

Хлорорганічні сполуки

Лекція №4

Змістовий модуль 2.

Розділ 3. Способи отримання, фізичні і хімічні властивості та області застосування хлорпохідних алкадієнів. Розділ 4. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузі застосування хлорпохідних альдегідів, кетонів і карбонових кислот

Тема 7. Способи одержання, властивості (фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні) та використання гексахлорбутадієну-1,3 та хлоропрену .

Тема 8. Одержання, властивості (фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні) та використання монохлороцтової кислоти $C_2H_3ClO_2$ та трихлороцтової кислоти $C_2H_3ClO_2$.

Мета: подання студентам основних знань про класифікацію, фізичні і хімічні властивості та методи синтезу хлорпохідних сполук алкадієнів, хлорпохідних спиртів альдегідів та карбонових кислот .

План

3.1. Способи одержання, властивості та використання гексахлорбутадієну-1,3 (C_4Cl_6)

- 3.1.1. Фізичні властивості гексахлорбутадієну-1,3
- 3.1.2. Способи одержання гексахлорбутадієну-1,3
- 3.1.3. Хімічні властивості гексахлорбутадієну-1,3
- 3.1.4. Галузі застосування гексахлорбутадієну-1,3

3.3. Способи одержання, властивості та використання хлоропрену (C_4H_5Cl)

- 3.3.1. Фізичні властивості хлоропрену
- 3.3.2. Способи одержання хлоропрену
- 3.3.3. Хімічні властивості хлоропрену
- 3.3.4. Галузі застосування хлоропрену

4.3. Способи одержання, властивості та використання монохлороцтової кислоти ($C_2H_3ClO_2$)

- 4.3.1. Фізичні властивості монохлороцтової кислоти
- 4.3.2. Способи одержання монохлороцтової кислоти
- 4.3.3. Хімічні властивості монохлороцтової кислоти
- 4.3.4. Галузі застосування монохлороцтової кислоти

4.4. Способи одержання, властивості та використання трихлороцтової кислоти ($C_2HCl_3O_2$)

- 4.4.1. Фізичні властивості трихлороцтової кислоти
- 4.4.2. Способи одержання трихлороцтової кислоти

4.4.3. Хімічні властивості трихлороцтової кислоти

4.4.4. Галузі застосування трихлороцтової кислоти

Зміст лекції №4

Розділ 3. Синтез, фізичні та хімічні властивості та області застосування хлорпохідних алкадієнів

3.1. Способи одержання, властивості та використання гексахлорбутадієну-1,3 (перхлорбутадієн) (C₄Cl₆)

3.1.1. Фізичні властивості гексахлорбутадієну-1,3

Безбарвна чи трохи забарвлена в зеленувато-жовтий колір прозора рідина; т.кип. 215 °С, т.пл. – 21 °С. Молекулярна маса 260,76. Густина відносна $d_4^{20} = 1,682$. Коефіцієнт заломлення $n_D^{20} = 1,5542$. Розчинність у воді при 20 °С складає 0,0005 %. Гексахлорбутадієн-1,3 не горючий, з повітрям не дає вибухових сумішей:

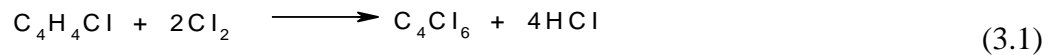
Температура самозапалювання, °С 585

Температурні межі загоряння, °С 90–104

Наркотик. Викликає дистрофічні зміни в печінці. ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування 0,01 мг/л.

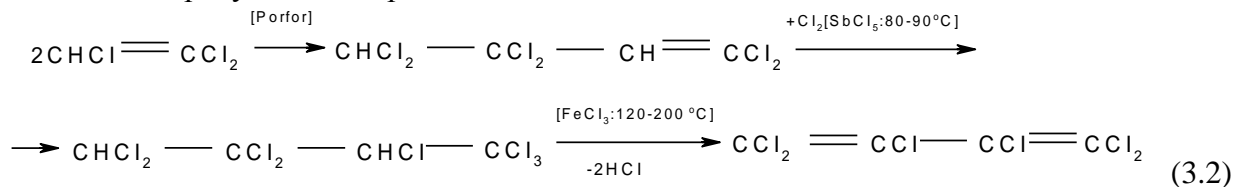
3.1.2. Способи одержання гексахлорбутадієну-1,3

1. **Хлорування** в газовій фазі при 450–500 °С вуглеводнів C₄ нормальної будови (бутану, бутиленів, бутадієну чи їхніх сумішей) чи хлорпохідних перерахованих вуглеводнів, наприклад:

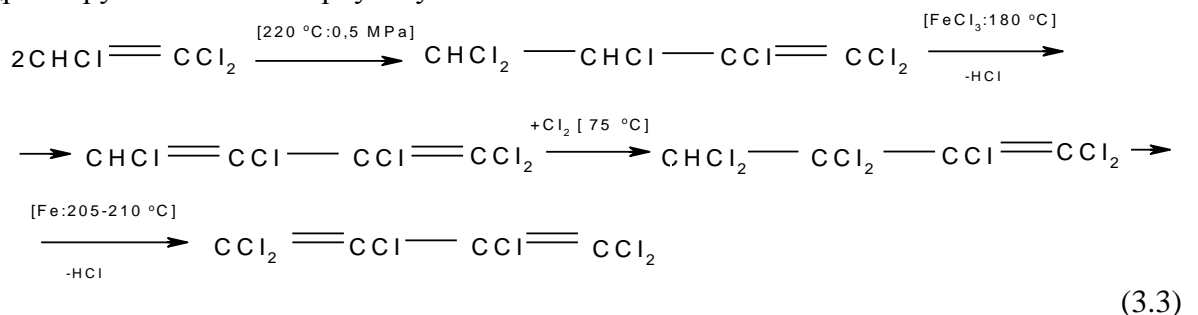


Поряд з гексахлорбутадієном утворюється деяка кількість чотирехлористого вуглецю, перхлоретилену, гексахлоретану і гексахлорбензолу.

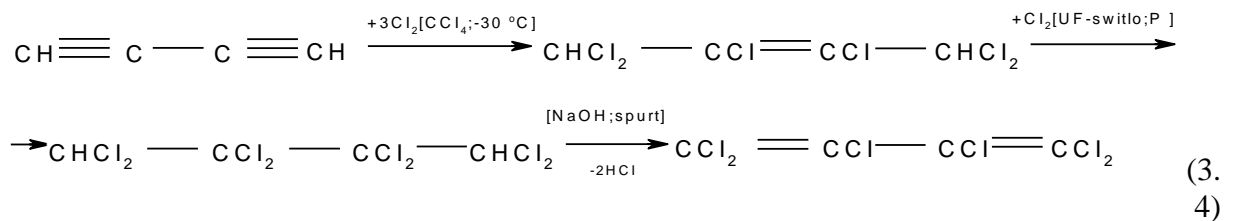
2. **Димеризація** трихлоретилену в присутності азобісізобутиронітрилу в 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутен-1, хлорування гексахлорбутену до октахлорбутану і дегідрохлорування останнього в присутності хлорного заліза:



3. Синтез із 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутену-1, одержуваного димеризацією трихлоретилену при високому тиску і температурі, шляхом його дегідрохлорування до пентахлорбутадієну, наступного хлорування пентахлорбутадієну до гептахлорбутену і дегідрохлорування гептахлорбутену:



4. Синтез із діацетилену шляхом його хлорування до октахлорбутану (через стадію одержання 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутену-2) і наступного дегідрохлорування октахлорбутану лугом у спиртовому розчині:



Лабораторний метод одержання

Гексахлорбутадиєн одержують дегідрохлоруванням октахлорбутану, отриманого в свою чергу хлоруванням гексахлорбутену за реакцією (3.2).

262 г гексахлорбутену змішують з 0,5 г п'ятихлористого стибію і при 80–90 °С і перемішуванні пропускають хлор. Коли зв'яжеться не менше 50 г хлору, до реакційної суміші додають ≈0,5 г хлорного заліза і суміш нагрівають до 120–200 °С на протязі 2 год; при цьому повинно від'єднатись не менше 2 моль хлористого водню. Продукт реакції промивають розведеною соляною кислотою і водою, а потім переганяють. Відбирають фракцію, що кипить при 211–212 °С (97,78 кПа). Вихід продукту дорівнює 250 г.

Примітка. Гексахлорбутен одержують димеризацією трихлоретилену, яка здійснюється при кип'ятінні трихлоретилену з азобісізобутиронітрилом протягом не менше 35 год.

Промислові способи виробництва

Процес одержання гексахлорбутадиєну-1,3 складається в основному з наступних стадій: 1) рідкофазне і парофазне хлорування,

- 2) конденсація гексахлорбутадиєну-1,3 – сирцю,
- 3) ректифікація з виділенням гексахлорбутадиєну-1,3, чотирьоххлористого вуглецю і перхлоретилену,
- 4) абсорбція хлористого водню.

Домішки в технічному продукті – поліхлорбутани (не більше 3 %).

Технічні вимоги до готового продукту

Зовнішній вигляд . . .	безбарвна або зеленувата прозора рідина
Температура кипіння, °С	205–222
Коефіцієнт заломлення n_D^{20}	1,5510–1,5560
Вміст гексахлорбутадиєну-1,3, %, не менше	92
Густина d_4^{20}	1,678–1,685
Кислотність у перерахунку на HCl, %, не більше	0,1
Залишок при випаровуванні, %, не більше	0,5

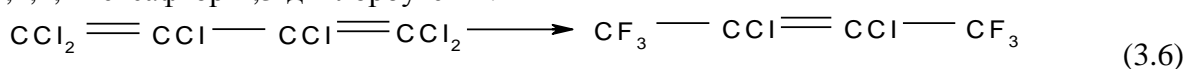
3.1.3. Хімічні властивості гексахлорбутадиєну-1,3

Гексахлорбутадиєн – відносно стабільна сполука, стійка при звичайній температурі до дії кислот і основ.

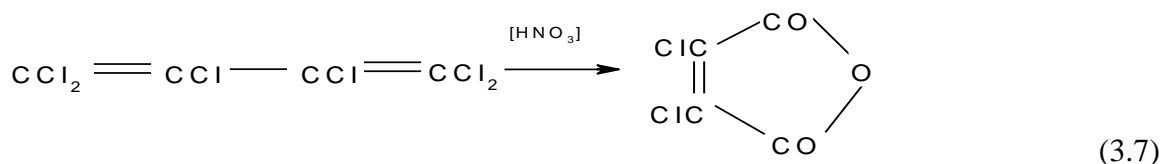
1. Галогенування. На сонячному світлі при 10–20 °С із хлором дає гексахлоретан; аналогічна реакція має місце при 100–150 °С і тиску до 1,01 МПа:



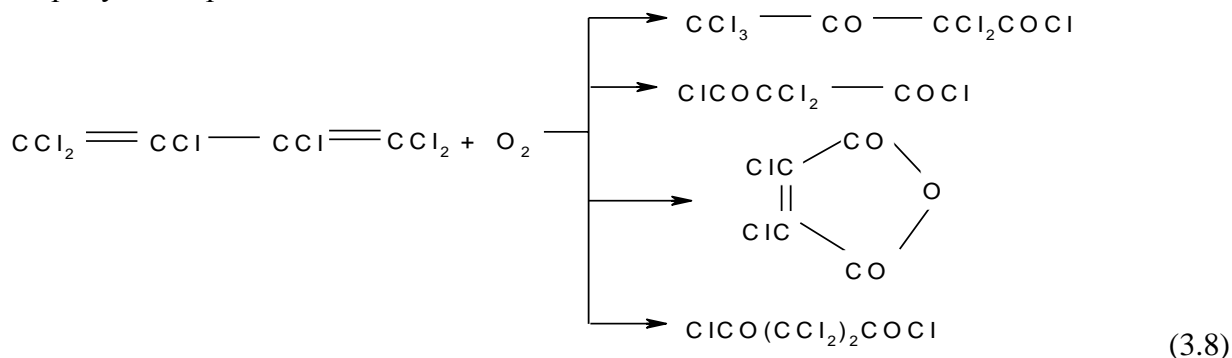
Фтористий водень і хлор у присутності п'ятихлористого стибію при 40–60 °С чи п'ятифтористий стибій при 70 °С перетворюють гексахлорбутадиєн у 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2,3-дихлорбутен-2:



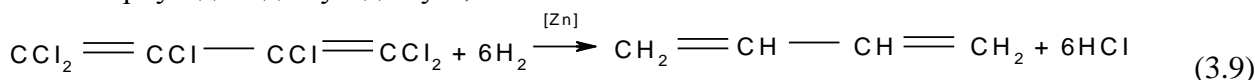
2. Окиснення. Димляча азотна кислота при нагріванні окиснює гексахлорбутадиєн до дихлормалеїнового ангідриду:



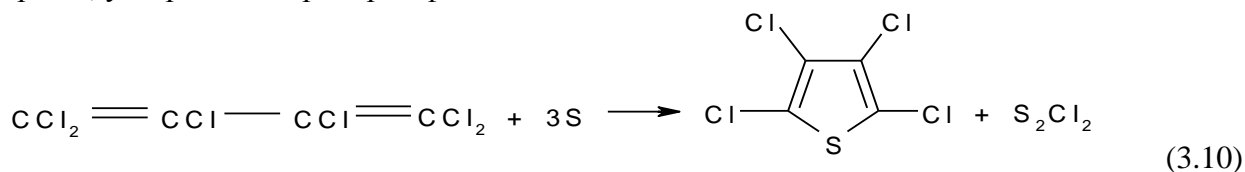
Газоподібним киснем гексахлорбутадієн окиснюється при 110–210 °С до суміші хлорангідридів пентахлорацетилоцтової, дихлормалонової і тетрахлорянтарної кислот і ангідриду дихлормалеїнової кислоти:



3. Відновлення. Цинковий пил у киплячому етиловому спирті відновлює гексахлорбутадієн до бутадієну-1,3:



4. Взаємодія з сіркою. Гексахлорбутадієн при температурі кипіння взаємодіє із сіркою, утворюючи перхлортіофен:



3.1.4. Галузі застосування гексахлорбутадієну-1,3

Технічний гексахлорбутадієн-1,3 застосовується в сільському господарстві як інсектицид для боротьби з кореневою формою філоксери на плантаціях винограду, а також як напівпродукт хлорорганічного синтезу.

3.3. Способи одержання, властивості та використання хлоропрену (2-хлорбутадієн-1,3, β-хлоробутадієн) (C₄H₅Cl) CH₂=CH-CCl=CH₂

3.3.1. Фізичні властивості хлоропрену

Безбарвна легколетка рухома рідина з характерним ефірним запахом; т.кип. 59,4 °С, т.пл. – 130 °С. Молекулярна маса 88,54.

t, °С	Густина рідини									
	-40	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60
ρ, кг/м ³	1025	1000	990	978	967	956	944	933	922	909
t, °С	Коефіцієнт заломлення									
	20									
n _D ^t (рідина)	1,4583									

Хлоропрен – легкозаймистий і токсичний продукт:

Температура спалаху у відкритому приладі, °С 20

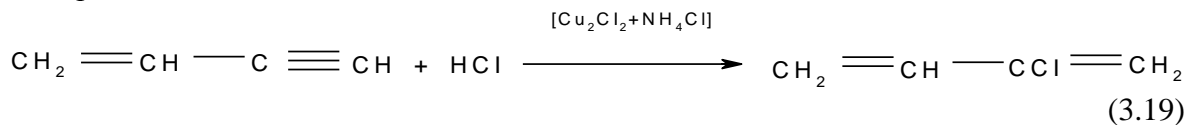
Область займання парів у повітрі, % (об.) 2,5–12

ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень, мг/м³. . . 0,05

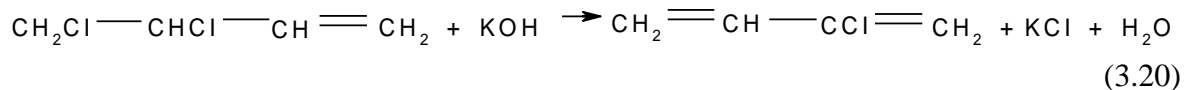
ГДК у воді водойм санітарно-побутового водокористування, мг/л . 0,1

3.3.2. Способи одержання хлоропрену

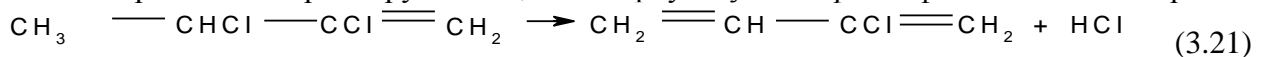
1. Взаємодія вінілацетилену із хлористим воднем у водному розчині в присутності каталізатора:



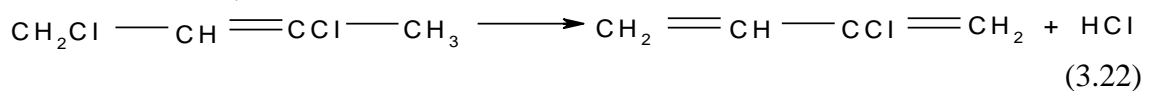
2. Взаємодія 3,4-дихлорбутен-1 з порошком їдкого калі або спиртовим розчином їдкого натру, наприклад:



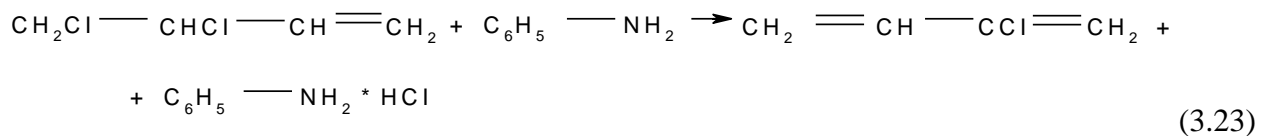
3. Термічне дегідрохлорування 2,3-дихлорбутену-1 в паровій фазі без каталізатора:



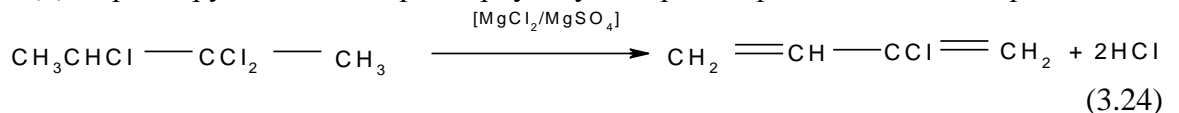
4. Дегідрохлорування й ізомеризація 2,4-дихлорбутену-2 у паровій фазі над розплавленим їдким калі, силікагелем або глиною:



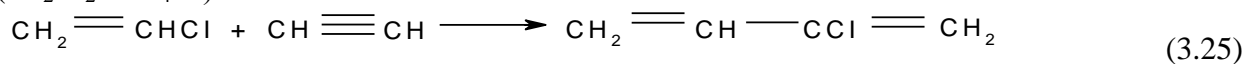
5. Дегідрохлорування 3,4-дихлорбутену-1 органічними або неорганічними основами в середовищі органічного розчинника:



6. Дегідрохлорування 2,2,3-трихлорбутану в паровій фазі над каталізатором:

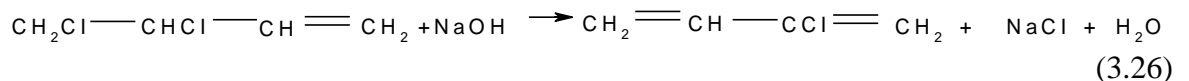


7. Взаємодія вінілхлориду з ацетиленом у водному розчині каталізатора ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2+\text{NH}_4\text{Cl}$):



Лабораторний метод одержання хлоропрену

Хлоропрен одержують рідкофазним дегідрохлоруванням 3,4-дихлорбутену-1 спиртовим розчином їдкого натру :



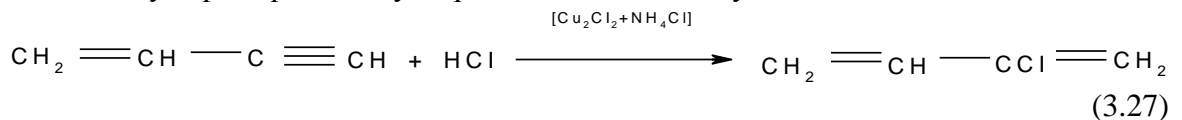
У тригорлу колбу, оснащену мішалкою, завантажують 80 г їдкого натру й 300 мл етилового спирту. При працюючій мішалці доливають протягом 2–3 год 200 г 3,4-дихлорбутену-1. У колбі за допомогою водяної бані підтримується температура 60–65 °С. Хлоропрен, що утворюється в результаті реакції дегідрохлорування, у вигляді пари проходить зворотній холодильник, заповнений скляною насадкою Фенске (для видалення спирту й вихідного 3,4-дихлорбутену-1), і надходить у прямий холодильник.

Конденсат збирають у приймач, відокремлюють від води в ділильній лійці, стабілізують гідрохіномом і сушать над сірчаноокислим натрієм. Для одержання чистого продукту хлоропрен-сирець переганяють на ректифікаційній колонці з висотою насадки Фенске $\approx 0,3$ м. Збирають фракцію, що кипить при нормальному тиску близько 59 °С. Вихід хлоропрену становить 60–65 %.

Промислові способи виробництва хлоропрену

У промисловому масштабі хлоропрен одержують двома основними методами:

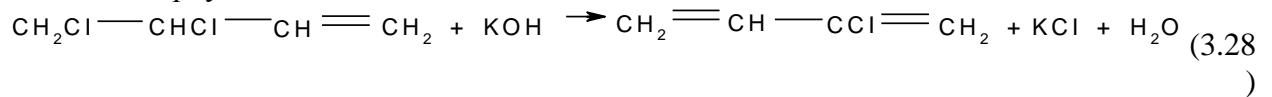
з ацетилену через проміжне утворення вінілацетилену :



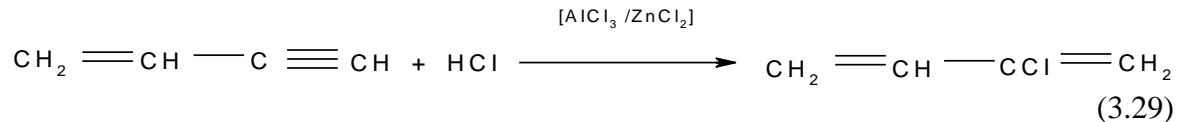
або з вуглеводнів C₄ нормальної будови (з бутадієну-1,3 або бутан-бутиленової фракції) через проміжне утворення 3,4-дихлорбутену-1, за реакцією (3.20):

Домішки в технічному продукті – хлоропрени

1-Хлорбутадієн-1,3:

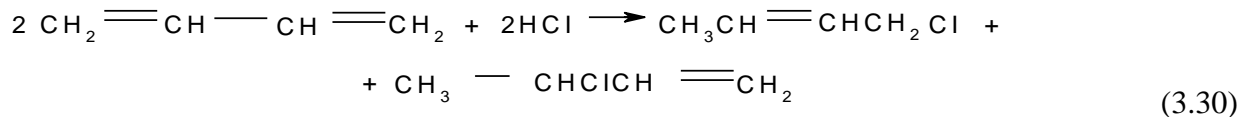


4- хлорбутадієн-1,2:



1,3-дихлорбутен-2; 3,4-дихлорбутен-1; 1,4-дихлорбутен-2; ацетальдегід;

1-хлорбутен-2 і 3-хлорбутен-1:



хлорбутани; дихлорбутани; трихлорбутани.

Технічні вимоги до готового продукту – хлоропрену

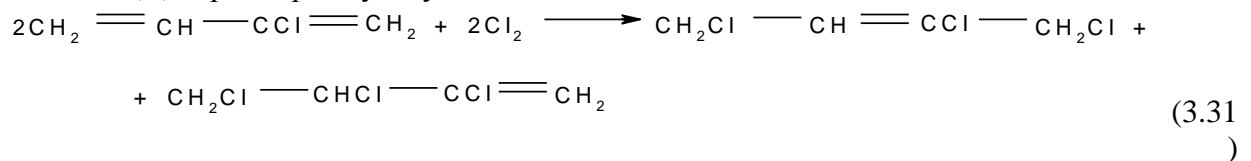
Вміст, %

2- хлорбутадієн-1,3, не менше	99,3
1- хлорбутадієн-1,2, не більше	0,5
3,4-дихлорбутен-1, не більше	0,07
метилвінілкетон, не більше	0,2
моновінілацетилен, не більше	0,06

Кислотність,%, не більше 0,02

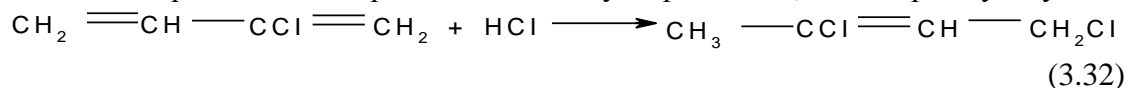
3.3.3. Хімічні властивості хлоропрену

1. Галогенування. До хлоропрену легко приєднується хлор у середовищі хлороформу при -10 °С з одержанням в основному 1,2,4-трихлор-2-бутену і у незначній кількості 2,3,4-трихлор-1-бутену:



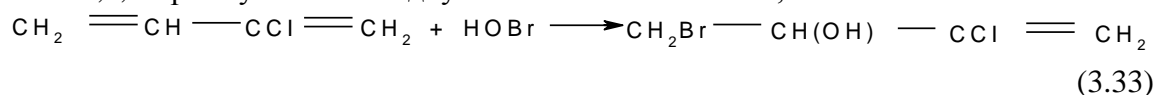
В аналогічних умовах іде приєднання бромю, але винятково в положення 1,4.

2. Гідрохлорування. У присутності хлоридів міді й амонію в концентрованій соляній кислоті йде приєднання хлористого водню з утворенням 1,3-дихлор-2-бутену:

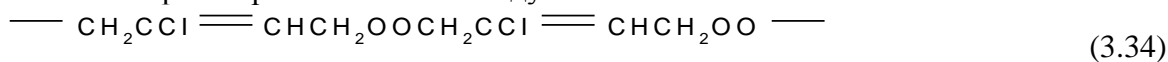


Бромистий водень приєднується в льодяній оцтовій кислоті при температурі – 50 °С з утворенням 1-бром-3-хлор-2-бутену.

3. Хлоргідринування. Хлорнуватиста кислота приєднується до хлоропрену в основному в положення 1,4, а бромнуватиста і йоднуватиста – в положення 3,4:

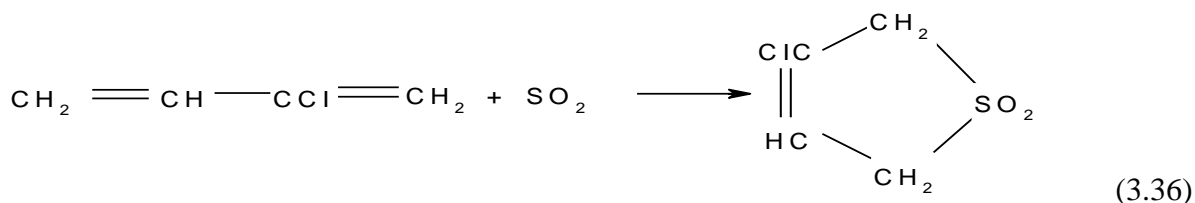
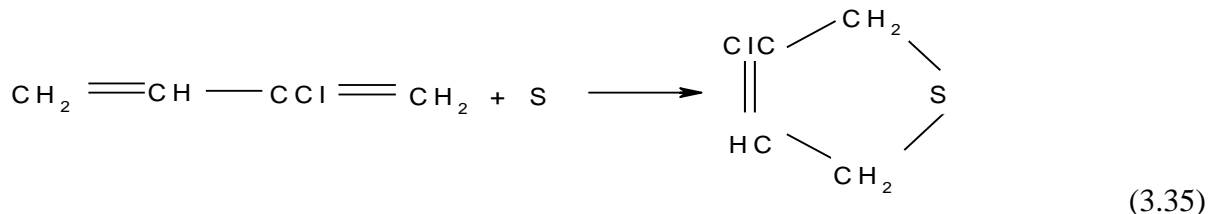


4. Окислення. Хлоропрен легко взаємодіє з киснем навіть при низькій температурі, даючи полімерні перекиси такого складу:

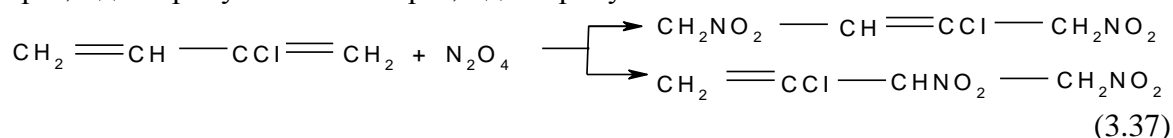


Реакція ініціюється світлом, перекисями й інгібується антиоксидантами.

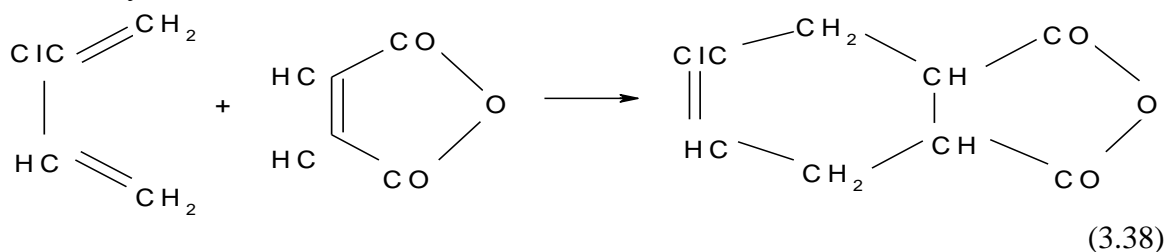
5. Дія сірки й сірчистого ангідриду в паровій фазі. Продукт взаємодії хлоропрену із сіркою – 3-хлортіофен, а із сірчистим ангідридом – хлоропренсульфон:



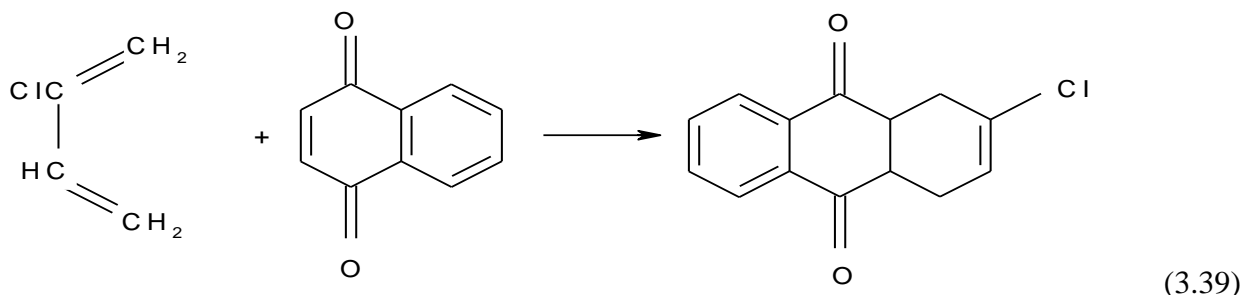
6. Дія двоокису азоту. При реакції із двоокисом азоту виходять два нітропохідних – 2-хлор-1,4-динітробутен-2 і 3-хлор-1,2-динітробутен-3:



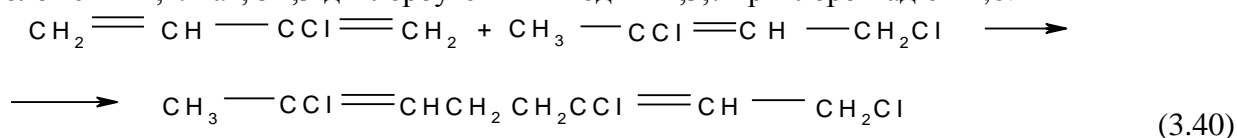
7. Реакція Дільса-Альдера. Маючи спряжений подвійний зв'язок, хлоропрен вступає в реакцію Дільса-Альдера, але проявляє при цьому меншу активність, ніж ізопрен і бутадієн-1,3. Так, хлоропрен реагує з малеїновим ангідридом при 50 °С, даючи відповідний адукт:



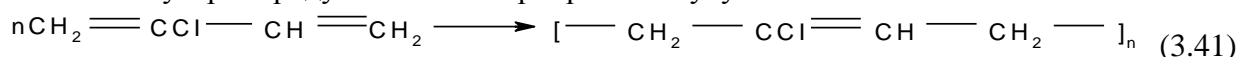
З 1,4-нафтохіноном реакція йде в киплячому бензолі з одержанням 2-хлор-1,4,4а,9а-тетрагідро-9,10-антрацену:



8. Алкілування. У присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (наприклад, AlCl_3 , FeCl_3 й ін.) хлоропрен реагує із хлораліфатичними сполуками, даючи адукти переважно в положення 1,4. Так, з 1,3-дихлорбутен-2 виходить 1,3,7-трихлороктадієн-2,6:



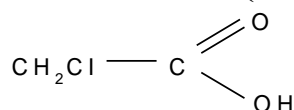
9. Полімеризація. Хлоропрен легко полімеризується при кімнатній температурі з утворенням циклічного димеру навіть в присутності інгібіторів полімеризації. У присутності ініціаторів вільнорадикального типу або при опроміненні хлоропрен дає високомолекулярні продукти – поліхлоропренові каучуки:



3.3.4. Области застосування хлоропрену

Найбільше розповсюдження хлоропрен дістав в якості мономерного продукту для виробництва синтетичного еластомеру-поліхлоропрену (хлоркаучуку) (реакція 3.41), що володіє підвищеною стійкістю до олій, мастил, палива і інших вуглеводнів. Хлоропреновий каучук випускається під торговими назвами неопрен, байпрен, бутахлор, найрит, світпрен.

4.3. Способи одержання, властивості та використання монохлороцтової кислоти (хлоретанова кислота) (C₂H₃ClO₂)



4.3.1. Фізичні властивості монохлороцтової кислоти

Голкоподібні кристали білого кольору з різким запахом; існує в трьох модифікаціях: α (стабільна), β і γ; т.кип. 189,35 °С, т.пл. α-модифікації +63 °С, β – +56 °С, γ – +50 °С. Молекулярна маса 94,50. Густина твердої речовини при 20 °С – 1580 кг/м³.

	Густина рідини				
t, °С	60	65	75	100	125
ρ, кг/м ³	1374	1370	1358	1326	1293
	Коефіцієнт заломлення				
t, °С	65				
n _D ^t (рідини).....	1.4297				

Розчинність монохлороцтової кислоти

У воді легко розчинна: в 100 г води при 4°С розчиняється 265 г. З водою азеотропних сумішей не утворює. Монохлороцтова кислота – горюча речовина:

Температура, °С

спалахування	132
самозаймання	446

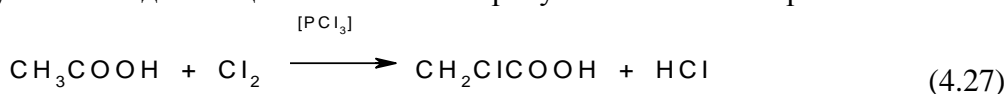
Температурні межі займання пари в повітрі, °С

нижній	117-130
верхній	156

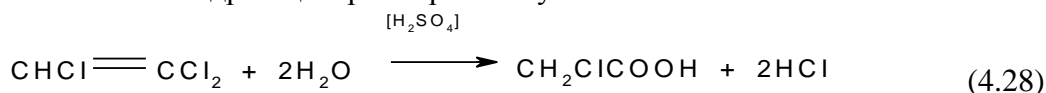
ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень 1 мг/м³. Натрієва сіль монохлороцтової кислоти – тверда порошкоподібна горюча речовина. З повітрям утворює пилоповітряну суміш із нижньою концентраційною межею займання – 308,5 г/м³. Температура займання суміші 940 °С. Токсична.

4.3.2. Способи одержання монохлороцтової кислоти

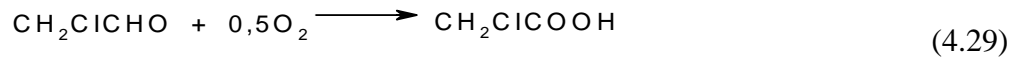
1. Хлорування льодяної оцтової кислоти в присутності каталізаторів:



2. Сірчаноокислотна гідратація трихлоретилену:



3. Окиснення монохлорацетальдегіду або етиленхлоргідрину, наприклад:



Лабораторний метод одержання монохлороцтової кислоти

Синтез монохлороцтової кислоти здійснюється хлоруванням оцтової кислоти за реакцією (4.27).

У чотирьохгорлу колбу ємністю 500 мл, оснащену термометром, зворотним холодильником, сифоном для підведення хлору й мішалкою, завантажують 250 мл крижаної оцтової кислоти й 15 мл оцтового ангідриду. Колбу встановлюють на масляну баню й послідовно приєднують до неї зворотний холодильник й змієвиковий вловлювач, який поміщений в охолоджуючу суміш з температурою -10°C . До виходу із змієвикової пастки послідовно приєднують склянку з водою для поглинання хлористого водню й склянку з розчином лугу для поглинання хлору. Включають мішалку й підігрівають реакційну рідину, пропускаючи слабкий потік хлору.

При досягненні температури $100\text{--}110^\circ\text{C}$ збільшують подачу хлору до $0,5\text{ г/хв}$ і ведуть хлорування протягом $8\text{--}10$ год. Через $4\text{--}5$ год у реакційну масу додають ще 10 мл оцтового ангідриду й рідину, що сконденсувалася за цей час у вловлювачі. Хлорування закінчують, коли проба хлорорганічного продукту починає кристалізуватися при $35\text{--}40^\circ\text{C}$ (густина при 65°C $1280\text{--}1300\text{ кг/м}^3$).

Охолоджену до $60\text{--}70^\circ\text{C}$ реакційну масу переносять у склянку, при перемішуванні охолоджують до $15\text{--}20^\circ\text{C}$ і витримують при такій температурі протягом двох годин. Отриману пульпу відфільтровують на вакуум-фільтрі, одержуючи $180\text{--}200\text{ г}$ кристалічної монохлороцтової кислоти, ступінь її чистоти $98\text{--}99\%$.

Промислові способи виробництва монохлороцтової кислоти

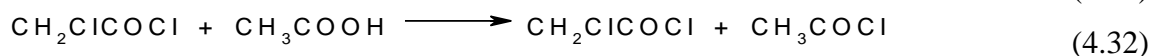
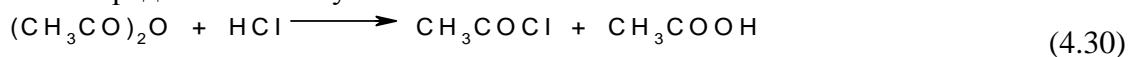
У промисловості монохлороцтову кислоту одержують безперервним хлоруванням оцтової кислоти за реакцією (4.27) або сірчаноокисотною гідратацією трихлоретилену за реакцією (4.28).

Безперервне хлорування оцтової кислоти

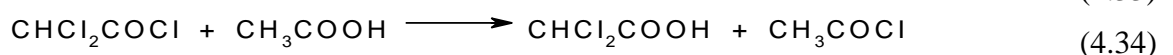
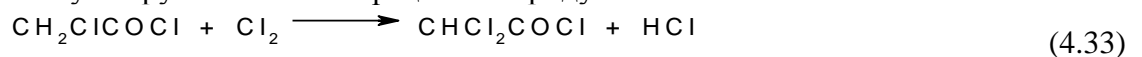
Процес одержання монохлороцтової кислоти з оцтової складається із трьох стадій:

- 1) безперервне рідкофазне хлорування оцтової кислоти,
- 2) виділення монохлороцтової кислоти із продуктів хлорування,
- 3) нейтралізація кислих газів, що виходять.

Як каталізатор використовується оцтовий ангідрид. Реакції, що протікають у процесі, можна представити наступною схемою:



Основним побічним продуктом є дихлороцтова кислота, що утворюється при прогресивному хлоруванні монохлорацетилхлориду.



Домішки в технічному продукті

Дихлороцтова кислота і вода ($1\text{--}2\%$), по реакціях (4.33, 4.34)

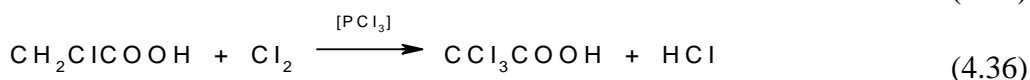
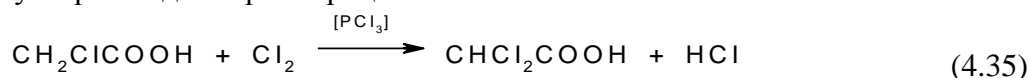
Технічні вимоги до готового продукту – монохлороцтової кислоти

	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд	Безбарвні або жовті на колір кристали	
Температура кристалізації, $^\circ\text{C}$, не нижче . . .	61,5	59,5
Вміст, %		

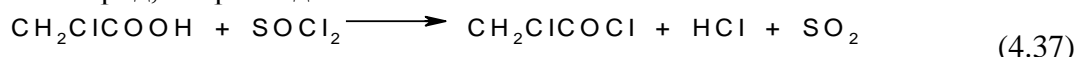
монохлороцтової кислоти	99,0	95,5
дихлороцтової кислоти	0,5	2,5
води	0,004	0,010
<i>Натрієва сіль монохлороцтової кислоти</i>		
Зовнішній вигляд	Порошок білого чи	кремового кольору
Вміст, %		
монохлороцтовокислого натрію, не менше	93,0	
дихлороцтовокислого натрію, не більше	2,5	
хлористого натрію, не більше	1,5	
води, не більше	4,0	
Лужність в перерахунку на NaCO ₃ , %	0,1-2,5	

4.3.3. Хімічні властивості монохлороцтової кислоти

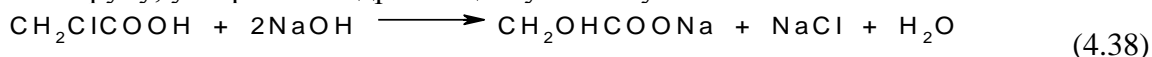
1. Галогенування. Хлорування в присутності каталізаторів при нагріванні понад 100 °С приводить до утворення ди- і трихлороцтової кислот:



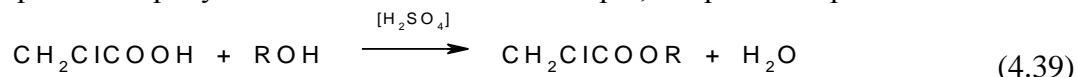
Із хлоридами й оксихлоридами фосфору, сірки й інших елементів утворює монохлорацетилхлорид, наприклад:



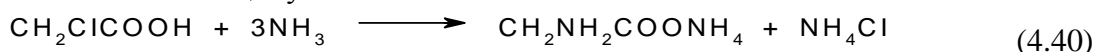
2. Гідроліз. При кип'ятінні з водою або водними розчинами лугів легко обмінює хлор на оксигрупу, утворюючи гідроксіцтову кислоту:



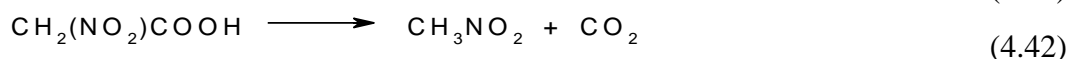
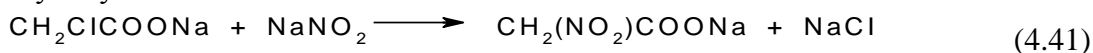
3. Етерифікація. При кип'ятінні зі спиртами утворює ефіри; швидкість етерифікації зростає в присутності кислотних каталізаторів, наприклад сірчаної кислоти:



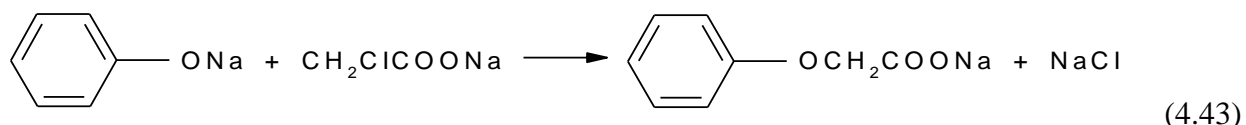
4. Амінування. При кип'ятінні з надлишком аміаку утворює амонійну сіль амінооцтової кислоти – гліцину:



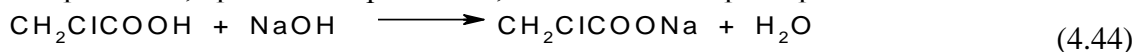
5. Нітрування. При нагріванні з водними розчинами нітриту натрію обмінює хлор на NO₂-групу, утворюючи нестійку нітрооцтову кислоту, що розщеплюється в ході реакції до нітрометану й вуглекислоти:



6. Конденсація. У лужному середовищі конденсується з багатьма речовинами, наприклад з фенолами утворює солі феноксіоцтової кислоти:



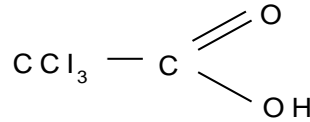
7. Нейтралізація. З оксидами або гідроксидами металів утворює солі; більшість солей водорозчинні, кристалічні речовини, що не мають характерної точки плавлення:



4.3.4. Галузі застосування монохлороцтової кислоти

Монохлороцтова кислота і її натрієва сіль є вихідною сировиною для виробництва карбоксиметилцелюлози, гербіцидів групи феноксіоцтових кислот (2,4-дихлор-, 2,4,5-трихлор-, 2-метил-4-хлорфеноксіоцтових кислот, їхніх солей й ефірів) і комплексонів, наприклад трилон Б. У менших кількостях вони застосовуються в анілінофарбовій, фармацевтичній промисловостях й інших галузях народного господарства.

4.4. Способи одержання, властивості та використання трихлороцтової кислоти (трихлорметанова) (C₂HCl₃O₂)



4.4.1. Фізичні властивості трихлороцтової кислоти

Безбарвна кристалічна речовина зі специфічним різким запахом. Технічний продукт – жовтувата тяжка сироподібна рідина кристалічна маса з різким запахом. Існує в двох модифікаціях: т.кип. 197,55 °С, т.пл. α-модифікації 58 °С, β-форми 49,6 °С. Молекулярна маса 163,39.

Густина рідини

t, °С	25	64	70
ρ, кг/м ³	1620	1622	1624

Розчинність трихлороцтової кислоти

Трихлороцтова кислота розчиняється у воді (в будь-яких співвідношеннях), 1,2-дихлоретані, спирті, ефірі. Натрієва сіль трихлороцтової кислоти (трихлорацетат натрію) добре розчиняється у воді, розчиняється в метиловому й етиловому спирті. Константа дисоціації у водному розчині при 25 °С дорівнює 0,2.

Таблиця 4.1

Склад та властивості азеотропних сумішей трихлороцтової кислоти

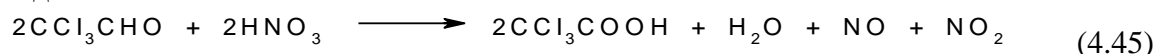
Другий компонент		Азеотропна суміш	
название	т. кип., °С	т. кип., °С	Вміст CCl ₃ COOH, %
о-Бромтолуол	181,75	180	18,0
п-Дихлорбензол	173,4	174	12,0
Пентахлоретан	162	161,8	3,5

Трихлороцтова кислота – тяжкогорючий і малотоксичний продукт: температура самозаймання – +711 °С.

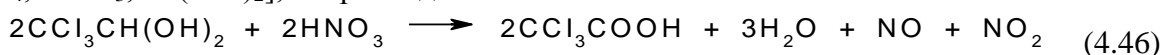
Трихлорацетат натрію – тяжкогорючий продукт з температурою самозаймання 730 °С. Завислий в повітрі пил не вибухає. При нагріванні вище 130 °С продукт розкладається самовільно з виділенням оксиду вуглецю й хлороформу. Подразнює і утворює опіки на шкірі

4.4.2. Способи одержання трихлороцтової кислоти

1. Окиснення хлоралю азотною кислотою або діоксидом азоту в рідкій фазі, наприклад:



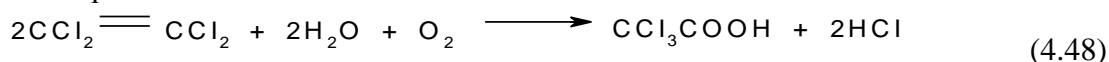
2. Окиснення хлоральгидрату азотною кислотою або іншими окислювачами [KMnO₄, KClO₃, Ca(OCl)₂], наприклад:



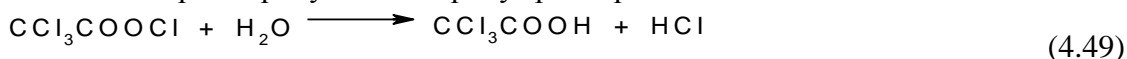
3. Взаємодія оцтової кислоти із хлором у присутності каталізаторів або під дією світла:



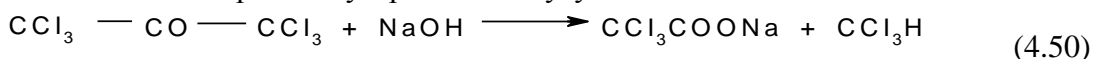
4. Окислення 1,1,2,2-тетрахлоретилену у водному середовищі під дією світла або радіаційного випромінювання:



5. Взаємодія хлорангідриду або ангідриду трихлороцтової кислоти з водою:



6. Взаємодія гексахлорацетону з розчином лугу:



Лабораторний метод одержання трихлороцтової кислоти

Трихлороцтову кислоту одержують окисненням хлоральгідрату концентрованою азотною кислотою за реакцією (4.46).

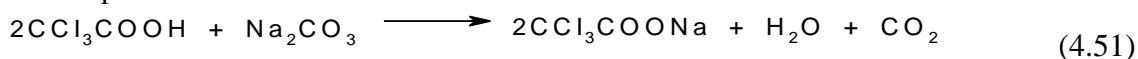
Для цього в тригорлу колбу ємністю 0,5 л зі зворотним холодильником і мішалкою завантажують 295 г перегнаного хлоралю і при перемішуванні поступово доливають 36 мл води. До отриманого хлоральгідрату поступово при постійному перемішуванні протягом 2–3 год доливають 115,6 г 98 %-ної азотної кислоти.

Перемішування продовжують ще 2–3 год, підтримуючи температуру 90–95 °С, до припинення виділення оксидів азоту. Потім через реакційну масу пропускають повітря для видалення оксидів азоту. Далі її піддають вакуумній перегонці на колонці висотою 300 мм, заповненій насадкою Фенске. Збирають фракцію з температурою кипіння 87–89 °С при $P = 1,33$ кПа (10 мм рт. ст.). Ця фракція являє собою чисту (ступінь чистоти більше 99 %) трихлороцтову кислоту; її вихід від теоретичного становить 90 %.

Трихлорацетат натрію одержують змішуванням 95 %-ної кислоти й кристалічного бікарбонату натрію в стехіометричному співвідношенні і подальшою перекристалізацією із безводного етилового спирту.

Промислові способи виробництва трихлороцтової кислоти

У промисловому масштабі трихлороцтова кислота в основному випускається у вигляді її натрієвої солі. Найпоширенішим методом одержання трихлорацетату натрію є окислення хлоральгідрату азотною кислотою (4.46) й нейтралізація отриманої кислоти карбонатом натрію



Процес складається із чотирьох основних стадій:

- 1) одержання хлоральгідрату,
- 2) окислювання хлоральгідрату азотною кислотою,
- 3) випарювання технічної трихлороцтової кислоти,
- 4) нейтралізація трихлороцтової кислоти карбонатом натрію.

В технічній трихлороцтовій кислоті в якості основних домішок присутні хлораль, дихлороцтова кислота, азотна кислота. В технічному трихлорацетаті натрію в якості основних домішок присутні дихлорацетат натрію, карбонат натрію, хлорид натрію, нітрат натрію.

Технічні вимоги до готового продукту – трихлороцтової кислоти

Зовнішній вигляд	Безбарвні кристали
Температура затвердіння °С, не нижче	55–58
Вміст, %	
основної речовини, не менше	98,5
залишку після прокалювання (у вигляді сульфатів), не більше	0,05
хлоридів, не більше	0,05

азотної кислоти Витримує якісне випробування

Трихлорацетат натрію

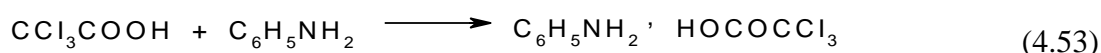
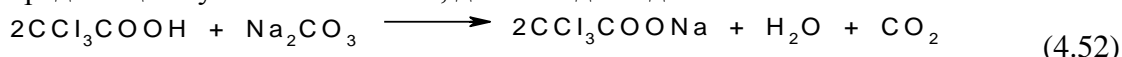
Зовнішній вигляд . . . Кристали від білого до світло-коричнев. кольору

Вміст, %

трихлорацетату натрію, не менше	90,0
нерозчинних у воді домішок, не більше	0,1
хлориду натрію, не більше	0,4
вологи, не більше	3,0
Лужність (в перерахунку на NaCO ₃), %, не більше	3,0

4.2.3. Хімічні властивості трихлороцтової кислоти

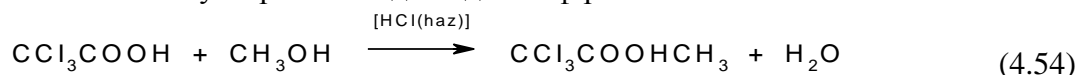
1. Нейтралізація. Трихлороцтова кислота є сильною кислотою й легко взаємодіє у водному середовищі з лужними агентами, даючи відповідні солі:



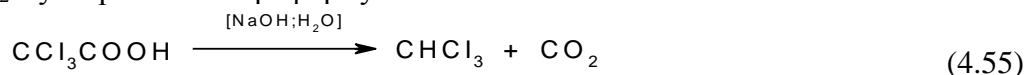
2. Відновлення. Взаємодія трихлороцтової кислоти у водному середовищі при температурі 100 °С із йодистим воднем або амальгамою калію приводить до відновлення до оцтової кислоти.

При взаємодії з порошком цинку або міді у водному середовищі трихлороцтова кислота відновлюється до дихлороцтової кислоти.

3. Етерифікація. Трихлороцтова кислота взаємодіє зі спиртами в присутності водовіднімаючих засобів з утворенням відповідних ефірів:



4. Декарбоксілювання. При нагріванні трихлороцтової кислоти у водному середовищі з лугами або органічними основами, наприклад аніліном, відбувається відщиплення CO₂ з утворенням хлороформу:



5. Утворення хлорангідриду. Трихлороцтова кислота в безводному органічному середовищі може взаємодіяти з тіонілхлоридом або бензотрихлоридом з утворенням хлорангідриду трихлороцтової кислоти:



4.2.4. Галузі застосування трихлороцтової кислоти

Найбільш важливу галузь застосування трихлороцтової кислоти є використання її у вигляді натрієвої солі в якості гербіциду для боротьби з однодольними і деякими дводольними бур'янами (щирицею, суріпицею, марією білою) в посівах цукрового буряка, бавовни, моркви, льону, цибулі, гороху, соняшника, а також в плодovих садах і зрубax. У великих дозах використовується як гербіцид загальної дії. Трихлороцтова кислота використовується самостійно у фармакологічній промисловості і в якості реактиву.

Література

1. Флид М. Р. Винилхлорид: химия и технология : в 2 кн. / М. Р. Флид, Ю. А. Трегер. – М. : Калвис, 2008. – Кн. 1. – 581 с. ; кн. 2. – 368 с.
2. Курта С.А. Монографія. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. ЦІТ ПНУ «Плай», Івано-Франківськ, -2009 р.-264с.
3. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.. “Химия”, 1982. 205с.

4. А.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. Уч. Пособ. Для вузов. Высшая школа. М. 1981.-668с.
5. Полинг Л. Общая химия. Москва. »Мир»,1973 .
6. Курта С.А. Будова речовини. Навчально – методичний посібник, Івано-Франківськ ЦІТ ПНУ «Плай», Івано-Франківськ, 2006р . 163с.
7. Справочник. Промышленные хлорорганические продукты / Ошин Л. А., Трегер Ю. А., Моцарев Г. В. [и др.] ; ред. Л. А. Ошин. – М., 1978. – 654 с.
8. Курта С. А. Хімія органічних сполук : підруч. для вищих навч закладів /С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ : Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту. ім. В. Стефаника, 2013. – 599 с.
9. Закржевський О.Ю. Комплексна переробка та утилізація хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду : дис. канд. техн. наук : спец. 05.17.04 “Техн. Прод. Орган. синтезу” , – Львів, 2011. – 175 с.
10. Аветьян М. Г. Разработка малоотходной ресурсосберегающей технологии получения винилхлорида из этилена по схеме : автореф. дис. канд. тех. наук : спец. 05.17.04 “Техн. прод. основн. орг. синтеза” – М., 1988. – 18 с.
11. Микитин І. М. Удосконалення технології окислювального хлорування етилену на катализаторах Cu(I(II)/ γ -Al₂O₃ : дис. канд. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / І. М. Микитин. – Львів, 2009. – 202 с.
12. Курта С.А. Удосконалення технології виробництва хлористого вінілу. дис. док. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / С.А.Курта. – Львів, 2015. – 372 с.

Завдання для самоконтролю

1. Які основні способи одержання гексахлорбутадієну-1,3.
2. Висвітліть хімічні властивості гексахлорбутадієну-1,3.
3. Перелічіть області застосування гексахлорбутадієну-1,3.
4. Висвітліть фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості хлоропрену.
5. Перелічіть способи одержання хлоропрену.
6. Розкрийте хімічні властивості хлоропрену.
7. Які основні області застосування хлоропрену.
8. Висвітліть фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості моноклороцтової кислоти.
9. Опишіть способи одержання моноклороцтової кислоти.
10. Розкрийте хімічні властивості моноклороцтової кислоти.
11. Перелічіть області застосування моноклороцтової кислоти.
12. Охарактеризуйте фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості трихлороцтової кислоти.
13. Опишіть способи одержання трихлороцтової кислоти.
14. Які основні хімічні властивості трихлороцтової кислоти.
15. Які області застосування трихлороцтової кислоти.