давление 0,1–0,4 кПа) дезодорирующих веществ (низкомолекулярные кислоты, альдегиды и кетоны, эфирные масла), определяющих вкус и запах, то есть масло по вкусовым качествам после дезодорации становится обезличенным.

Ресурсы твердых и полутвердых жиров ограничены и не могут удовлетворить потребности ряда отраслей пищевой промышленности и населения. Существует несколько приемов превращения жидких масел и жиров в полутвердые и твердые. Одним из них является реакция гидрогенизации.

Гидрогенизация жиров. Задача гидрогенизации жиров и масел – целенаправленное изменение жирнокислотного, а, следовательно, и ацилглицеринового состава присоединением водорода в присутствии катализатора к остаткам ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав ацилглицеридов.



В результате меняются состав и свойства последних. Образующиеся продукты (саломасы) обладают повышенной по сравнению с исходными продуктами температурой плавления, твердостью, большей стойкостью к окислению.

Остатки ненасыщенных жирных кислот в молекулах ацилглицеридов присоединяют водород. Калорийность саломаса возрастает; однако теряются ценные полиненасыщенные жирные кислоты, витамины, фосфатиды. Они становятся более стойкими к окислению.

При производстве из саломаса маргарина его обогащают линолевой кислотой, добавляя к нему ненасыщенные жирные кислоты (подсолнечное масло), а также жирорастворимые витамины. Аромат квашеного молока во многом определяется присутствием диацетила $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ и ацетоина $\text{CH}_3\text{CHONCOCH}_3$. В водно-молочную среду добавляют водорастворимые компоненты: соль, сахар, консерванты и др.

Для характеристики химического состава масел среди аналитических приемов определения жиров имеет важное значение определение химических констант жира. Химические константы жира характеризуют: 1) количество свободных кислот; 2) количество связанных кислот; 3) количество непредельных кислот; 4) количество спиртовых (гидроксильных) групп.

Кислотное число, характеризующее количество свободных кислот, измеряется количеством миллиграммов едкого калия, необходимого для нейтрализации 1 г масла. Кислотное число жира выражается количеством мг щелочи, необходимой для нейтрализации свободных жирных кислот в 1 г жира. Для свежего жира значение кислотного числа не превышает 0,02–0,5. Увеличение кислотного числа снижает сортность и при кислотном числе больше 3,5 жир направляется на технические цели.

Число омыления измеряется количеством миллиграммов едкого калия, необходимого для нейтрализации как свободных кислот, так и кислот, получившихся в результате омыления (гидролиза) 1 г масла.

Эфирное число измеряется количеством миллиграммов едкого калия, необходимого для нейтрализации кислот, образовавшихся только в результате омыления сложных эфиров в 1 г масла. Оно находится по разности между числом омыления и кислотным числом, если для анализа берутся разные навески для определения того и другого. Если же анализ проводится из одной навески, то сначала определяется (титрованием) кислотное число, затем проводится омыление и находится эфирное число, и в этом случае число омыления определяется как сумма кислотного и эфирного чисел.

Йодное число измеряется количеством граммов йода, которое могут присоединить 100 г данного жира, йодное число характеризует непредельность данного жира.

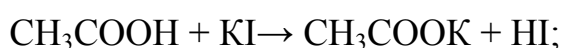
Ацетильное число, или гидроксильное число, измеряется количеством миллиграммов едкого калия, необходимого для нейтрализации уксусной кислоты, получающейся при омылении 1 г ацетилированного масла. Оно является мерилем количества гидроксильных групп в масле.

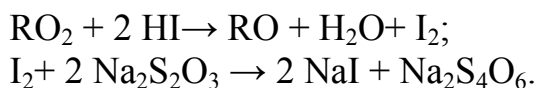
Перекисное число. Согласно современной теории о механизме окисления жиров первичными продуктами окисления являются пероксиды. В результате дальнейших превращений пероксидов, образуются вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны, кислоты с углеродной цепью различной длины, а также их полимеры. Скорость, глубина и направление окисления зависят от состава жиров и масел: с увеличением степени непредельности жирных кислот, входящих в состав глицеридов, скорость окисления вырастает. Окислительные процессы в жирах катализируются присутствием влаги, следов металлов, кислорода воздуха.

О содержании перекисных соединений в жире судят по перекисному числу, которое позволяет выяснить окислительные процессы и проявление продуктов порчи значительно раньше, чем это установлено органолептически.

Перекисное число – количество грамм йода, выделенное из йодида калия перекисными соединениями, содержащимися в 100 г жира. Перекисное число определяется йодометрическим методом, основанным на окислении йодистого калия перекисями и гидроперекисями жира в растворе уксусной кислоты и хлороформа и титровании выделившегося йода раствором тиосульфата натрия.

Химизм метода представлен на схеме:





Перекисное число свежего жира должно быть не более 0,03 % йода, испорченного жира – свыше 0,1 % йода.

Животные жировые продукты характеризуются высоким содержанием насыщенных жирных кислот и высокой температурой плавления (-40°C), влаги в них содержится не более 0,3 %, кислотное число – не более 2, йодное число – 35–60.

Для *жировых продуктов растительного происхождения* характерно йодное число в пределах 100–175, кислотное – от 1 до 3.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование: жир, подсолнечное масло, коническая колба на 100 и 250 мл – 4 шт, бюретка, стакан на 250 мл, штатив, стеклянная воронка, стеклянная палочка, аналитические весы, пробка, обратный холодильник.

Реактивы: 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина, серный эфир, этиловый спирт, 0,1 н и 0,5 н спиртовой раствор щелочи, хлороформ, ледяная уксусная кислота, 10 %-ый раствор йодистого калия, 1 %-ый раствор крахмала, 0,01 н и 0,1 н раствор тиосульфата натрия, спиртовой раствор гидроксида калия, 0,5 н раствор соляной кислоты, спиртовой раствор йода.

Методика выполнения работы

Необходимо исследовать 2–3 вида жира.

Определение кислотного числа (для свежего жира значение кислотного числа не превышает 0,02–0,5. Увеличение кислотного числа снижает сортность и при кислотном числе больше 3,5 жир направляется на технические цели).

В сухую коническую колбу на 100 мл отвешивают 1 г анализируемого жира (можно отмерить масло пипеткой по счету капель, принимая, что 1 г масла приблизительно содержит 30–35 капель), растворяют в 10 мл нейтрализованной по фенолфталеину смеси 2 : 1 серного эфира и этилового спирта. Для этого до смешивания ее с маслом, к смеси прибавляют 3–4 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н спиртовым раствором щелочи (которым потом будут титровать масло) до слабо-розовой окраски. После этого эфирно-спиртовую смесь вливают в колбу с маслом, добавляют 2 капли 1 %-го спиртового раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н спиртовым раствором едкого кали до устойчивого розового окрашивания, не исчезающего при встряхивании раствора.

Определение перекисного числа (перекисное число свежего жира должно быть не более 0,03 % йода, испорченного жира – свыше 0,1 % йода).

В коническую колбу вносят навеску жира массой 1 г, добавляют 10 мл хлороформа, после растворения жира приливают 10 мл уксусной ледяной кислоты и 1 мл 10 %-ного раствора йодистого калия. Колбу закрывают пробкой, перемешивают в течение 1 мин и оставляют в покое в темном месте

на 15 мин. Затем приливают 75 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают и вносят 5 капель 1 %-го раствора крахмала. Оттитровывают выделяющийся йод 0,01 н раствором тиосульфата натрия. Параллельно ставят контрольный опыт.

Определение числа омыления. Взвешивают на аналитических весах капельницу с маслом, снабженную пипеткой. В круглодонную колбу отмеривают пипеткой 30–35 капель масла и повторно взвешивают капельницу с остатком масла. По разности определяют вес отмеренного масла. Либо отвешивают 1 г жира. Добавляют в колбу 20 мл 0,5 н спиртового раствора едкого кали, соединяют колбу с холодильником и опускают в кипящую водяную баню на 40–50 мин. Время от времени взбалтывают содержимое колбы. Окончание омыления определяется по образованию однородной прозрачной жидкости. После окончания омыления охлаждают колбу до комнатной температуры, добавляют 20 мл дистиллированной воды и оттитровывают остаток щелочи 0,5 н раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина (4–6 капель) до исчезновения розовой окраски раствора.

Параллельно производится титрование 20 мл 0,5 н спиртовой щелочи 0,5 н раствором соляной кислоты для определения количества кислоты, соответствующего всей взятой для омыления щелочи. И в этом случае к раствору щелочи до титрования добавляется 20 мл дистиллированной воды.

Определение йодного числа жира. В колбу отвешивают 0,1 г жира, для контроля берут 0,1 г воды. Затем в обе колбы добавляют по 10 мл спирта или хлороформа, по 10 мл спиртового раствора йода, закрывают пробкой, тщательно перемешивают и через 10 мин титруют не вошедший в реакцию йод 0,1 н раствором тиосульфата натрия, вначале до слабо-желтой окраски, а затем добавляют 0,5 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

Вычисление результатов анализа

1. *Кислотное число* рассчитывают по формуле:

$$КЧ = \frac{V \cdot 5,611}{M}$$

где V – количество миллилитров 0,1 н раствора щелочи, израсходованной на титрование; m – навеска жира, г; 5,611 – титр 0,1н раствора КОН.

2. Расчет *перекисного числа*, %:

$$ПЧ = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,002169 \cdot 100}{M}$$

где V₁, V₂ – количество 0,01 н раствора Na₂S₂O₃, израсходованные соответственно на рабочее и контрольное титрование выделившегося йода, мл; K – поправка к титру 0,01 н раствора Na₂S₂O₃; 0,002169 – количество йода, соответствующее 1 мл 0,01н раствора Na₂S₂O₃, г.

3. По разности титрования контрольной и опытной проб рассчитывают *число омыления*:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 28}{N}$$

где V_1 – количество миллилитров 0,5 н раствора HCl, пошедшее на контрольное титрование; V_2 – то же на опытное титрование; N – навеска жира, г; 28 – количество миллиграммов KOH, содержащихся в 1 мл 0,5 н раствора

4. По разности между контрольным и опытным титрованием рассчитывают количество связанного жиром йода.

$$\text{Йодное число} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127 \cdot 100}{N}$$

где V_1 – количество миллилитров тиосульфата натрия, пошедшее на титрование контрольной пробы; V_2 – то же, только опытного образца; 0,027 – титр тиосульфата по йоду; N – навеска, г.

Оформление отчета по работе

В отчете необходимо привести краткий конспект теоретической части работы, описание методик определения кислотного числа, перекисного числа, числа омыления, йодного числа. Результаты анализа должны быть оформлены в виде таблицы 11.

Таблица 11

Наименование исходного сырья (например, масло «Олейна», либо масло «Крестьянское» и т. п.)	Кислотное число	Перекисное число	Число омыления	Йодное число
1	2	3	4	5
1.				

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «липиды» (жиры и масла). На какие группы веществ их можно разделить? Состав природных жиров.

2. Опишите физические свойства и химические превращения ацилглицеридов. Дайте определение реакциям гидролиза, гидрогенизации масел и жиров. Какова их роль в технологии производства продуктов питания?

3. Дайте определение понятию «окисление жиров». Каков его механизм и какие факторы влияют на окисление масел и жиров? Какова роль антиоксидантов? Какие числа жира характеризуют окислительный процесс? Конечные продукты прогоркания жиров.

4. Расскажите о методах выделения и анализа жиров. Дайте определение понятиям: кислотное, йодное число, число омыления.

5. Опишите основные стадии производства растительного масла и процессы, протекающие в ходе его переработки.

2.3 ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

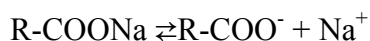
Существует специальная отрасль химической промышленности для разработки и производства химических средств, используемых в быту (бытовая химия). К товарам бытовой химии относят такие товары, как мыла и синтетические моющие средства.

Основным компонентом любого моющего и чистящего средства является поверхностно-активное вещество (ПАВ). Все поверхностно-активные вещества делятся на четыре класса: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные и амфолитные.

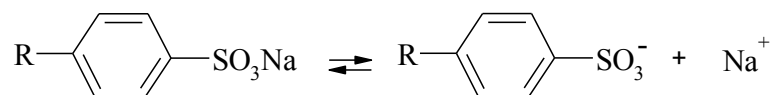
Анионоактивные ПАВ – это соединения, которые в водных растворах диссоциируют с образованием анионов (отрицательно заряженных ионов), обуславливающих поверхностную активность.

На долю анионоактивных из всех производимых ПАВ приходится более 70 %. Среди них наибольшее значение имеют алкилбензолсульфонаты натрия, алкилсульфонаты натрия и алкилсульфаты натрия. Алкилбензолсульфонатами называются соли сульфокислот ароматических соединений, алкилсульфатами соли сульфозэфиров спиртов и алкилсульфонатами – соли сульфокислот алканов.

Алкилкарбонаты



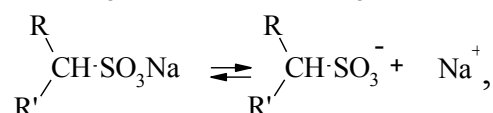
Алкилбензолсульфонаты



Первичные алкилсульфонаты



Вторичные алкилсульфонаты

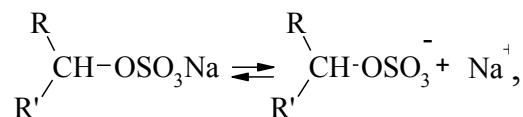


где R, R' – неразветвленные углеводородные радикалы длиной от 10 до 20 атомов углерода

Первичные алкилсульфаты



Вторичные алкилсульфаты

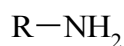


где R, R' – неразветвленные углеводородные радикалы длиной от 10 до 20 атомов углерода.

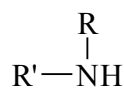
Катионоактивные ПАВ – это соединения, которые в водном растворе диссоциируют с образованием катионов, определяющих поверхностную активность. Одним из представителей катионоактивных ПАВ являются:

амины:

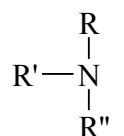
– первичные



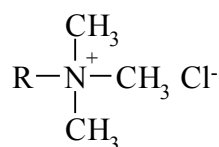
– вторичные



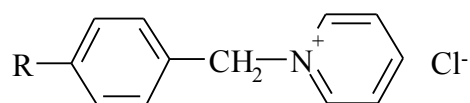
– третичные



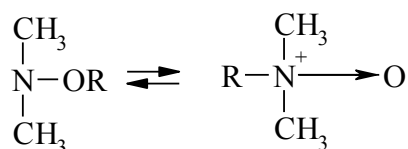
четвертичные соли аммония



четвертичная соль пиридиния или
алкилбензилпиридинийхлорид
(катапин)



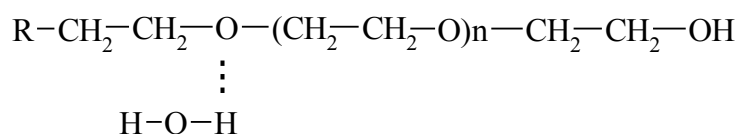
оксид третичного амина



Объемы производства и потребления катионоактивных ПАВ значительно меньше анионоактивных, однако выпуск их увеличивается, так как они обладают ценным свойством – бактерицидностью.

В моющих средствах с дезинфицирующим действием используются четвертичные аммониевые соли первичных, вторичных и третичных аминов, а в последнее время и оксиды аминов.

Неионогенные ПАВ – это соединения, которые растворяются в воде, не ионизируясь. Растворимость неионогенных ПАВ в воде обуславливается наличием в них функциональных групп. Как правило, они образуют гидраты в водном растворе вследствие возникновения водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода полиэтиленгликолевой части молекулы ПАВ.

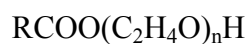


К неионогенным ПАВ относятся:

полигликолевые эфиры жирных спиртов



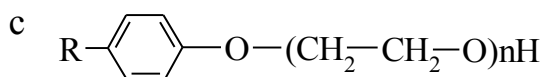
полигликолевые эфиры жирных кислот



полигликолевые эфиры амидов жирных кислот



полигликолевые эфиры соединений
алкилароматическими группами



ацилированные или алкилированные полигликолевые эфиры алкиламидов
$$R-\text{CON} \begin{cases} \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H} \\ \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H} \end{cases}$$

Кроме указанных имеется множество других неионогенных ПАВ.

По объему производства и потребления неионогенные ПАВ стоят на втором месте после анионоактивных; биоразлагаемость их достигает 100 %. Они хорошо стабилизируют пены и оказывают благоприятное действие на ткани, меха и кожу. Поскольку неионогенные ПАВ в большинстве случаев бывают жидкими или пастообразными, они большей частью используются в жидких или пастообразных моющих средствах; в порошкообразные вводятся в виде добавок 2–6% (мас.).

Амфолитные ПАВ – это соединения, которые в водных растворах ионизируются и ведут себя в зависимости от условий (главным образом от pH среды), то есть в кислом растворе проявляют свойства катионоактивных, а в щелочном растворе - анионоактивных поверхностно-активных веществ.



катионные
свойства
pH<4

неионогенные
свойства
pH=4-9

анионные
свойства
pH>9

Амфолитные ПАВ широко применяются в производстве пеномоющих средств и шампуней благодаря их мягкому воздействию на кожу.

Особенность строения молекулы ПАВ, состоящей из гидрофобной и гидрофильной частей, обуславливает его специфические свойства, которые эффективно используются в процессе отмыывания загрязнений. Рассмотрим главные из свойств, определяющие практическое назначение и применение ПАВ.

Механизм моющего действия ПАВ

Поверхностно-активные вещества обладают способностью адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и понижать их поверхностное натяжение. Величина поверхностного натяжения жидкостей сильно влияет на скорость и полноту удаления загрязнений с очищаемой поверхности.

Известно, что чем выше поверхностное натяжение жидкости или раствора, тем труднее отмываются загрязнения. Поверхностно-активные вещества обладают свойством понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость-жидкость и жидкость-твердое тело.

Поверхностно-активные вещества – это, как правило, органические соединения, молекулы которых содержат атомные группы, сильно различающиеся по силе взаимодействия с растворителем, например, с водой. Так, в молекулах ПАВ имеются лиофильные и лиофобные (обычно гидрофильные и гидрофобные) группы. Слабое взаимодействие с водой гидрофобных групп вызывает стремление молекулы перейти из водной среды в

углеводородную, гидрофильные группы, наоборот, удерживают молекулу в водной среде. Таким образом, поверхностная активность молекулы обуславливается гидрофобными радикалами, а растворимость в воде – гидрофильными группами. Ионные ПАВ диссоциируют в воде на ионы, один из которых обладает адсорбционной (поверхностной) активностью, поэтому они накапливаются в поверхностном слое, другие (противоионы) не обладают ею, поэтому они уходят в раствор.

Таким образом, проявление поверхностной активности моющих веществ обусловлено дифильностью молекулы ПАВ.

Адсорбция гидрофильных групп молекул ПАВ на поверхности раздела фаз (на поверхности загрязнения) вызывает понижение поверхностного натяжения, что и обеспечивает перевод загрязнений в раствор, то есть отмывку загрязнений с ткани или другой поверхности. На этом, собственно, и основано применение ПАВ в СМС.

Строение ПАВ удобнее всего рассмотреть на примере мыла. Главная составная часть мыла – натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот. Стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$ состоит из углеводородного радикала – гидрофобная часть молекулы и полярной группы $COONa$ – гидрофильная часть (рис. 2.4). Гидрофильная часть способствует растворению в воде или других полярных растворителях, гидрофобная – выталкиванию из воды.

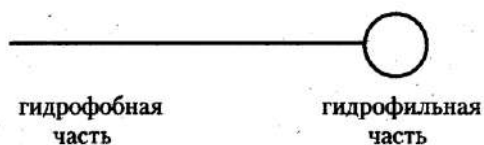
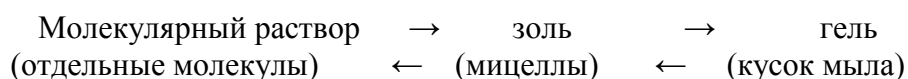


Рис. 2.4 Строение молекулы ПАВ

В растворе мыла находятся как свободные молекулы ПАВ, так и коллоидные частицы – мицеллы. Моющий раствор представляет из себя полукolloид – или лиофильный золь. В этой системе возможны взаимные переходы по следующей схеме:



Моющим раствором называется такой раствор, в котором достигнута определенная концентрация ПАВ – критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). ККМ – это не точное значение концентрации, а некоторый узкий интервал концентраций, в котором начинается мицеллообразование.

Моющее действие ПАВ обусловлено их взаимодействием с гидрофобными частицами загрязняющих веществ. Когда раствор детергента приходит в контакт с загрязненной поверхностью, молекулы ПАВ образуют адсорбционные слои как на загрязняющих веществах, так и на поверхности очищаемого объекта. Адсорбционные слои сильно понижают поверхностное натяжение на границе твердое тело – раствор и одновременно значительно

улучшают смачивание поверхности водой. Постепенное проникновение молекул ПАВ между частицами загрязняющего вещества и волокнами приводит к возникновению расклинивающего давления, в результате чего загрязнение отрывается от поверхности (рис. 2.5). Окруженные молекулами ПАВ частицы загрязняющего вещества образуют в растворе эмульсии и суспензии. Молекулы ПАВ играют также роль стабилизаторов, предотвращают коагуляцию и повторное осаждение загрязнений на ткани.



Рис. 2.5 Моющее действие ПАВ

Моющее действие ПАВ обусловлено еще и тем, что детергенты образуют высокоустойчивые пены. Гидрофобные пузырьки пены флотируют частицы загрязнений.

Свойством ПАВ, усиливающим их моющее действие, является солубилизация – растворение нерастворимых в обычных условиях веществ путем включения их внутрь мицелл.

Как уже отмечалось, основным направлением использования ПАВ является получение на их основе моющих средств, в том числе – синтетических. Однако среди бытовых моющих средств на первое место, по-видимому, надо поставить хорошо известное всем мыло.

Работа 6. ПОЛУЧЕНИЕ МЫЛА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО КАЧЕСТВА

Цель работы. Познакомить с составом и химическими процессами, происходящими при получении и использовании мыла. Получить мыло и провести его анализ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Жировое мыло является давно известным и наиболее распространенным моющим средством. Начало изготовления и использования мыла относится к глубокой древности.

Главным компонентом мыла являются калиевые и натриевые соли высших алифатических кислот (C_{12} – C_{18}) – пальмитат, стеарат, олеат. В состав хозяйственного мыла входят также синтетические жирные кислоты двух фракций: C_{10} – C_{16} и C_{17} – C_{20} . Для производства мыла также применяют нафтеновые кислоты (монокислоты ряда циклопентана и

циклогексана) – асидол. Асидол обладает бактерицидными свойствами. В состав хозяйственного мыла входит 12–15 % канифоли. Введение канифоли в больших количествах делает мыло мягким и липким. Канифоль состоит из смеси смоляных кислот, получаемых при переработке живицы хвойных деревьев. Туалетное мыло относится к косметико-гигиеническим моющим средствам. Оно содержит меньше воды – до 12 %, отбеливатели типа TiO_2 , красители и др.

Кусковое туалетное мыло является старейшим средством личной гигиены, используемым человечеством.

Состав туалетного мыла

1. Натриевые соли алифатических кислот.

Классическую основу туалетного мыла составляют натриевые соли алифатических кислот кокосового масла и говяжьего жира, взятые в отношении (15–25 %) / (75–85 %). Жирнокислотный состав мыла обеспечивает основные качества мыла: твердость, однородность, растворимость, пенообразующую и моющую способность. Хорошие сорта туалетного мыла содержат до 50 % мыла, полученного из кокосового или пальмового масла. Иногда туалетное мыло содержит до 10 % свободных жирных кислот. Самое дорогое туалетное мыло целиком изготавливают из кокосового масла.

Известны рецептуры мыла с частичной заменой кокосовых алифатических кислот на пальмоядровые и синтетические, а говяжьих – на кислоты животного и растительного саломаса, пальмового, арахисового и оливкового масел, свиного сала.

2. Свободные алифатические кислоты.

Свободные алифатические кислоты составляют 7–10 %. Они регулируют pH и выполняют защитную функцию в отношении кожи. Эти кислоты компенсируют обезжиривание и раздражающий эффект короткоцепочечных мыл.

3. Вещества, улучшающие косметические свойства.

Пережиривающие, смягчающие и гидратирующие кожу вещества: глицериды, эфиры алифатических кислот, воски, ланолин и его производные, масла касторовое и норковое, высшие алифатические спирты, эфиры янтарной и молочной кислот, косметические кремы.

4. Антиоксиданты.

Мыла с повышенным содержанием непредельных высших кислот (олеиновые фракции) повышают пластичность и растворимость мыла, но способствуют его быстрому прогорканию. Поэтому в мыла вводят антиоксиданты. Это следующие вещества: многоатомные фенолы, лецитин, прополис, токоферолы, каротиноиды. Синергетиками антиоксидантов являются ЭДТА, лимонная кислота, аминокислоты, сорбиновая кислота.

5. Наполнители.

В качестве пигментов-наполнителей в туалетное мыло вводят диоксид титана или оксид цинка (1–2 %). Твердость и некоторую абразивность мылу придают каолин, тонко измельченный песок и пемзы. С целью удешевления вводят такие минеральные наполнители, как мел, оксид алюминия, коллоидный кремнезем. Предварительно минеральные наполнители модифицируют.

Некоторые натриевые соли (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2SiO_3) при растворении в воде приводят к подщелачиванию. Для устранения жесткости в мыло вводят пентанатрийтрифосфат $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Анион $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ связывает ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

6. Пластификаторы – связующие.

В качестве пластификаторов используются полимеры: крахмал, казеин, соевая мука, полиэтиленоксиды. Повышают устойчивость мыла к растрескиванию сополимеры на базе малеиновой кислоты.

7. Вещества, усиливающие пенообразование.

Клеи (казеиновый, казеиновый студень) и углеводы (крахмал) способствуют пенообразованию и стойкости пены, однако моющей способностью не обладают, в качестве наполнителя в дорогих сортах мыла используется сапонин, получаемый из некоторых растений. Он хорошо растворяется в воде, и его раствор сильно пенится. Пенообразующую и моющую способность можно увеличить введением цитратов ЭДТА, НТА, солей аминокислот (глутаматов), адипиновой, азелаиновой и винной кислот.

8. Растительные экстракты.

В детские и косметические мыла вводят экстракт ромашки. Мыла «Лесное» и «Русский лес» содержат хвойную хлорофилло-каротиновую пасту.

9. Бактерицидные добавки.

В качестве бактерицидов используются галогенированные производные фенолов, дифенилового эфира, дифенилмочевины, анилидов салициловой и трихлоруксусной кислот. Многие хлорсодержащие бактерициды способны вызывать дерматиды у людей с чувствительной кожей. Бромпроизводные лучше переносятся кожей, чем хлорпроизводные, но несколько менее эффективны.

Сырье для изготовления мыла

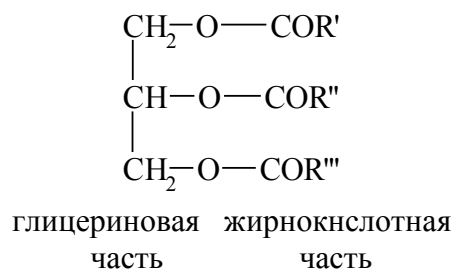
В качестве сырья для изготовления хозяйственных мыл используют различные органические вещества.

К органическим веществам относятся: животные жиры, синтетические жирные кислоты (фракции C_{10} – C_{20}), соапстоки (отходы от рафинации масел), саломас, талловое масло, асидол (асидол-мылонафт), канифоль.

Из неорганических веществ используют едкий натр, кальцинированную соду, поташ, поваренную соль, силикат натрия и др.

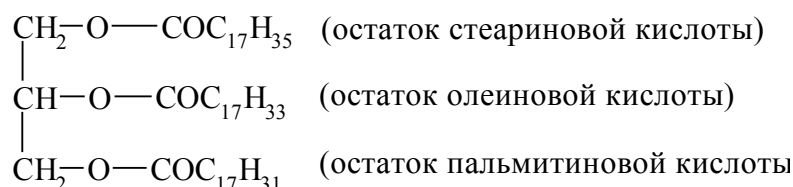
Животные жиры – наиболее ценное сырье для мыловарения, они содержат до 40 % насыщенных жирных кислот в основном с 16–18 атомами углерода.

Молекула жира состоит из двух частей – глицериновой и жирнокислотной. Поэтому жиры часто называют триглицеридами. Молекула жиров (триглицеридов) в общем виде имеет следующее строение:



В этой формуле R', R'' и R''' – углеводородные радикалы жирных кислот.

В природе почти не встречаются жиры, в молекулу которых входили бы радикалы трех одинаковых жирных кислот. Обычно с глицериновой частью связаны радикалы двух или трех разных жирных кислот.



Вместе с синтетическими жирными кислотами утильные, технические и непищевые жиры составят в дальнейшем основную массу сырья для производства мыла.

Экспериментально установлено, что оптимальное содержание синтетических жирных кислот в рецептуре хозяйственного мыла находится в пределах 35–40 %.

При очистке нефтепродуктов (бензин, керосин и др.) разбавленным однопроцентным раствором едкого натра получается водный раствор натровых солей нафтенных кислот (щелочной отброс). Щелочной отброс отстаивают, упаривают и обрабатывают поваренной солью (высаливают). При этом на поверхность раствора всплывает мажеобразная масса темного цвета – мылонафт.

Чтобы улучшить качество нафтенных кислот, мылонафт обрабатывают серной кислотой; полученный продукт называется асидолом или асидол – мылонафтом.

Канифоль давно используется в производстве мыла. Канифоль состоит из смеси смоляных кислот, содержащих в цепи около 20 углеродных атомов. В рецептуру хозяйственного мыла вводится обычно 12–15 % канифоли от веса жиров.

Технология производства мыла

Технологический процесс производства мыла можно разделить на два основных процесса:

1) физико-химический процесс, цель которого – получение водных растворов щелочных солей жирных кислот (мыльный клей) из жиров, жирозаменителей и щелочей. Этот процесс называется варкой мыла;

2) физико-механический процесс, цель которого – придание сваренному мылу товарного вида: охлаждение, сушка, смешивание с полезными добавками, формования, отделки, упаковки и др. При механической обработке химический состав обрабатываемого мыла почти не изменяется.

Методы варки мыла

1. *Прямой метод* – приготовление из смеси жиров, жирозаменителей и щелочей или карбонатов мыльного клея, который затем охлаждают и подвергают механической обработке.

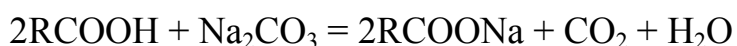
При прямом методе мыло готовят в один прием, концентрация жирных кислот при этом соответствует заданному уровню (40 %, 47 %, 60 %), а содержание свободной щелочи и других электролитов и примесей не превышает норм, установленных техническими условиями.

Прямой метод варки мыла применяют при наличии хорошо очищенного жирового сырья.

2. *Косвенный метод* отличается от прямого тем, что мыло (мыльный клей), сваренное прямым методом, подвергают дополнительной обработке электролитами (щелочами, хлоридами, карбонатами, сульфатами, силикатами). Под действием электролитов однородная структура мыльного клея нарушается и мыло всплывает.

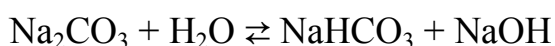
Мыло образуется при нейтрализации жирных, смоляных и нафтенowych кислот углекислой или каустической содой и при омылении нейтральных жиров едкими щелочами.

Карбонатное омыление. Суммарная реакция нейтрализации жирных кислот:



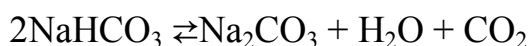
Эта реакция протекает в несколько этапов.

В водном растворе углекислая сода, как соль слабой двухосновной кислоты и сильного основания, гидролизует по уравнению:

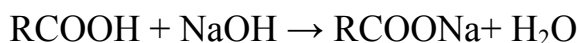


При повышении температуры и разбавлении массы степень гидролиза углекислой соды увеличивается.

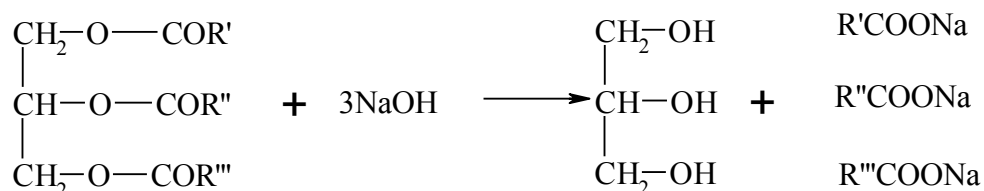
С повышением температуры до 70°C и выше и по мере удаления углекислого газа из сферы реакции, бикарбонат натрия почти полностью переходит в углекислый натрий который снова вступает в реакцию и так продолжается почти до полного его расходования.



Образующийся при гидролизе углекислой соды едкий натр нейтрализует жирные кислоты с образованием мыла:



Каустическое омыление. Нейтральные жиры обычно омыляют едкими щелочами, обеспечивающими достаточную скорость реакции при температуре до 100°C. Реакция протекает по уравнению:



Высаливание мыла. Высаливанием называется процесс обработки мыльного клея электролитами, в результате которого мыльный клей разделяется на две или три фракции.

Сущность процесса высаливания заключается в том, что сильные электролиты подавляюще действуют на диссоциацию мыла, уменьшая количество ионов за счет образования молекул, а также разрушают мыльный клей, выделяя из него (коагулируя) ассоциированные молекулы мыла.

Выделяющееся при высаливании более концентрированное мыло всплывает; его называют ядром или ядровой фазой.

Высаливание мыльного клея повышает концентрацию мыла, очищает его от белковых, красящих и механических примесей, позволяет извлечь из мыльного клея глицерин, образующийся при омылении нейтральных жиров.

Шлифование мыла. Чтобы получить особенно чистое и светлое мыло, его шлифуют, очищая мыльное ядро от избытка электролитов, темноокрашенных примесей, а также уменьшая в нем содержание мыл низкомолекулярных жирных кислот.

В результате шлифования мыло приобретает однородность, более низкую вязкость и надлежащую пластичность.

Операция шлифования заключается в следующем: мыльное ядро смешивают с горячей водой и кипятят, переводя его в клеевое состояние. Затем отдельными порциями вводят электролиты (едкий натр, хлористый натрий и т. д.). Содержание едкой щелочи в мыле поддерживается в пределах 0,5–0,7 %.

После подачи каждой порции электролита мыльную массу интенсивно кипятят.

Затем производят частичное высаливание мыльной массы, с тем чтобы разделить ее на ядро и подмыльный клей, в который переходит избыток электролитов. Ядро приобретает новую кристаллическую структуру, обеспечивающую при охлаждении однородность и пластичность мыла. После шлифования мыло отстаивается, и мыльное ядро перекачивается в мылосборник для дальнейшей переработки.

Классификация и нормы качества мыл

В зависимости от назначения мыла делятся на следующие основные группы:

- 1) хозяйственные, применяемые для стирки волокнистых материалов и мытья различных предметов;
- 2) туалетные, предназначенные для ухода за телом и волосами человека;
- 3) специальные (медицинское, для промышленности, сельского хозяйства и т. д.).

Все виды мыл в свою очередь различаются по консистенции и товарному виду.

В зависимости от состояния (какими они должны быть при обычной температуре) мыла делятся на: твердые, мягкие (мазе- и пастообразные), жидкие, порошкообразные.

По способу обработки можно выделить мыло подсушенное и неподсушенное, с механической обработкой и без нее.

В каждой группе мыла отличаются друг от друга содержанием жирных кислот. Так, хозяйственные мыла выпускаются с содержанием 40, 47, 60, 66, 70 и 72 % жирных кислот.

Ниже приведен ассортимент хозяйственного мыла, выпускаемого отечественной промышленностью:

Хозяйственное мыло	Твердое неподсушенное	40 %
		47 %
		60 %
	Твердое подсушенное	60 %
		60–70 %
		72 %
	Мягкое мазеобразное	40 % (специальное калиевое)
		40 % (хозяйственное, 1 сорт)
		60 % (хозяйственное, высший сорт)
	Порошкообразное	10 %
		25 %
		68–82%

Основным показателем качества мыла всех видов является содержание жирных кислот. Однако в производственных условиях трудно выдержать установленную норму содержания жирных кислот. Кроме того, при хранении большинство мыл усыхает и меняет свой вес. Чтобы гарантировать потребителю определенное качество мыла независимо от веса куска, в технические условия на все виды твердого кускового мыла введен показатель - качественное число.

Качественное число – это фактическое содержание жирных кислот в куске мыла в граммах, оно определяется по формуле:

$$\text{К.ч.} = (в \cdot ж) / 100 \quad (\text{в г}),$$

где $в$ – фактический вес куска мыла, г; $ж$ - содержание жирных кислот, %.

Пример. Определить качественное число куса – 60 %-ного хозяйственного мыла с номинальным весом 400 г:

$$\text{К.ч.} = (400 \cdot 60) / 100 = 240 \text{ г.}$$

Косвенным показателем качества мыла является его пенообразующая способность в воде жесткостью 5,5 мг-экв/л при температуре 45 °С.

Пенообразующая способность определяется при встряхивании 100 мл 0,5 %-ного водного раствора мыла в мерном цилиндре. Высота столба пены (пенообразующая способность) измеряется в мл.

Качество мыла регулируется техническими условиями.

К **твердому хозяйственному мылу предъявляются следующие качественные требования**: при температуре до 30 °С мыло должно быть твердым на ощупь, нелипким, что иногда проявляется при избытке канифоли в жировой смеси. На поверхности мыла не должно быть выпота в виде маслянистых выделений, что свидетельствует о прогорклости мыла из-за введения в рецептуру большого количества ненасыщенных жирных кислот или неомыленного жира.

На поверхности мыла не должно быть также белого налета, образующегося из-за избытка соды или поваренной соли.

Цвет хозяйственного мыла колеблется от светло-желтого до коричневого. Хозяйственное мыло не должно иметь запаха продуктов разложения, органических веществ или прогорклых продуктов (гнилостного, окисленных масел), а также рыбного и другого.

Такой запах может появиться при варке мыла из плохо очищенных жиросодержащих отходов.

Содержание свободной едкой щелочи к номинальному весу куса мыла не должно *превышать 0,2 %*. Избыток едкой щелочи разрушает при стирке шерстяные и шелковые ткани.

Из этих же соображений содержание углекислой щелочи в твердых хозяйственных мылах не должно превышать 1 %.

В жидком хозяйственном *мыле I сорта* и специальном калиевом разрешается содержание углекислой *щелочи до 2,5–3 %*, так как в данном случае углекислая щелочь повышает подвижность жидкого мыла и облегчает его перекачку.

Сорта хозяйственного мыла

1. Хозяйственное мыло твердое выпускается следующих сортов:

1) 60 %-ное, цвет от желтого до коричневого, качественное число $240 \pm 3\%$, допускается слабый запах нафтеновых кислот; номинальный вес куса 400 г;

2) 70 %-ное, цвет от желтого до темно-желтого, качественное число $240 \pm 2\%$, номинальный вес куса 340 г;

3) 72 %-ное, цвет от светло-желтого до желтого, качественное число $180 \pm 2\%$; номинальный вес куса 250 г.

2. Хозяйственное мыло жидкое выпускается следующих сортов:

1) специальное калиевое мыло, которое варят из натуральных растительных масел. Представляет собой мазеобразную однородную массу от светло-желтого до светло-коричневого цвета; содержание жирных кислот 40 %;

2) хозяйственное мыло высшего сорта представляет собой однородную мазеобразную массу от желтого до коричневого цвета; содержание жирных кислот 60 %;

3) хозяйственное мыло 1 сорта представляет собой жидкую или мазеобразную массу от желтого до темно-коричневого цвета; содержание жирных кислот 40 %, неомыляемых веществ и жира 6,25 %, наполнителей нерастворимых в воде – 5 %.

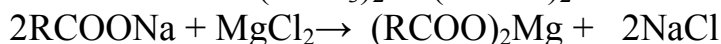
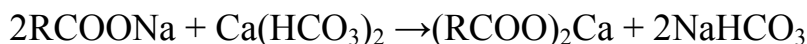
Недостатки мыла как моющего средства

Жировое мыло в течение веков благодаря своим высоким моющим свойствам и сравнительной простоте производства являлось почти единственным средством для стирки и ухода за телом.

Однако наряду с достоинствами мыло имеет ряд серьезных недостатков.

1. На производство мыла идет дефицитное пищевое сырье.

2. В жесткой воде мыло реагирует с солями жесткости, образуя кальциевые и магниевые мыла:

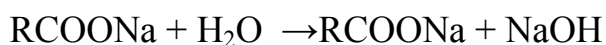


Кальциевые и магниевые мыла не обладают моющим действием, они представляют собой сероватые липкие хлопья, оседающие на ткани в виде загрязнений. При этом ткань приобретает сероватый оттенок. Оседая на ткани, известковые мыла снижают также ее прочность, так как радикалы ненасыщенных жирных кислот при сушке тканей легко окисляются кислородом воздуха, а образующиеся при этом вещества перекисного характера обуславливают усиленное окисление целлюлозы.

Выстиранная мылом в жесткой воде ткань становится грубой, менее эластичной, поры ее забиваются, ухудшаются гигроскопичность и воздухопроницаемость, окраска становится более блеклой.

Исследования показали, что при стирке в жесткой воде (12 мг-экв/л) за счет реакции с солями жесткости теряется 24-30 % мыла, расходуемого на стирку.

3. В водных растворах мыло гидролизуются, в результате чего появляется свободная едкая щелочь:



При стирке хлопчатобумажных и льняных тканей pH моющего раствора составляет примерно 10–11, поэтому образование свободной едкой щелочи не оказывает вредного влияния. Однако при стирке тканей из шерстяных,

шелковых и химических волокон образование свободной едкой щелочи при гидролизе мыла влияет на прочность этих волокон и их окраску.

4. Наилучшее моющее действие мыло проявляет при повышенной температуре (80–95°C). Однако при такой температуре нельзя стирать изделия из шерстяных, шелковых и химических волокон.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и материалы: весы с разновесом, хим. стакан емкостью 100 мл – 3 шт, термометр на 100 °С, мерный цилиндр емкостью 100 мл, стеклянная палочка с резиновым наконечником, штатив с кольцом, асбестовая сетка, фарфоровая ступка с пестиком, электроплитка, бюретка на 50 мл, пипетка на 2 мл, пробирка, колба емкостью 250 мл, бумага фильтровальная, марля.

Реактивы: жир, раствор гидроксида натрия (40 %-ный), раствор хлорида натрия (насыщ.), раствор соляной кислоты (1 : 1) и 0,1 н, метиловый оранжевый.

Методика выполнения работы

Получение мыла. Вариант 1. Проводят гидролиз жиров спиртовым раствором гидроксида натрия. Для этого взвешивают 6 г жира, помещают в фарфоровый стакан и нагревают до расплавления. Готовят раствор гидроксида натрия путем растворения 2,5 г NaOH в 6 мл H₂O и 15 мл этанола или пропанола-1. Спиртовой раствор NaOH приливают при перемешивании к расплавленному жиру. Полученный раствор кипятят в течение 10–15 мин, добавляют к нему 10–15 мл насыщенного раствора хлорида натрия и охлаждают в бане с водой. Образовавшийся на поверхности слой мыла извлекают из стакана, тщательно высушивают фильтровальной бумагой и взвешивают. Рассчитывают выход мыла на взятый жир.

Вариант 2. В химический стакан помещают 5 г жира (свиного, говяжьего, топленого масла) и прибавляют 25 мл концентрированного (35–40 %) раствора едкого натра.

Нагревают смесь через асбестированную сетку, поддерживая слабое кипение, остерегаясь разбрызгивания. Добавляют воду в сосуд по мере ее выкипания. Через 30 мин отбирают пипеткой немного жидкости в пробирку с горячей водой. Если проба растворится, не выделяя капель жира, омыление можно считать законченным. В противном случае продолжают нагревание и через некоторое время снова проверяют, закончился ли гидролиз. Приливают к полученному раствору при перемешивании 50 мл насыщенного раствора поваренной соли. Выделившийся на поверхности слой мыла собирают в марлю и отжимают.

Определение содержания жирных кислот в мыле. Отвешивают 1 г полученного мыла (либо покупного хозяйственного или туалетного), измельчают его, помещают в химический стакан и заливают 20 мл дистиллированной воды. Нагревают смесь через сетку до полного растворения мыла. Затем приливают 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и продолжают нагревать на слабом огне до образования двух слоев. Опыт проходит спокойнее, если в

стакан поместить стеклянную палочку. После того, как мыло расслоится, дают стакану остыть на воздухе и затем ставят в сосуд с холодной водой.

Когда верхний слой кислот застынет, вынимают палочку из стакана и через образовавшееся отверстие сливают жидкость. Жирные кислоты тщательно переносят палочкой на фильтровальную бумагу. Твердый продукт просушивают через фильтровальную бумагу и взвешивают. Определяют % содержание жирных кислот в мыле.

Определение общей щелочности в мыле. В мыле, кроме связанной щелочи (в виде солей жирных кислот), имеется небольшая примесь свободной щелочи. Сумма свободной и связанной щелочей является общей щелочностью. Ее определяют так: 0,5 г полученного мыла растворяют в 40 мл горячей дистиллированной воды. К раствору добавляют 3–4 капли метилоранжа и титруют раствором 0,1 н соляной кислоты. Рассчитывают общую щелочность (в расчете на NaOH) на 100 г мыла.

Проведите анализ 1–2 образцов покупного мыла.

Вычисление результатов анализа

1. Содержания жирных кислот в мыле вычисляют по формуле:

$$W_{ж.к.} = \frac{m_{ж.к.} \cdot 100\%}{m_H},$$

где $W_{ж.к.}$ – массовая доля высших жирных кислот, %; $m_{ж.к.}$ – масса высших жирных кислот, г; m_H – масса навески мыла взятого для анализа.

2. Общую щелочность в мыле вычисляют по формуле:

$$W_{щ.} = \frac{C \cdot V \cdot \text{Э}_{\text{NaOH}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_H},$$

где $W_{щ.}$ – общая щелочность в мыле, %; C – нормальная концентрация HCl, н, V – объем 0,1 н раствора HCl, пошедшего на титрование, m_H – масса навески мыла взятого для анализа.

Оформление отчета по работе

В отчете необходимо привести краткий конспект теоретического введения к работе, уравнения химических реакций, протекающих при получении мыла и его анализе. Описание методик лабораторного получения мыла, определения **общей щелочности в мыле** и **содержания жирных кислот в мыле**. Результаты работы должны быть оформлены в виде таблицы 12.

Вид мыла	Масса мыла, г	Содержание жирных кислот во взятом образце		Общая щелочность (в расчете на NaOH) на 100 г мыла, %
		Масса, г	Массовая доля, %	
1. Полученное мыло				
2. Покупное мыло				
3. Покупное мыло				

Контрольные вопросы

1. Каково строение поверхностно-активных веществ (ПАВ). Химизм моющего действия ПАВ.
2. Анионные ПАВ и их характеристика.
3. Мыло хозяйственное и туалетное, их химический состав. Приведите основные компоненты мыла и их назначение.
4. Методы варки мыла.
5. Приведите химическую реакцию получения мыла. Охарактеризуйте промышленные стадии получения мыла. В чем сущность процесса высаливания мыла?
6. Опишите нормы качества мыла.
7. Охарактеризуйте недостатки мыла как моющего средства.

Работа 7. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЯЩЕЙ ПАСТЫ «ХОЗЯЙСТВЕННАЯ» И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ КАЧЕСТВА

Цель работы. Познакомить с компонентами чистящих средств и их назначением. Получить чистящую пасту, определить ее качество по массовой доле поверхностно-активного вещества.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общие понятия о синтетических моющих средствах. Синтетические моющие средства (СМС) представляют собой сложные смеси органических и неорганических веществ. Они состоят из:

органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) – основного моющего компонента;

триполифосфата натрия (или других фосфатов) – добавок, способствующих умягчению воды, связывающих нерастворимые соли в растворимые комплексы;

метасиликата натрия (жидкого стекла) – добавки, повышающей моющую способность и сыпучесть готового порошка;

натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) – ресорбента, предотвращающего повторное осаждение загрязнений на ткань в процессе стирки;

сульфата натрия – электролита, повышающего моющую способность СМС;

пероксодобрата натрия или пероксокарбоната натрия (технические названия соответственно «перборат натрия» и «перкарбонат натрия») – химических отбеливателей тканей;

трилона Б – комплексообразователя многовалентных ионов металлов и стабилизаторов перекисных отбеливателей;

добавок, обеспечивающих особенно яркую белизну тканей, – оптических отбеливателей тканей;

карбоната или гидрокарбоната натрия – добавок, регулирующих pH раствора;

энзимов – ферментов, катализирующих разложение белков (пятна веществ органического происхождения) до водорастворимых соединений;

казеина, желатина или мездрового клея – стабилизаторов энзимов;

хлорида кальция или сульфата магния – стабилизаторов энзимов и химических отбеливателей;

гидротропных добавок – органических веществ, понижающих вязкость водной суспензии;

отдушек парфюмерных – натуральных и синтетических маслянистых веществ, придающих приятный запах СМС.

Кроме перечисленных могут применяться и другие компоненты в зависимости от рецептуры моющих средств. СМС выпускаются в виде порошков, паст, жидкостей, таблеток или гранул.

Синтетические моющие средства наряду с высокой моющей способностью должны характеризоваться высокой биоразлагаемостью в водоемах; высокой экономичностью производства и потребления; хорошим товарным видом и стабильностью качественных показателей; нетоксичностью для людей, животных и водных организмов.

Выполнение этих многообразных требований к СМС достигается путем подбора компонентов СМС, производимого на основании физико-химических свойств каждого компонента и их совместимости. Во всех странах мира преобладает производство порошкообразных средств.

Свойства и назначение основных компонентов СМС

1. Поверхностно-активные веществ (см. предисловие к разделу).

2. Растворы силиката натрия. В качестве неорганических активных добавок в производстве СМС используются щелочные соли – силикаты натрия. Порошкообразные моющие средства содержат от 2 до 10 % (масс.) силиката натрия, который вводится в СМС в виде водного раствора (жидкое стекло).

Силикаты натрия – натриевые соли кремневых кислот общей формулы $m\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Жидкое стекло имеет сильную щелочную реакцию, так как гидролиз их протекает с образованием гидроксид-ионов:



Силикаты натрия способствуют получению сыпучих порошков, улучшают моющую способность готового продукта, предохраняют ткань от повторного осаждения на ней загрязнений, уменьшают деструкцию триполифосфата натрия; они стабилизируют pH раствора, понижают пылеобразование моющих порошков, улучшают их товарные качества, обладают слабым дезинфицирующим действием.

Промышленностью выпускается несколько видов силикатов натрия, используемых в СМС:

ортосиликаты натрия (Na_2SiO_4) – применяются для придания моющим средствам повышенной щелочности (СМС для обезжиривания поверхности металлов, мытья стеклотары и др.);

метасиликаты натрия (Na_2SiO_3) – чаще всего используются при производстве моющих средств для посудомоечных машин;

дисиликаты натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) – применяются, как правило, в виде растворов.

3. Гидротропные вещества. Гидротропные вещества способны повышать растворимость органических соединений в воде или водных растворах неорганических солей. Повышение растворимости объясняется тем, что в данном случае растворителем является не только вода, но и гидратированные молекулы гидротропных веществ.

В производстве синтетических моющих средств в качестве гидротропных добавок используют натриевые соли низкомолекулярных сульфокислот:



Кроме того, возможно применение и иных солей низкомолекулярных сульфокислот.

Введение гидротропных добавок в жидкие СМС способствует лучшему растворению поверхностно-активных веществ, снижению вязкости раствора и понижению температуры помутнения раствора.

Наряду с понижением вязкости композиции, гидротропные добавки улучшают сыпучесть готового продукта, понижают слеживаемость и комкуемость.

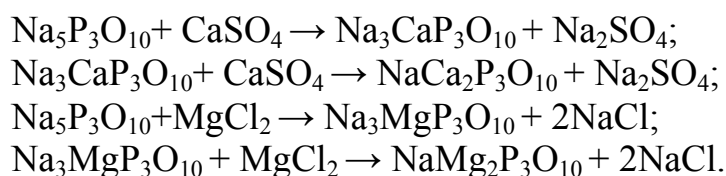
4. Отдушки парфюмерные. Отдушки парфюмерные – маслянистые жидкости разных цветов (от бесцветного до темного) с резким запахом – содержат в своем составе смесь природных и синтетических душистых веществ. Они придают приятный запах порошку и свежий запах выстиранному белью, кроме того, подавляют неприятный запах раствора во время стирки.

5. Сыпучие добавки. Синтетические моющие средства наряду с ПАВ содержат ряд сыпучих добавок (неорганических и органических), выполняющих определенные функции при производстве, хранении и применении СМС. Некоторые из этих добавок, хотя и не обладают сами по себе моющими свойствами, способны повышать моющее и отбеливающее действие растворов СМС.

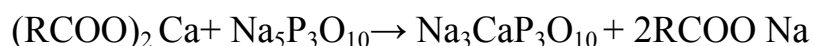
В качестве неорганических полезных добавок при производстве СМС используются обычно щелочные соли натрия и калия, соли пероксокислот и органические оптические отбеливатели.

К щелочным солям принадлежат: фосфат натрия (Na_3PO_4), дифосфат (пирофосфат) натрия и калия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$), триполифосфат натрия и калия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), карбонат натрия (Na_2CO_3), гидрокарбонат натрия (NaHCO_3); к пероксидным солям относятся: перборат натрия ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), перкарбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), оптические отбеливатели. Из нейтральных неорганических солей наиболее широко употребляется сульфат натрия (Na_2SO_4).

Фосфаты. Одним из факторов, понижающих эффективность моющего действия, является жесткость воды, так как мыла (натриевые соли жирных кислот) в процессе стирки вступают в реакцию с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} и образуют нерастворимые кальциевые и магниевые соли жирных кислот. Последние не только не принимают участия в моющем процессе (что ведет к перерасходу моющих средств), но и осаждаются на ткани в качестве загрязнений. С применением СМС, в состав которых входят ПАВ и активные добавки (особенно велика роль фосфатов), этот недостаток полностью устраняется. Фосфаты связывают ионы щелочноземельных металлов и железа в соединения, растворимые в воде:



Фосфаты способны переводить нерастворимые кальциевые соли жирных кислот в раствор, благодаря чему современные моющие средства, содержащие от 25 до 40 % (масс.) фосфатов натрия, способны растворять даже накипи:



Кроме того, фосфаты предотвращают повторное осаждение загрязнений на ткань, удерживая их в моющем растворе в диспергированном состоянии.

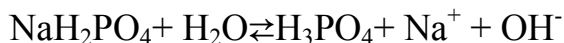
Фосфаты натрия проявляют значительный синергизм в смеси со многими анионоактивными ПАВ.

Свойства полифосфатов натрия обуславливают их широкое применение в производстве СМС.

Фосфат натрия (Na_3PO_4) – один из основных компонентов моющих средств; используется для очистки поверхности металлов, керамики, стекла и

других твердых материалов, возможно его использование в сочетании со щелочами и ПАВ.

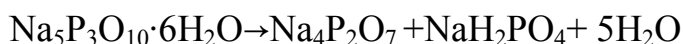
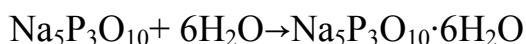
Фосфат натрия гидролизуеться в водных растворах:



pH раствора фосфата натрия в зависимости от его концентрации колеблется в пределах от 10,8 до 12,75.

Триполифосфат натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) – широко применяется в СМС; помимо комплексообразующей способности обладает способностью пептизировать пигментные загрязнения.

При длительном пребывании триполифосфата натрия в водном растворе он может подвергаться гидролизу (в присутствии кислот и щелочей и при температуре выше 80 °С гидролиз ускоряется) с образованием дифосфата и дигидрофосфата натрия или гидратации с образованием кристаллогидрата соли:



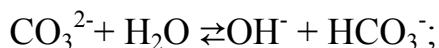
Образующийся гексагидрат триполифосфата натрия повышает сыпучесть порошка СМС (для этого должно прогидратироваться не менее 70 % добавленного в композицию фосфата) и увеличивает вязкость композиции СМС.

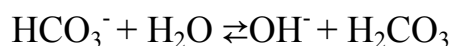
Стабильность триполифосфата повышается при добавлении в композицию органических азотсодержащих соединений или соли этилендиаминтетрауксусной кислоты – трилона Б.

Увеличение производства триполифосфата натрия в мире продолжалось до тех пор, пока не возникла проблема с зарастанием водоемов водорослями. Так как отсутствие в композиции СМС триполифосфата натрия приводит к снижению потребительских свойств моющих средств, ведутся активные поиски других равноценных заменителей.

Карбонат и гидрокарбонат натрия, сульфат натрия. Карбонат натрия, или кальцинированная сода (Na_2CO_3). На воздухе карбонат натрия поглощает CO_2 и H_2O (частично превращаясь в бикарбонат натрия), что усложняет его хранение и перевозку.

Карбонат натрия в водных растворах гидролизуеться с образованием гидроксид-ионов:





Водные растворы карбоната натрия имеют сильнощелочную реакцию $\text{pH} = 11,2\text{--}11,5$.

В процессе стирки тканей карбонат натрия переводит жировые загрязнения в раствор (в виде натриевых солей жирных кислот), повышая тем самым моющее действие СМС. Кроме того, кальцинированная сода способна умягчать жесткую воду, связывая ионы кальция и магния и переводя их соли в водорастворимые соединения. Карбонат натрия применяется в безводной форме без примесей тяжелых металлов (они ухудшают цвет моющего средства).

Сульфат натрия (Na_2SO_4). Сульфат натрия, являясь электролитом, в растворах СМС способствует проявлению максимальной поверхностной активности при минимальных расходах ПАВ; применяется в качестве инертного наполнителя в порошкообразных СМС.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование: весы с разновесами, химический стакан емкостью 200 мл, термометр на 100°C , мерный цилиндр емкостью 25 мл, стеклянная палочка с резиновым наконечником, штатив с кольцом, асбестовая сетка, фарфоровая ступка с пестиком, электроплитка, бюретка на 50 мл, пипетка на 25 мл, воронка, колба емкостью 250 мл, бумага фильтровальная, терка.

Реактивы и материалы: мыло хозяйственное (60 %), сода кальцинированная, силикат натрия гидрат, глицерин (пл. 1,26), песок кварцевый, вода дистиллированная, раствор серной кислоты (пл. 1,84), спиртовой раствор гидроксида калия (0,2 н), раствор соляная кислота (20 %), спирт этиловый или пропиловый, фенолфталеин (1 %).

Процесс производства чистящей пасты «Хозяйственная» заключается в механическом смешивании сырьевых компонентов в рецептурном соотношении при атмосферном давлении. Технологический процесс на производстве складывается из следующих стадий: 1) подготовка сырья; 2) дозировка и смешивание компонентов; 3) расфасовка, маркировка и упаковка готового продукта. Получение чистящей пасты в лаборатории включает первые две стадии.

Таблица 13

СОСТАВ ПАСТЫ «ХОЗЯЙСТВЕННАЯ»

№ п/п	Название компонента	Массовая доля, %
1.	Мыло хозяйственное	7,7
2.	Сода кальцинированная	7,7
3.	Силикат натрия	15,4
4.	Глицерин	10,7
5.	Песок кварцевый	15,4
6.	Отдушка	0,1
7.	Вода	43,0

В соответствии с представленным в таблице 13 составом пасты определяют массу каждого компонента в расчете на 100 г смеси.

Методика выполнения работы

Получение чистящей пасты. Готовят мыльную стружку. Другие твердые компоненты измельчают в ступке. Получают пасту по следующей технологии: 23 мл воды нагревают в химическом стакане на сетке до 70–80 °С. Растворяют при постоянном помешивании хозяйственное мыло. Загружают соду кальцинированную. Вводят силикат натрия, предварительно растворенный в 20 мл воды при температуре 65–75 °С. Загружают кварцевый песок в течение 3–5 минут, тщательно перемешивая. В последнюю очередь добавляют глицерин и отдушку.

Определение массовой доли жирных кислот. О качестве полученной пасты можно судить по массовой доле жирных кислот, так как одним из основных компонентов является поверхностно-активное вещество – мыло.

Метод основан на выделении жирных кислот путем кислотного гидролиза с последующим титрованием их спиртовым раствором гидроксида калия.

Взвешивают 5 г средства. Навеску заливают 60–70 мл нагретой до кипения воды, перемешивают, добавляют 20 мл раствора соляной кислоты (20 %) и охлаждают.

Выделившиеся жирные кислоты вместе с абразивом количественно переносят на фильтр и промывают теплой (40–50 °С) дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по универсальной индикаторной бумаге. Воронку вместе с промытым на фильтре осадком переносят на колбу (250 мл). Жирные кислоты растворяют на фильтре 50 мл горячего (60–65 °С) спирта. Стакан, в котором велось выделение жирных кислот, дважды промывают спиртом порциями по 10 мл, сливая промывную жидкость на фильтр.

Охлажденный до комнатной температуры спиртовый раствор жирных кислот в колбе оттитровывают спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающей розовой окраски.

Вычисление результатов анализа

Массовую долю жирных кислот (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot \Xi}{1000 \cdot m} \cdot 100,$$

где c – концентрация спиртового раствора гидроксида калия (0,2 н); V – объем спиртового раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование; m – масса чистящего средства, г; Ξ – средняя эквивалентная масса жирных кислот.

Экспериментально определенное значение средней эквивалентной массы жирных кислот в хозяйственном мыле равно 111 г/моль.

Оформление отчета по работе

1. Законспектировать теоретическое введение к работе.
2. Записать методику работы «Получение чистящей пасты и анализ ее качества».
3. Вычислить массовую долю выхода продукта.
4. Вычислить массовую долю жирных кислот в чистящей пасте.

Контрольные вопросы

1. Каково строение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и химизм моющего действия ПАВ.
2. Приведите классификацию ПАВ.
3. Анионные ПАВ и их характеристика.
4. Охарактеризуйте катионные ПАВ.
5. Неионогенные и амфотерные ПАВ и их характеристика.
6. Синтетические моющие средства (СМС) и их характеристика.
7. Какое назначение имеет каждый компонент СМС и чистящей пасты «Хозяйственная»?
8. В состав чистящего порошка «Чистоль-экстра» входят следующие компоненты: сульфенол (ПАВ), пентанатрийтрифосфат, сода кальцинированная, мел или каолин, метасиликат натрия, отдушка, шлаки феррохромовые. Каково назначение каждого компонента?
9. В чем заключается негативное воздействие пентанатрийтрифосфата на окружающую среду? Напишите уравнение гидролиза этого вещества.

2.4 ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Лакокрасочный материал – продукт, обладающий способностью при нанесении тонким слоем на изделие образовывать на поверхности защитную или декоративную пленку (покрытие).

Лакокрасочная промышленность выпускает обширный ассортимент лакокрасочных материалов (лаки, эмали, краски, грунтовки, шпатлевки, различные вспомогательные материалы), которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в строительстве, на транспорте, в быту. Их применяют для антикоррозионной защиты различных изделий и оборудования, автомобилей, сельскохозяйственных машин и механизмов, для увеличения атмосферостойкости, для придания изделиям декоративного вида и для многих других целей

Ассортимент лакокрасочных материалов в последние годы значительно расширился. В промышленности, строительстве, на транспорте все большее применение находят материалы на основе алкидных (модифицированных и немодифицированных), эпоксидных, аминоформальдегидных, кремний-органических и других смол. Появились новые виды безвредных с экологической точки зрения материалов – водорастворимые, водо-

эмульсионные, порошковые, материалы с высоким сухим остатком и др. Созданы материалы, предназначенные для нанесения новыми, прогрессивными способами – электростатическим распылением, струйным обливом, с помощью электрофореза и т. д.

Компонентами лакокрасочных материалов служат как исходные сырьевые продукты, поступающие на заводы в готовом виде, так и полупродукты или полуфабрикаты, изготавливаемые на самих лакокрасочных заводах. К последним относятся полуфабрикатные растворы поликонденсационных смол и лаки на их основе, подавляющее большинство неорганических пигментов и микронизированных наполнителей, сиккативы, олифы, поливинилацетатная эмульсия, некоторые растворители и другие полупродукты, а также многотоннажные мономеры – формалин, фталевый ангидрид, пентаэритрит, днфенилолпропан, *n*-трет-бутилфенол и др.

К компонентам лакокрасочных материалов относят следующие группы веществ.

1. Пленкообразующие вещества:

- поликонденсационные смолы (алкидные, феноло-, меламино- и карбамидо-формальдегидные, эпоксидные, полиуретановые, кремний-органические и др.);
- полимеризационные смолы (на основе хлористого винила, его сополимеров с винилацетатом, акрилатов и метакрилатов и др.);
- природные смолы (канифоль, асфальты, битумы, пеки, шеллак, копалы и др.);
- эфиры целлюлозы (нитрат, ацетат и ацетобутират целлюлозы, этилцеллюлоза);
- растительные масла (высыхающие – льняное и др., полувысыхающие – подсолнечное и др., невысыхающие – касторовое и др.); талловое масло;
- жирные кислоты растительных и таллового масел; синтетические жирные кислоты (в основном фракции C₁₀–C₁₆).

2. Пигменты.

3. Наполнители – сухие неорганические вещества, нерастворимые в дисперсионных средах, с низкой укрывистостью и красящей способностью, применяемые в качестве добавок к пигментам при изготовлении непрозрачных лакокрасочных материалов для придания им требуемых свойств и для экономии пигментов (барит, мел, тальк, слюда и др.).

4. Пластификаторы – органические продукты, практически нелетучие, вводимые в пленкообразующее вещество для придания лакокрасочным покрытиям необходимой эластичности (касторовое масло, эфиры кислот – фталаты, фосфаты, себацинаты, совол, кастероль и др.).

5. Растворители – органические летучие жидкости (углеводород, кетон, спирт, эфир и др.) или смеси подобных жидкостей, применяемые для растворения пленкообразующих веществ и придания необходимой консистенции лакокрасочному материалу.

6. Сиккативы – соединения некоторых металлов (в основном свинца, марганца и кобальта) в виде растворов мыл (нафтенат, линолеат, резинат и др.) в органических растворителях и реже в виде оксидов, добавляемые в качестве катализатора для ускорения высыхания лакокрасочного материала в процессе его изготовления и применения.

7. Добавки (инициаторы, отвердители, ускорители, стабилизаторы, эмульгаторы и др.):

отвердители – химические вещества, вводимые в состав эпоксидных и некоторых других полимеров и лакокрасочных материалов на их основе для отверждения, в результате образования поперечных связей между макромолекулами;

ускорители – химические вещества, вводимые для повышения скорости отверждения полимера;

разбавители – органические летучие жидкости, применяемые для разбавления лакокрасочных материалов с целью снижения их вязкости и перевода в состояние, пригодное к нанесению на окрашиваемую поверхность.

К **основным видам лакокрасочных материалов** относятся лаки, краски, эмали, грунтовки и шпатлевки.

Лак – раствор пленкообразующих веществ (смола, эфиров целлюлозы, битумов, препарированных растительных масел или их жирных кислот) в органических растворителях или в воде, образующий после отверждения (высыхания) твердую, однородную и прозрачную (кроме битумного лака) пленку.

Краска – суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в масле, олифе, эмульсии, латексе или другом пленкообразующем веществе, образующая после высыхания (отверждения) непрозрачную окрашенную однородную пленку. (*Краска масляная* – суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в растительном масле или олифе, выпускаемая в густотертом и готовом к применению виде для внутренних и наружных работ. *Краска алкидная* – суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в глифталевой, пентафталевой или другой алкидной олифе, предназначенная для тех же целей, что и масляная краска. *Краска водоэмульсионная* – суспензия пигментов или их смесей с наполнителями в водных дисперсиях синтетических полимеров (поливинилацетатной эмульсии, бутадиен-стирольном латексе и др.) с добавлением вспомогательных веществ (эмульгаторов, стабилизаторов и др.), образующая после отверждения окрашенное матовое покрытие.

Эмаль – суспензия пигментов или их смесей с наполнителями в лаке, образующая после высыхания (отверждения) непрозрачную твердую пленку с различным блеском и фактурой поверхности.

Грунтовка – суспензия пигментов или смеси пигментов с наполнителями в пленкообразующем веществе (олифе, лаке или др.), образующая после высыхания непрозрачную однородную пленку с хорошей адгезией к подложке и верхним покрывным слоям.

Шпатлевка – вязкая пастообразная масса, состоящая из смеси пигментов, наполнителей и пленкообразующего вещества и предназначенная для заполнения неровностей и углублений и сглаживания окрашиваемой поверхности.

Работа 8. ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ

Цель работы. Получить некоторые пигменты красок, используя знания о химических реакциях и свойствах веществ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пигменты – окрашенные вещества, не растворимые ни в воде, ни в пленкообразователе, делают покрытие непрозрачным.

Применяющиеся при производстве лакокрасочных материалов пигменты делятся на 2 группы: органические и минеральные.

Пигменты неорганические – природные или синтетические сухие красящие неорганические вещества, нерастворимые в дисперсионных средах и способные образовывать с пленкообразующим веществом лакокрасочное покрытие.

По химической природе минеральные пигменты могут быть оксидами, средними и основными солями. Пигменты – средние соли: литопон $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$, бланфикс BaSO_4 – белого цвета, желтый кадмий CdS , желтый хромовый PbCrO_4 , фиолетовый кобальт $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Пигменты – основные соли: свинцовые белила $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, зелено-синяя медянка $\text{Cu}(\text{OH})\text{COOH}$. Пигменты – оксиды: оранжевый сурик Pb_3O_4 , зеленая окись хрома Cr_2O_3 и др. Особый класс пигментов – металлические, представляющие собой тонкодисперсные порошки меди, цинка, алюминия и их сплавов.

Пигменты органические – синтетические органические сухие красящие вещества (азо-, диазопигменты, фталоцианиновые и др.), нерастворимые в дисперсионных средах и образующие с пленкообразующим веществом цветную эмаль или краску с ярким оттенком и высокой красящей способностью.

Минеральные пигменты, в отличие от органических красителей, не растворимы в воде, в органических растворителях и пленкообразующих основах красок. Их применяют главным образом в производстве масла и эмалевых красок, служащих для защиты металлов от коррозии. Кроме того, в значительных количествах минеральные пигменты применяются в строительной технике для окраски внутренних и наружных поверхностей зданий (клеевые, известковые, казеиновые краски).

Минеральные пигменты получают из руд минералов, металлов путем прокали сырья при высоких температурах или осаждения пигментов из реакционных растворов.

Различают хроматические и ахроматические пигменты. Хроматические пигменты можно разделить на теплые тона (желтый, красный, оранжевый) и холодные (голубой, синий):

- белые (диоксид титана, оксид цинка, литопон и др.);
- желтые (охра, кроны свинцовые, цинковые и др.);
- красные (железоокисные, сурик железный, мумия, кроны оранжевый и др.);
- синие (лазурь железная, ультрамарин и др.);
- зеленые (оксид хрома, медянка и др.).

Качество продукта определяется следующими свойствами: дисперсностью, укрывистостью, интенсивностью, маслосемкостью, светостойкостью, антикоррозийностью.

Дисперсность характеризует степень измельчения пигмента и влияет на механическую прочность покрытия, распределения пигмента и красочной суспензии, а, следовательно, на укрывистость.

Укрывистость краски характеризует ее удельный расход, – чем укрывистее краска, тем меньше ее надо тратить для окраски определенной поверхности.

Интенсивность пигмента характеризует его красящую способность.

Светостойкость пигмента и его антикоррозийность характеризует стойкость пигмента к действию ультрафиолетовых лучей и атмосферных агентов.

Значительное количество минеральных пигментов перерабатывают на масляные краски, перетирая их с маслом. При этом происходит разрушение агрегатов пигмента на первичные частички и смачивание частиц маслом. Существует некоторый минимум количества масла, ниже которого пасту получить не удастся. Этот минимум называется маслосемкостью пигмента. При изготовлении обычных густотертых масляных малярных красок берут обычно на 10–15 % масла больше, чем маслосемкость пигмента. В красках, предназначенных прямо к употреблению количество масла превышает маслосемкость в 2 раза.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и материалы: хим. стаканы емкостью 300 мл, 250 мл, 100 мл – по 2 шт., мерные колбы на 250 мл – 4 шт., термометр на 100°C, мерный цилиндр емкостью 100 мл, стеклянная палочка с резиновым наконечником, штатив с кольцом, асбестовая сетка, электроплитка, пипетка на 2 мл, бумага фильтровальная, технические весы с разновесами, аналитические весы, фильтровальная бумага, шпатель, воронка Бюхнера, колба Бюнзена, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровая чашка, сито, пипетка на 15 мл, электромешалка, бюксы фарфоровые – 3 шт.

Реактивы: сульфат натрия, хлорид натрия, ацетат свинца, хромат калия, раствор сульфата меди (II) 1 М, раствор гидроксида натрия 1 М, раствор уксусной кислоты 1 М, цинковые белила, раствор серной кислоты (пл. 1,84), раствор дихромата калия (25%-ный), льняное масло.

Методика выполнения работы

Получение белого пигмента бланфикс (состав – сульфат бария).

Произведите необходимые расчеты и приготовьте по 250 мл 0,5 М растворов сульфата натрия и хлорида бария.

В химический стакан емкостью 300 мл прилейте 100 мл раствора хлорида бария и нагрейте до 80 °С. При быстром помешивании раствора прилейте тонкой струей небольшими порциями 100 мл раствора сульфата натрия. После отстаивания слейте прозрачную жидкость. К оставшемуся в стакане осадку прилейте чистой воды, перемешайте, дайте отстояться и снова слейте с осадка. Промойте 2–3 раза. Отфильтруйте все содержимое стакана. Просушите осадок в сушильном шкафу. Взвесьте, массу и практический выход зафиксируйте в таблице.

Получение желтого крона (состав – хромат свинца).

Приготовьте по 250 мл 0,5 М растворов ацетата свинца и хромата калия.

В стакан емкостью 500 мл влейте 100 мл раствора ацетата свинца и добавьте столько же холодной воды. Прилейте тонкой струей при энергичном помешивании 100 мл раствора хромата калия. Осадку дайте отстояться и промойте водой. Просушите осадок в сушильном шкафу. Взвесьте, массу и практический выход зафиксируйте в таблице.

Получение зеленого пигмента ярь-медянки (состав – ацетат меди)

К 100 мл 1 М раствора сульфата меди (II) прилить двойной объем 1 М раствора гидроксида натрия. Осадок промойте для удаления избытка щелочи и соли. К осадку гидроксида меди (II) прилейте 200 мл раствора уксусной кислоты 1 М концентрации. Полученный осадок отфильтруйте и высушите.

Получение цинкового крона

12 г цинковых белил помещают в химический стакан, в который приливают 50 мл воды, опускают мешалку и размешивают в течение часа при 40 °С до получения однородной суспензии. Затем удаляют мешалку из стакана и в него медленно при размешивании палочкой добавляют 2 мл серной кислоты (уд. вес 1,84), после этого при включенной мешалке в стакан приливают 50 мл горячего 25 %-ного раствора $K_2Cr_2O_7$ и при 40 °С перемешивают реакционную смесь еще 30 мин. Образовавшийся осадок тщательно промывают декантацией, приливают каждый раз по 50 мл воды. После промывки крон фильтруют и сушат при 70–90 °С. Высушенный пигмент растирают в ступке, так чтобы порошок полностью проходил через сито 2100 отв./см².

Определение маслосъемности пигмента (цинкового крона.) По химическому составу крон является смесью хромокислого цинка с хромокислым калием и гидратом окиси хрома. Схематично формула этого пигмента может быть представлена в виде: $xZnO \cdot yCrO_3 \cdot zK_2O \cdot nH_2O$.

Цинковый крон обладает ярким светло-желтым цветом и хорошей светостойкостью. Он широко применяется в качестве грунтовки при окраске легких металлов, а также как самостоятельный краситель

В бюретку на 25 мл наливают льняное масло. На технических весах отвешивают 5 г сухого пигмента с точностью до 0,01 г. Навеску пигмента помещают в фарфоровую чашку (диаметр 5 см, высота 9 см) куда добавляют

0,8 мл масла из бюретки. Пигмент осторожно перемешивают с маслом стеклянной палочкой с закругленным концом, причем образуются отдельные комочки.

Затем прибавляют новые порции масла, сначала по две капли, затем по одной, каждый раз снова производя перемешивания. При этом отдельные комочки постепенно соединяются и, наконец, когда весь пигмент смочен маслом, образуется сплошной крон. Этот момент и означает момент насыщения пигмента маслом.

Вычисление результатов анализа

Маслоемкость пигмента (М в %) вычисляется по формуле:

$$M = \frac{a \cdot d \cdot 100}{5},$$

где а – количество масла в мл, d – удельный вес масла в мл = 0,9 г/см³.

Оформление отчета по работе

В таблицу 14 записывают название и краткое содержание опыта, уравнения реакций (графы 1–4 заполняются дома):

Таблица 14

Наименование опыта	Краткое описание опыта	Реакция(и), расчеты на нахождение теоретической массы	Масса теор., г	Масса практ., г	Выход, %
1	2	3	4	5	6
Приготовление белой краски бланфикс (состав – сульфат бария) и т. д.					

Отдельно записывают результаты по определению маслоемкости пигмента (цинкового крона): а – количество масла в мл, маслоемкость пигмента (М в %).

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «лакокрасочные материалы». Основные виды лакокрасочных материалов.
2. Перечислите и охарактеризуйте основные компоненты красок.
3. Какие вещества относят к пигментам? На какие классы они делятся?
4. Приведите формулы следующих пигментов: литопон, бланфикс, свинцовые белила, оранжевый сурик, зелено-синяя медянка, желтый хромовый, зеленая окись хрома. К каким классам неорганических соединений они относятся?
5. Дайте объяснение – почему нельзя смешивать две белые краски – свинцовые белила (основной карбонат свинца) и литопон (смесь сульфата бария и сульфида цинка). Какой цвет получится? Ответ поясните уравнением.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ (г/см³) При 20°С

Массовая доля, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
2	1.0116	1.0091	1.0081	1.0155	1.0207	0.9855
4	1.0250	1.0202	1.0179	1.0330	1.0428	0.9811
6	1.0385	1.0314	1.0278	1.0509	1.0648	0.9730
8	1.0522	1.0427	1.0377	1.0690	1.0869	0.9651
10	1.0661	1.0543	1.0476	1.0873	1.1089	0.9575
12	1.0802	1.0660	1.0576	1.1059	1.1309	0.9502
14	1.0947	1.0780	1.0676	1.1246	1.1530	0.9431
16	1.1094	1.0901	1.0777	1.1435	1.1751	0.9361
18	1.1245	1.1025	1.0878	1.1626	1.1971	0.9294
20	1.1398	1.1150	1.0980	1.1818	1.2192	0.9228
22	1.1554	1.1277	1.1083	1.2014	1.2412	0.9164
24	1.1714	1.1406	1.1185	1.2210	1.2631	0.9102
26	1.1872	1.1536	1.1288	1.2408	1.2848	0.9040
28	1.2031	1.1668	1.1391	1.2609	1.3064	0.8980
30	1.2191	1.1801	1.1492	1.2813	1.3277	0.8920
32	1.2353	1.1934	1.1594	1.302	1.3488	0.8863
34	1.2518	1.2068	1.1693	1.324	1.3697	0.8809
36	1.2685	1.2022	1.1791	1.346	1.3901	
38	1.2855	1.2335	1.1886	1.367	1.4102	
40	1.3028	1.2466	1.1977	1.3881	1.4299	
42	1.3205	1.259		1.410	1.449	
44	1.3386	1.272		1.433	1.468	
46	1.3570	1.285		1.456	1.487	
48	1.3759	1.297		1.479	1.506	
50	1.3952	1.310		1.5024	1.525	
52	1.4149	1.322				
54	1.4351	1.333				

Массовая доля, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
56	1.4558	1.345				
58	1.4770	1.356				
60	1.4987	1.367				
62	1.520	1.377				
64	1.542	1.386				
66	1.565	1.396				
68	1.587	1.405				
70	1.6105	1.413				
72	1.634	1.422				
74	1.657	1.430				
76	1.681	1.437				
78	1.704	1.445				
80	1.7272	1.452				
82	1.749	1.459				
84	1.769	1.465				
88	1.802	1.477				
90	1.8144	1.482				
92	1.8240	1.487				
94	1.8312	1.409				
96	1.8355	1.497				
98	1.8361	1.505				
100	1.8305	1.513				

**РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ (Р – РАСТВОРИМОЕ, М – МАЛОРАСТВОРИМОЕ,
Н – ПРАКТИЧЕСКИ НЕРАСТВОРИМОЕ ВЕЩЕСТВО, ПРОЧЕРК ОЗНАЧАЕТ, ЧТО ВЕЩЕСТВО
НЕ СУЩЕСТВУЕТ ИЛИ РАЗЛАГАЕТСЯ ВОДОЙ)**

АНИОНЫ	КАТИОНЫ																		
	Li ⁺	Na ⁺ , K ⁺	NH ⁺ ₄	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	P	M	-	P	P	P
I ⁻	P	P	P	-	H	P	P	P	P	P	H	P	P	P	H	-	P	-	P
NO ⁻ ₃	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	-	P	-	P
S ²⁻	P	P	P	H	H	-	P	P	P	H	H	-	H	H	H	H	H	H	H
SO ²⁻ ₃	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	H	-	H
SO ²⁻ ₄	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	-	P	P	H	H	-	P	P	P
CO ²⁻ ₃	P	P	P	-	H	H	H	H	H	H	-	-	-	H	H	-	H	-	H
SiO ²⁻ ₃	P	P	-	-	-	H	H	H	H	H	-	H	-	H	-	-	H	H	H
Cr ²⁻ ₄	P	P	P	H	H	P	M	M	H	H	H	-	-	H	H	P	H	-	-
PO ³⁻ ₄	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH ⁻	P	P	P	H	-	H	M	M	P	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Нифантьев, Э. Е. Основы прикладной химии : учеб. пособие для студ. пед. вузов / Э. Е. Нифантьев, Н. Г. Парамонова. – М. : ВЛАДОС, 2002. – 144 с.
2. Соколов, Р. С. Химическая технология : в 2 т. Т. 1. Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ : учеб. пособие для студ. вузов / Р. С. Соколов. – М. : ВЛАДОС, 2003. – 367 с.

Дополнительная

1. Аликберова, Л. В. Полезная химия: задачи и истории / Л. Ю. Аликберова, Н. С. Рукк. – М. : Дрофа, 2006. – 187 с.
2. Иванов, В. Г. Практикум по органической химии : учеб. пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. – М. : Академия, 2002. – 288 с.
3. Ланге, К. Р. Поверхностно активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге. – М. : Профессия, 2005. – 240 с.
4. Нечаев, А. П. Пищевая химия : учеб. для студентов вузов / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 640 с.
5. Новикова, Н. Е. Минеральное питание растений и применение удобрений : учеб. пособие / Н. Е. Новикова, Н. Е. Самсонова. – Орел : Изд-во Орел ГАУ, 2008. – 200 с.
6. Практикум по агрохимии : учеб. пособие для студ. вузов / под ред. В. Г. Минеева. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 2001. – 689 с.
7. Соколов, Р. С. Практические работы по химической технологии : учеб. пособие для студ. вузов / Р. С. Соколов. – М. : ВЛАДОС, 2004. – 272 с.
8. Технология пищевых производств : учеб. для вузов / под ред. Л. П. Ковальской. – М. : Колос, 2007. – 752 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1 ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ.....	4
1.1 Лабораторная посуда и оборудование.....	4
1.2 Основные лабораторные операции.....	15
1.3 Виды концентраций. Приготовление растворов.....	20
1.4 Техника безопасности при работе в химических лабораториях (вводный и первичный инструктаж).....	24
1.5 Запись результатов эксперимента и оформление отчета по работе.....	33
2 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ.....	35
2.1 Минеральные удобрения, кормовые продукты для животных и ядохимикаты (пестициды).....	35
Работа 1. Получение хлорида калия из сильвинита.....	37
Работа 2. Получение азотных удобрений.....	42
Работа 3. Получение суперфосфата и его анализ.....	51
2.2 Химические аспекты решения проблемы производства и контроля качества пищевых продуктов	58
Работа 4. Анализ качества пищевых продуктов.....	58
Работа 5. Анализ качества жиров.....	61
2.3 Поверхностно-активные вещества и моющие средства.....	69
Работа 6. Получение мыла и определение его качества.....	73
Работа 7. Получение чистящей пасты «Хозяйственная» и определение ее качества.....	84
2.4 Лакокрасочные материалы.....	91
Работа 8. Получение пигментов.....	94
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	98
ЛИТЕРАТУРА.....	101

Учебное издание

АЛЯМКИНА Елена Андреевна

ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор и корректор *Н. Ф. Голованова*
Компьютерная верстка *Е. А. Алямкиной*

Подписано в печать . . .10.
Формат 60х84 1/16. Печать ризография. Гарнитура «Таймс New Roman».
Усл. печ. л. .
Тираж 50 экз. Заказ № 87

ГОУ ВПО «Мордовский государственный педагогический институт
имени М. Е. Евсевьева»
Редакционно-издательский центр
430007, Саранск, ул. Студенческая, 11а