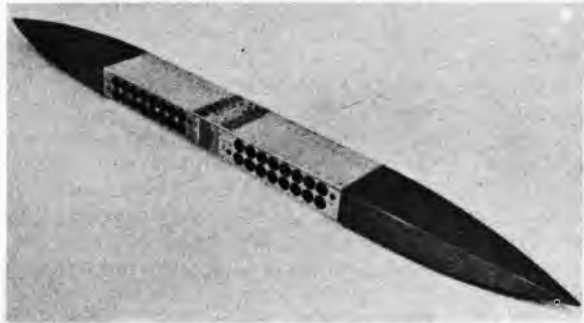


ničkog borbenog izviđanja (ESM) s elementima za neposrednu intervenciju, bilo pomoću elektroničkih protumjera, bilo uništavanjem protivničkih uređaja za elektroničko ratovanje. U tom slijedu događaja ostaje sve manje vremena za pravodobnu reakciju, pa se zato nekada odvojeni sistemi za otkrivanje elektroničke aktivnosti, analizu signala i lokaciju nosioca neposredno sprežu sa sistemima za intervenciju. Već prema vrsti otkrivene prijetnje, sistemi za intervenciju mogu aktivno ometati protivničke signale, zavaravati protivnika pasivnim protumjerama ili izravnom vatrom uništiti protivnika. Najkraći interval reakcije potreban je pri obrani od projektila sa samonavođenjem. Tada su najdjelotvornije gotovo trenutne protumjere proturaketne obrane, koje počinju zavaravanjem pomoću mamaca ili drugih postupaka za zbunjivanje radarskih ili termovizijskih senzora u sistemu za samonavođenje projektila.



Sl. 70. Avionski podvjesak za izbacivanje radarskih i infracrvenih mamaca



Sl. 71. Brodski višecijevni okretljivi lanser raketa za obmanjivanje

Još su u drugome svjetskom ratu avioni izbacivali trake staniola da bi zavarale radare protuzračne obrane. Danas se oblaci takve *radarske pljeve* (radar chaff) izbacuju pomoću projektila na mjestu određena elektroničkim računalom, sa svrhom da se radarski senzori osmatranja, nišanjenja ili vođenja zbune u određivanju parametara cilja. Projektili za zavaravanje upotrebljavaju se i kao nosioci *toplinskih baklji* (IR-flare) koje izgaranjem stvaraju toplinsko polje one valne duljine u infracrvenom dijelu spektra na koju su osjetljivi senzori protivničkog sistema. Na avionima se bacači projektila za zavaravanje (sl. 70) ugrađuju u podvjeske ispod krila, a na brodovima se za tu

svrhu upotrebljavaju višecijevni palubni fiksni ili okretljivi lanseri velikog dometa (sl. 71) i impulsni bacači malog dometa.

Sve opisane aktivnosti elektroničkog ratovanja provode se i pod vodom, samo što se umjesto elektromagnetnih primjenjuju hidroakustički kanali za elektroničko borbeno izviđanje protivničkih aktivnosti osmatranja i vođenja, za protumjere aktivnog ometanja ili za različite postupke zavaravanja.

LIT.: V. Kristić, Naoružanje i oprema ratnog broda (skripta). Zagreb 1980. — *Godišnjaci*: Jane's Weapon Systems. Sampson Low, Marston & Company, London. — *Jahrbuch der Wehrtechnik*. Wehr und Wissen Verlagsgesellschaft, Bonn. — *Casopisi*: International Defence Review. Interavia S. A., Genève. — *Defence Today*. Paolo F. Baucale, Roma. — *Defence Electronics*. EW Communications. Palo Alto (SAD).

V. Kristić

OTAPALA (rastvarači), tekućine, ponekad plinovite ili krute tvari, sposobne da otope druge tvari u homogeni jednofazni sustav. Otapalo i u njemu otopljena tvar (*solut*) čine *otopinu* (rastvor, soluciju, v. *Otopine*). Ponekad kad su i otapalo i solut tekućine (npr. u sustavu etanol—voda), nije uvijek sasvim određeno što je otapalo, a što solut. Obično se otapalom smatra sudionik koji je u višku. Čvrste i plinovite tvari redovno se smatraju solutima kad su otopljene u tekućini. Međusobno otapanje dviju tekućina naziva se *miješanjem*. Otopina može biti sastavljena od više otapala i soluta.

Otopljene tvari raspodijeljene su u otapalo kao ioni ili kao molekule. Osnovni činioci koji djeluju pri pojavi otapanja i topljivosti jesu intermolekulske sile između molekula otapala, između molekula ili iona soluta, te sile između tih čestica soluta i otapala.

Otapala služe u tehnologiji najviše za preradbu otopljene tvari, npr. za njeno čišćenje kristalizacijom, za luženje (v. *Luženje*, TE 7, str. 572), za ekstrakciju (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 537), za apsorpciju (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324), za čišćenje različitih predmeta od nečistoća i primjesa, te kao sredstvo koje omogućuje provedbu različitih kemijskih reakcija. Poslije izvršenja tih funkcija otapala postaju nepotrebna, odnosno smetaju, pa se moraju ukloniti iz sustava. Često se zatim rekuperiraju i recikliraju.

Prema tom gledištu otapala su pomoćni agensi. Međutim, ne smije se zaboraviti njihova uloga u kemiji. Ona je svojstvena u svakom pojedinom slučaju i mora se posebno razmatrati.

Izbor i primjena otapala od najstarijih vremena temeljili su se na iskustvu. Staro empirijsko pravilo *similis simili solvatur*, slično se otapa u sličnom, vrijedi i danas, uz rijetke iznimke. Npr. propanol i propiljodid imaju ekstremno različitu topljivost u vodi iako oba spoja sadrže propilnu skupinu i imaju skoro jednake dipolne momente. Propanol se otapa u vodi potpuno, a propiljodid samo do udjela 0,1% u otopini. Stara krilatica *corpora non agunt nisi soluta*, samo otopljene tvari reagiraju, ima ograničen smisao, ali očito govori o važnosti koja se pridavala otopinama. Novija otkrića molekulske i atomske strukture u drugoj polovici XIX i prvoj polovici XX stoljeća, koja su omogućila suvremenu interpretaciju kemijske veze (v. *Kemija*, TE 7, str. 9 i 14), omogućila su i shvaćanje mehanizama na temelju radova J. D. van der Waals, W. Kossela, G. N. Lewisa, L. Paulinga, P. J. W. Debye, R. S. Mullikena, E. Hückela, Ch. A. Coulsona i drugih. Današnja shvaćanja o otapalima omogućuju predviđanje njihovih svojstava i njihov izbor.

Otapanje i topljivost. Disperzija čestica soluta u otapalu uzrokuje energijsku promjenu u sustavu. Da bi se solut otapao, potrebno je da promjena slobodne energije

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

bude negativna. U izrazu (1) ΔS je promjena entropije, a ΔH promjena entalpije. Ako je ΔH negativno ili manje od $T\Delta S$, otapanje teče spontano.

Intermolekulske sile. Intermolekulske sile među molekulama soluta i među molekulama otapala suprotstavljaju se otapanju. Otapanje će nastupiti ako privlačne sile između molekula otapala i soluta nadjačaju sile koje vladaju između jednakih molekula soluta i jednakih molekula otapala.

Ako su u sustavu prisutne supstancije koje disociraju na ione, u sustavu soluta i otapala djeluju *Coulbove privlačne sile* koje iznose

$$F = \varepsilon \frac{q_1 q_2}{r^2}, \quad (2)$$

gdje su q_1 i q_2 vrijednosti električnog naboja, ε je dielektrična konstanta otapala, a r razmak između nabijenih čestica. Temperatura mnogo ne utječe na te sile.

Na sve atome i molekule sustava soluta i otapala djeluju *dispersijske sile* uzrokovane atomskih dipolima. Pri tom elektroni jednog atoma induciraju nastanak atomskog dipola u drugom atomu. Te sile privlačenja mogu se prikazati izrazom

$$F = \frac{\alpha^2 J}{r^7}, \quad (3)$$

gdje je α polarizacijska konstanta, a J energija ionizacije. I na te sile temperatura malo utječe.

Molekulski dipoli u sustavu otapala i soluta privlače se *orijentacijskim silama*. Udaljenost na koju se oni mogu približiti ovisi o veličini dipola. Na orijentacijske sile posebno utječu steričke smetnje. Tako su, npr., u acetonu orijentacijske sile mnogo veće nego u nekom višem ketonu koji ima približno jednak dipolni moment. Te intermolekulske sile opisuju se izrazom

$$F = \frac{4\mu^2}{kT} \cdot \frac{1}{r^7}, \quad (4)$$

gdje je μ dipolni moment, k Boltzmannova konstanta, a T termodinamička temperatura. Ni na te sile temperatura ne utječe mnogo.

Utjecaj električnog polja dipola polarnih molekula u sustavu soluta i otapala može inducirati dipolni moment u susjednim nepolarnim molekulama. Vrijednost tako nastalog dipolnog momenta ovisi o vrijednosti inducirajućeg momenta iz polarnih molekula i o sposobnosti nepolarnih molekula da se polariziraju. Tada se polarne i polarizirane molekule privlače međusobnim djelovanjem primarnog i inducirano dipola, tj. *indukcijskim silama*. Jakost tih sila prikazuje se izrazom

$$F = 12\alpha\mu^2 \frac{1}{r^7}. \quad (5)$$

Utjecaj temperature na te sile također je slab.

Za intermolekulsko privlačenje pri otapanju važna je *vodikova veza* (protonski most). Ona nastaje zbog toga što se molekule u kojima je vodik vezan za jedan od atoma velike elektronegativnosti (fluor, kisik, dušik) mogu privlačiti međusobnim djelovanjem protona iz vodikova atoma i elektrona iz atoma fluora, kisika ili dušika iz drugih ne samo istovrsnih nego i raznovrsnih molekula. Tako npr. nastaje veza između amonijaka i vode. Vodikova veza uzrokuje asocijaciju između jednakih molekula (npr. molekula vode, molekula amonijaka, molekula vodik-peroksida), zbog čega ta otapala imaju veliku moć otapanja soli. Te sile mnogo ovise o temperaturi.

Među molekulama sustava soluta i otapala djeluju i sile *prijenosnice naboja*. Naime, donorsko-akceptorskim mehanizmom elektroni prelaze s donora na akceptor uz nastajanje kompleksa. Tako se npr. dimetileter, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, kao donor vezuje s bor-trifluoridom, BF_3 , kao akceptorom. Međutim, pri otapanju te sile nemaju većeg značenja.

Djelovanjem navedenih intermolekulskih sila može se rastumačiti najviše pojava topljivosti, odnosno netopljivosti. Tako među molekulama $\text{R}_1\text{—A}$ i $\text{R}_2\text{—B}$, gdje su R_1 i R_2 njihovi nepolarni dijelovi sastavljeni od atoma ugljika i vodika, a A i B skupine —OH , —COOH , $\text{—SO}_2\text{NH}_2$ ili njima slične, nastaju jaki protonski mostovi, pa se tvari koje sadrže te molekule mogu miješati (međusobno otapati). One se mogu miješati i s vodom, ali samo dok u dijelovima molekula R_1 , odnosno R_2 , broj ugljikovih atoma nije veći od 3 (npr. pri otapanju nižih alkohola i organskih kiselina u vodi). Ako je broj ugljikovih atoma veći od 6, te se tvari ne otapaju ni međusobno, jer tada među nepolarnim dijelovima njihovih molekula vladaju jake disperzijske sile. Zbog toga se npr. ne topi decilni alkohol ili stearinska kiselina u vodi, formamidu ili metanolu, unatoč tome što molekule tih tvari imaju i veoma hidrofilne skupine —OH , odnosno —COOH .

Kad je u navedenim sudionicima A vodik, R_1 alifatski ili cikloalifatski zasićeni dio molekule, a B je skupina —OH ili —COOH , topljivost je tvari $\text{R}_2\text{—B}$ u $\text{R}_1\text{—A}$ (polarnoj) manja što je manje ugljikovih atoma u skupini R_2 , jer je tada to veći relativni udjel polarnih sila u toj tvari. Time se tumači zašto je topljivost alifatskih alkohola u parafinu to slabija što im je broj ugljikovih atoma u molekuli manji, a u vodi obrnuto (što im je broj ugljikovih atoma u molekuli veći). Tako se može rastumačiti netopljivost mravlje i octene kiseline u heksanu, netopljivost mravlje kiseline u benzenu, ali topljivost octene kiseline u njemu. Netopljivost octene kiseline u heksanu, a topljivost u benzenu treba shvatiti kao posljedicu velike sposobnosti benzena da se polarizira indukcijom zbog prisutnosti π -elektrona u njegovoj molekuli, tako da su induksijske sile između tih molekula i molekula octene kiseline jače nego između molekula octene kiseline i molekula heksana. Slabije otapanje mravlje od octene kiseline u benzenu tumači se jačom asocijacijom molekula mravlje kiseline zbog djelovanja steričkih faktora.

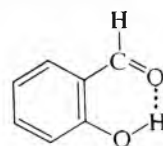
Ponašanje nitrometana prema heksanu i benzenu objašnjuje se jakošću orijentacijskih sila između molekula nitrometana, koje su također polarne. Zbog toga se te sile ne daju svladati disperzijskim i induksijskim silama koje vladaju među molekulama heksana i nitrometana, pa je moguća samo djelomična topljivost. Zbog opisane velike sposobnosti benzena da se polarizira, nitrometan se s njime miješa u svim omjerima. Porast sklonosti polarizaciji u nizu etan, eten, etin očituje se s porastom topljivosti u istom smjeru. Naime, topljivost se u tom nizu povećava, jer se u njemu povećava sklonost polarizaciji s porastom stupnja nezasićenosti.

Kad u molekulama neke tvari postoje atomske skupine koje omogućuju nastajanje protonskih mostova, a sadrže kisikove ili dušikove atome koji su akceptori vodika, topljivost je te tvari vrlo izrazita. Time se objašnjuje što se, npr., alkoholi, amini, karboksilne kiseline, te njihovi amidi dobro otapaju, npr., u ketonima, esterima, eterima, aminima, nitrilima i nitro-spojevima. Tako se tumači i topljivost klorovodika, amonijaka, sumpor(IV)-oksida i anorganskih kiselina u vodi. Da bi se te dvije grupe tvari miješale, potrebno je da akceptor protona bude pristupačan, kako bi mogao nastati protonski most. Pri tom su steričke smetnje veoma važne. Tako u nekom eteru kisikov atom može biti zaklonjen ugljikovodičnom grupom u molekuli, pa se pojavljuju smetnje pri njegovu otapanju, npr. u metanolu. Isto se očituje prilikom otapanja octene i dietiloctene kiseline u vodi.

Slabo polarni ili nepolarni spojevi, kao što su ugljikovodici, eteri, klorugljikovodici, merkaptani, međusobno se dobro miješaju jer im disperzijske sile imaju slične vrijednosti. Međutim, i tu ima iznimaka. Na primjer, heksan je dobro otapalo za benzen, ali ne i za antracen gdje su disperzijske sile veoma velike, tolike da se antracen samo djelomično otapa čak i u benzenu.

Tvari koje u molekuli imaju dvije ili više polarnih skupina teško se otapaju u jako polarnim otapalima (tabl. 1). To je uzrokovano nastajanjem većih asociраниh kompleksa.

Unutrašnji protonski mostovi, koji nastaju u jednovrsnim molekulama ako one imaju više skupina sposobnih za stvaranje tih vodikovih veza, objašnjavaju razlike topljivosti ortoizomera, metaizomera i paraizomera pojedinih spojeva.



o-salicilaldehid s intramolekulskim protonskim mostom

Unutrašnji most pojavljuje se npr. u *o*-salicilaldehidu. Pri tom se uz benzenski zatvara još jedan šesteročlani prsten (vezom između vodikova atoma skupine OH i kisikova atoma skupine CHO). Taj most djelomično blokira skupine, pa suzbija međumolekulsko djelovanje. Zbog toga topljivost u vodi toga ortoizomera mnogo je manja od topljivosti metaizomera i paraizomera. Naprotiv, iz istog razloga topljivost *o*-salicilaldehida u benzenu veća je od topljivosti *m*-salicilaldehida i *p*-salicilaldehida.

Tablica 1
UTJECAJ BROJA POLARNIH GRUPA NA MIJEŠANJE

Otapalo	Solut	
	Dobro miješanje	Djelomično miješanje
Voda, H ₂ O	Octena kiselina CH ₃ COOH	Jantarna kiselina, HOOC(CH ₂) ₂ COOH
Dietileter, (C ₂ H ₅) ₂ O	Metanol, CH ₃ OH	Glicerol, CH ₂ OH · CHO · CH ₂ OH
Voda, H ₂ O	Aceton, (CH ₃) ₂ CO	Acetilacetone, CH ₃ COCH ₂ COCH ₃
Kloroform, CHCl ₃	Nitrobenzen, C ₆ H ₅ NO ₂	Dinitrobenzen, C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂
Etanol, C ₂ H ₅ OH	Acetonitril, CH ₃ CN	Malondinitril, CH ₂ (CN) ₂
Benzen, C ₆ H ₆	Fenol, C ₆ H ₅ OH	Hidrokinon, C ₆ H ₄ (OH) ₂

Također su razlike topljivosti i *cis*-izomera i *trans*-izomera objašnjive mogućnošću nastajanja unutrašnjeg protonskog mosta. Tako se, npr., maleinska kiselina, koja je *cis*-izomer, za razliku od svojeg *trans*-izomera, fumarne kiseline, veoma dobro otapa u vodi. Međutim, u etileteru fumarina se kiselina otapa mnogo lakše od maleinske.

Gustoća kohezijske energije ima posebno značenje za otapanje. Pod tim se razumijeva energija privlačenja između molekula neke tvari u jedinici volumena. Što je manja razlika gustoća kohezijske energije E_A i E_B , tvari A i B, njihova međusobna topljivost bit će to veća. Ako je ta razlika velika, neće biti privlačenja molekula tvari A i B, pa ni miješanja tih tvari.

Vrijednost gustoće kohezijske energije određuje se eksperimentalno iz topline isparivanja. Kvadratni korijen gustoće kohezijske energije upotrebljava se kao tzv. *parametar otapanja*, važan za procjenu svojstava i izbor organskih otapala.

Utjecaj temperature na topljivost. Povišenjem temperature sustava otapala i čvrstih ili kapljevitih soluta općenito se povećava topljivost, jer se povećava razmak između čestica, pa slabe međumolekulske sile. Osim toga, istodobno se povećava Brownovo gibanje, što ometa asocijaciju otapala.

Ipak, postoje i obrnuti slučajevi. Te su anomalije (tabl. 2) osobito izrazite u sustavima sa slabim protonskim mostovima koji lako postaju još slabiji s povišenjem temperature (lakše od veza između istovrsnih čestica).

Tablica 2
ANOMALNI UTJECAJ TEMPERATURE NA TOPLJIVOST
NEKIH TVARI U VODI

Solut	Maseni omjer soluta i vode			
	°C	g/100 g	°C	g/100 g
Metilbutileter	10	1,5	25	0,9
2-metilfuran	10	18,2	25	13,9
<i>n</i> -propilpiperidin	11	1,4	32	0,6
Trietilamin	20	16,6	65	2,0
Izoamilni alkohol	22	2,6	36	2,2
Etilacetat	0	10,0	25	7,7

Zavisnost topljivosti polimera od temperature vrlo se djelotvorno iskorišćuje za njihovo frakcioniranje. Naime, u tim se tvarima nalaze molekule vrlo različitih veličina, pa se pojedine frakcije tih tvari otapaju na različitim temperaturama, a to dopušta da se stupnjevitim hlađenjem vrućih otopina polimera dobiju frakcije sa sve manjim molekulskim masama.

I topljivost anorganskih spojeva u vodi povećava se s temperaturom. Anomalije su tu rijetke. Susreću se pri otapanju broma, kalcij-hidroksida, sulfata kalcija, litija, kositra, nekih lantanida i, dakako, plinova. Tipičan primjer za to je iterbij-

-sulfat, Yb₂(SO₄)₃ · 8H₂O, kojega se u 100 g vode na 0°C topi 44,2 g, na 20°C 38,4 g, a na 100°C samo 4,67 g.

Utjecaj temperature na topljivost može biti vrlo složen. Takvi su slučajevi npr. dvokomponentni sustavi kojima se komponente međusobno miješaju u svim omjerima, ali samo iznad ili ispod neke kritične temperature, ili pak iznad neke gornje i ispod neke donje kritične temperature (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 385, 387).

Postoje još i mnogi drugi takvi slučajevi. Tako krivulje fazne ravnoteže s maksimumom, među ostalim, imaju npr. još i sustavi voda—fenol, voda—anilin, heksan—anilin, metanol—cikloheksan, metanol—ugljikdisulfid. Krivulje fazne ravnoteže s minimumom imaju, npr., još i sustavi voda—dietilamin, voda—etilpiperidin, a zatvorene, npr., još i sustavi metiletiketone—voda, β-pikolin—voda, glicerol.

Utjecaj molekulske građe i relativne molekulske mase na otapanje. Sile između molekula soluta zavise i od pravilnosti strukture tih molekula. Pod pravilnošću strukture treba razumijevati, npr., lančanu građu ugljikovodika nasuprot razgranate. Što je ta pravilnost veća, to su veće i sile privlačenja, pa je otapanje to teže.

Tako je topljivost to veća što su veće bočne grupe, jer je time sve teže međusobno privlačenje molekula i sve veći srednji polumjer udaljenosti molekula. To se, npr., može ilustrirati topljivošću heksakontana (C₆₀H₁₂₂). Njegov veoma razgranati izomer tetrahiksan veoma je lako topljiv u dekahidronaftalenu (dekalinu), dok se njegov normalni izomer (talište 99,3°C) skoro ne otapa.

Razlika topljivosti alifatskih i cikličkih spojeva uvjetovana je razlikama u pristupačnosti polarnim skupinama molekula. U cikličkim spojevima te su skupine pristupačnije nego u pripadnim alifatskim spojevima. Alkilne su skupine alifatskih spojeva pokretljive i djeluju kao zakloni. Tako se u vodi cikloheksanol bolje otapa nego *n*-heksanol, cikloheksanon bolje nego metilzobutilketone, tetrahidrofuran bolje nego dietileter, a izoforon bolje od diizobutilketona.

U homolognim nizovima topljivost opada s porastom relativne molekulske mase, jer, obrnuto, istodobno rastu privlačne sile među molekulama tih spojeva. Tako se na 40°C u dekahidronaftalenu otapa potpuno *n*-C₂₂H₄₆, *n*-C₃₄H₇₀ samo do udjela 14,9%, a *n*-C₆₀H₁₂₂ samo do udjela 0,04%, benzen se miješa s etanolom u svim omjerima, a antracen se otapa vrlo slabo.

Topljivost se makromolekulskih polimera, izgleda, potpuno protivi spomenutom klasičnom pravilu da se slično otapa u sličnom. Tako se celuloza ne otapa u alkoholima, poli(etilen-oksidi) je netopljiv u eteru, a poli(vinil-klorid) u vinilkloridu.

Brzina otapanja. Ravnoteža čvrstog soluta u otapalu ne utječe na brzinu otapanja. Ta brzina ovisi o vanjskim okolnostima: usitnjenosti soluta, tj. o ukupnoj površini svih čestica, stupnju kristalizacije, brzini difuzije soluta u otapalu i o temperaturi. Vrijeme otapanja može se odrediti iz izraza

$$t = \frac{\rho S_0}{6K_s \sigma} \zeta, \quad (6)$$

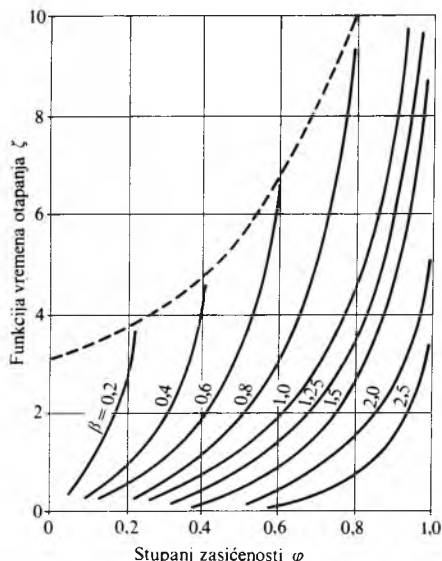
gdje je ρ gustoća soluta, S_0 promjer zrnaca, odnosno duljina brida kockica soluta, K_s koncentracija zasićenja na promatranj temperaturi, σ koeficijent prijelaza mase ($\sigma \approx \alpha c_p / \rho$, gdje je α koeficijent prijelaza topline pri sličnom strujanju, c_p specifična toplota otopine), a ζ funkcija vremena otapanja koja se određuje iz stupnja zasićenosti,

$$\varphi = \frac{\text{otopljena količina soluta}}{\text{količina koja se može otopiti}} \quad (7)$$

i relativne količine soluta

$$\beta = \frac{\text{zadana količina soluta}}{\text{količina koja se može otopiti}}, \quad (8)$$

a dobije se iz dijagrama na sl. 1.



Sl. 1. Zavisnost funkcije vremena otapanja ζ od stupnja zasićenosti φ i relativne količine soluta

Toplina otapanja i miješanja. Otapanje je općenito popraćeno promjenom energije sustava. To se očituje utroškom topline ili njezinim oslobađanjem. U prvom slučaju, endotermnom procesu, snizuje se temperatura sustava. Ponekad to uzrokuje izdvajanje čvrste faze, a i izdvajanje leda od vode koju je otapalo apsorbiralo iz zraka. U egzotermnom procesu povisuje se temperatura sustava, što ponekad može uzrokovati otapanja otapala, osobito kad ono ima nisko vrelište. Osim materijalnih gubitaka, to može povećati opasnost od trovanja u radu ili, ako je otapalo još i zapaljivo, od vatre ili eksplozije.

Vrijednost izmjene energije sustava pri otapanju naziva se *energijom, toplinom ili entalpijom otapanja*, odnosno, kad je solut također kapljevinu, *energijom miješanja*. Budući da se otapanje čvrstih tvari promatra kao razaranje kristalne rešetke ili kao razdvajanje istovrsnih molekula (*solvatacija*), pri tom se ta vrijednost naziva još i *energijom kristalne rešetke*.

U skladu s općim principima termodinamike uzima se da su vrijednosti tih energija pozitivne ($\Delta H > 0$) kad je otapanje (odnosno miješanje) *egzotermno*, odnosno da su one negativne ($\Delta H < 0$) kad je ono *endotermno* (tabl. 3 i 4).

Tablica 3
PROMJENA ENERGIJE
SUSTAVA PRI OTAPANJU
NEKIH TVARI U VODI

Tvar	ΔH kJ/mol
Sulfatna kiselina	-74,48
Natrij-sulfid	-63,60
Kalcij-klorid	-76,57
Magnezij-sulfat	-84,52
Natrij-klorid	+4,02
Natrij-klorat	+22,18
Amonij-dikromat	+53,97

Tablica 4
PROMJENA ENERGIJE SUSTAVA
PRI MIJEŠANJU JEDNAKIH MASA
NEKE ORGANSKE TVARI S
DRUGOM ILI S VODOM

Sustav	ΔH kJ/mol
Voda + aceton	-21,8
Voda + metanol	-39,4
Voda + <i>n</i> -propanol	-6
Uglik-disulfid + benzin	-6,3
Uglik-disulfid + aceton	+21,9
Uglik-disulfid + kloroform	+6,4
Kloroform + aceton	-23,3

Ipak, postoje i slučajevi kad se pri otapanju, odnosno miješanju, ne pojavljuju nikakve promjene energije sustava. Ti se sustavi, kao što su npr. benzen—kloroform, brombenzen—klorbenzen, metanol—etanol, toluen—tetraklormetan, metilacetat—etilacetat, anilin—voda, nazivaju *atermičkim sustavima*.

Svojstva otapala i otopina. Primjena otapala veoma je mnogostruka i raširena, pa zahtijeva sredstva s veoma različitim svojstvima. Zbog toga je broj otapala golem i stalno raste.

Pod normalnim uvjetima (normalna temperatura i tlak) otapala su najčešće tekućine. To donekle objašnjava zbog čega su ona većinom organski spojevi.

Pod normalnim uvjetima veoma je malo otapala u čvrstom stanju, npr. od anorganskih fosfatna kiselina, jod-bromid, α -jod-klorid, jod, a od organskih acetofenon, cikloheksanon, *t*-butanol, *o*-krezol i *p*-krezol.

Još je manje otapala u plinovitom stanju (npr. amonijak, ugljik(IV)-oksid, sumpor(IV)-oksid, sumporovodnik).

Dakako, kemijska svojstva otapala i otopina zavise od prirode njihovih tvari, pa se ne može općenito govoriti o njima. Od fizikalnih svojstava tih tvari najvažnija su ledište i vrelište, toplina isparivanja, napon pare, viskoznost, indeks loma, gustoća, napetost površine, dipolni moment, dielektrična konstanta i električna vodljivost.

Vrelišta i ledišta otapala određuju granice njihove upotrebljivosti u tekućem stanju, koje je najprikladnije za vođenje najvećeg broja procesa u kojima ona sudjeluju. Osim toga te karakteristike služe za identifikaciju i kao mjerila čistoće otapala.

Toplina isparivanja otapala važna je za funkcioniranje procesnih postrojenja u kojima otapala služe kao sirovine, osobito ako su količine tih sirovina velike, jer od toga mnogo zavisi utrošak energije (toplina za otapanje) i vode (za ukapljivanje para). Zbog toga je toplina isparivanja otapala jedan od najvažnijih podataka za proračune pri projektiranju i vođenju takvih postrojenja. Osim toga, ona je važna i za proučavanje mehanizma otapanja. Omjer

$$K_{Tr} = \frac{H_i}{T_0}, \quad (9)$$

gdje je H_i molarna toplina isparivanja (J/mol), a T_0 termodinamička temperatura vrelišta otapala jest tzv. *Troutonova konstanta*, koja se upotrebljava kao mjerilo stupnja asocijacije otapala i time kao mjerilo za procjenu sposobnosti otapanja. Pri vrijednosti $K_{Tr} \approx 21 \text{ J}/(\text{molK})$ smatra se da su molekule neasocirane. Kad je $K_{Tr} > 21 \text{ J}/(\text{molK})$, asocijacija je to više izražena što je veća ta vrijednost. Npr. voda ima $K_{Tr} = 109,2 \text{ J}/(\text{molK})$.

Napon para otapala važan je parametar zbog toga što određuje isparljivost otapala, što je općenito važno iz ekonomsko-tehničkih razloga, a posebno za higijensko-tehničku zaštitu kad su otapala toksična, ili za protupožarnu zaštitu ako su ona još i lako zapaljiva. Za praktične potrebe isparljivost se izražava usporedbom s isparljivošću dietiletera. Pri tom se vrijeme isparivanja određene količine etera uzima za jedinicu. Otapala s vrijednostima te karakteristike do 5 ubrajaju se u lako isparljiva, s vrijednostima 5–35 u srednje isparljiva, a s vrijednostima iznad 35 u teško isparljiva.

Brzina isparivanja vrlo hlapljivih otapala može se smanjiti dodavanjem vrlo hlapljivih tvari.

Viskoznost otapala važna je za niz jediničnih operacija i procesa u kojima sudjeluju te tvari. Tako se npr. filtracija otopina, taloženje ili kristalizacija iz njih provode to teže što je viskoznost otapala tih otopina veća. Viskoznost otopina kojima se priređuju premazi, lakovi i ljepljiva bitna je za upotrebnost svojstva tih tvari, pa se podešava dodavanjem prikladnih aditiva. Viskoznost otapala zavisi od strukture i veličine molekula i temperature otapala.

Indeks loma svjetla u otapalu može poslužiti za mjerilo stupnja čistoće otapala. Međutim, pouzdanost tih ocjena nije potpuna, jer primjese mogu pozitivno i negativno djelovati pri mjerenju te karakteristike i time kompenzirati odstupanja od vrijednosti indeksa loma čistog otapala.

Gustoća otapala tehnički je važna u prvom redu zbog toga što mnogo utječe na dimenzioniranje aparata, cjevovoda i snage strojeva što služe za manipulaciju tim tvarima, odnosno za manipulaciju otopinama tih tvari, osobito ako su količine tih materijala u postrojenju velike. Kako je u tehnici obično važna volumna koncentracija otopina, gustoća otapala i izravno osjetno utječe na troškove proizvodnje kad se prerađuju znatne količine tih tvari. Zbog toga je i gustoća važan podatak u svim proračunima povezanim s projektiranjem i vođenjem takvih postrojenja. U tom poslu važno je i poznavanje temperaturnog koeficijenta gustoće, jer općenito gustoća otapala opada s porastom temperature.

Osim toga, gustoća je također važna karakteristika i za identifikaciju otapala i za ocjenu njihove čistoće.

Napetost površine otapala, među ostalim, uvjetuje međusobno miješanje otapala, vlaženje površine krutog soluta, time i početak otapanja, adsorpciju plinova, stvaranje monomolekularnog sloja. Neka su otapala, kao alkoholi, masne kiseline i njihovi esteri, kapilarno aktivna, pa mogu mijenjati površinsku napetost drugih otapala ako im se dodaju.

Dipolni moment otapala mjeri je njihove polarnosti i omogućuje predviđanje različitih njihovih svojstava, npr. stupanj asocijacije u njima, njihovu specifičnu moć otapanja, pa i primjenljivost.

Dielektrična konstanta otapala omogućuje predviđanja da li će otapalo bolje otapati elektrolite (kad je vrijednost dielektrične konstante veća) ili neelektrolite (kad je ta vrijednost dielektrične konstante manja).

Električna vodljivost otapala može poslužiti kao mjerilo čistoće otapala ili udjela vode u njemu.

Ovisnost fizikalnih svojstava o sustavu. Fizikalna svojstva otopina čvrstih tvari u otapalima i smjese otapala obično nemaju vrijednosti koje su proporcionalne udjelima sastojaka. Ponekad se može dodatkom malih količina jednog sudionika mnogo promijeniti vrijednost nekog fizikalnog svojstva otopine. Npr. vidljivo se izmijeni električna vodljivost sustava neznatnim dodatkom elektrolita, dok se ne zapaža vidljiva promjena indeksa loma svjetla ako se doda sudionik koji ima približno jednaku optičku gustoću kao i otapalo.

Tipičan i tehnički najvažniji primjer odstupanja ovisnosti svojstava otopina o sustavu od idealiziranih predodžbi jesu promjene napona para. One su, naime, bitne za izdvajanje i rekuperaciju otapala iz otopine (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324; v. *Destilacija*, TE 3, str. 232; v. *Rektifikacija*).

Pri tom se pozitivna odstupanja od idealiziranog ponašanja (kad je ukupni napon para otopine veći od zbroja napona para čistih otapala) objašnjavaju polarnošću i disocijacijom

sudionika. Negativna odstupanja od tog ponašanja (kad je ukupni napon para otopine manji od zbroja napona para čistih otapala) objašnjavaju se solvatacijom (tj. time da se sudionici ne ioniziraju, nego djeluju jedan na drugoga u molekulskom stanju).

Komponente binarnih sustava s azeotropnim sastavom (*azeotropi*) ne mogu se razdvojiti operacijama destilacije. To je moguće samo u prisutnosti neke treće komponente koju u tu svrhu treba dodati sustavu, čime on postaje ternaran.

Vrijednosti nekih drugih fizikalnih svojstava otopina mogu biti aritmetička sredina svojstava sudionika ili, najčešće, pozitivno ili negativno odstupati za neki određeni iznos od izračunane vrijednosti. Tako je npr. stvarna gustoća otopine SnCl_4 u benzenu za 2% niža, a stvarna je gustoća smjese kloroforma i dietiletera za 1,5% veća od računom predviđene vrijednosti.

Anorganska otapala. Anorganskih otapala nema mnogo, ali među njima su voda (v. *Voda*), koja je ne samo uopće najvažnije otapalo nego i uopće najvažniji kemijski spoj, a i druga tehnički važna otapala. Nijedno drugo otapalo ne otapa toliko mnogo drugih tvari, elektrolita i neelektrolita, kao voda. Među ostalim disocijacija elektrolita u vodi omogućuje ionske reakcije, a različite supstancije otopljene u vodi stvaraju hidrate, produkte solvatacije s vodom u molekulskom stanju uklopljenom u kristalnu rešetku tih tvari, kao što su npr. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Voda veoma često sudjeluje i u *solvolizi*, u kojoj ona disocira u ione što dalje reagiraju s ionima ili molekulama soluta. Ta reakcija vode kojom nastaje hidronijev ion, H_3O^+ , naziva se *hidrolizom*. Prema tome voda može djelovati na soli tako da iz njih nastaju kiseline i baze, a na estere tako da iz njih nastaju kiseline i alkoholi (v. *Esteri*, TE 5, str. 352).

Druga anorganska otapala troše se u golemim količinama za preradbu nafte i njenih derivata. Među tima najvažniji je sumpor(IV)-oksid koji izvršno otapa aromatske i nezasićene ugljikovodike, te spojeve sumpora, dok se zasićeni ugljikovodici u njemu slabo otapaju. Tehnički su važna otapala još i sul-

Tablica 5
FIZIKALNA SVOJSTVA VAŽNIJIH ANORGANSKIH OTAPALA

Otapalo	Gustoća (pri danoj temperaturi) kg/m ³	Talište °C	Vrelište °C	Kritični uvjeti		Toplina isparivanja (pri danoj temperaturi) kJ/kg	Tlak para (pri danoj temperaturi) kPa	Dipolni moment 10 ⁻³⁰ C m
				Temperatura °C	Tlak MPa			
Ugljik(IV)-oksid, CO ₂	0,914* (0 °C)	-56,6	-78,5 (sublimira)	31	7,4-7,8	348 (-56,6 °C)	672 (-50 °C) 1966 (-20 °C) 3473 (0 °C)	0
Sumporovodik, H ₂ S	0,950 (-60,4 °C)	-85,5	-60,4	104	9,01	552 (-60,4 °C)	1094 (0 °C)	3,1
Amonijak, NH ₃	0,681 (-33,35 °C) 0,235**	-77,5	-33,35	132,4	11,29	1368 (-33,35 °C)	101 (-33,4 °C) 236 (-15 °C) 3555 (-5 °C) 5166 (5 °C) 1350 (35 °C)	4,9
Sumpor(IV)-oksid, SO ₂	1,46 (-10,02 °C)	-75,5	-10,02	157,12	7,87	382 (0 °C)	154 (0 °C)	5,3
Sumpor(VI)-oksid, SO ₂ Cl ₂	1,6674 (20 °C)	-46,0	69,1	—	—	207	~5,5 (0 °C) ~12,7 (18 °C) ~99,3 (68,7 °C)	—
Sumpor(IV)-oksid, SOCl ₂	1,676 (0 °C)	-104,5	79	—	—	228	12,9 (20 °C) 29,5 (40 °C)	5,27
Nitratna kiselina, HNO ₃	1,503 (25 °C)	-41,1	86	—	—	626 (20 °C) 482 (86 °C)	~5,6 (20 °C) ~42,7 (60 °C)	—
Voda, H ₂ O	1,0000 (4 °C)	0	100	374,2	22,04	2262 (100 °C)	~0,6 (0 °C) ~1,2 (20 °C) ~12,3 (50 °C) ~101,3 (100 °C)	6,14
Fosfor(V)-oksid, POCl ₃	1,65	1,2	105,1	—	—	220 (105,1 °C)	—	—
Sulfatna kiselina, H ₂ SO ₄	1,8384 (15 °C)	10,4	280	—	—	—	~4,4 (211 °C)	—

* Pri tlaku 3,5 MPa. **U kritičnim uvjetima.

fatna, nitrarna, fosfatna i fluoridna kiselina, sulfuril-klorid i tionil-klorid, fosfor-oksiklorid, te ukapljeni plinovi kao što su amonijak, ugljik(IV)-oksid, sumporovodik.

Ta i još neka druga anorganska otapala upotrebljavaju se još i za istraživanja i ispitivanja u laboratoriju (npr. za određivanje molekulskih masa). Među njima su, npr., i ukapljeni fluorovodik, cijanovodik, dušik-oksiklorid, ugljik-oksiklorid, arsen(III)-klorid, sumpor-diklorid, selen-oksiklorid i neki međuhalogenski spojevi kao što su brom-fluorid, jod-klorid, jod-fluorid.

I svojstva anorganskih otapala (tabl. 5) i njihovo djelovanje važno za otapanje vrlo su različiti. Tako npr. cijanovodik, sumpor(IV)-oksid, dušik-oksiklorid, ugljik-oksiklorid, arsen(III)-oksid pri tom djeluju orijentacijskim silama, voda, sulfatna i nitrarna kiselina, fluorovodik, amonijak stvaranjem protonskih mostova, ugljik(IV)-oksid, sumporovodik, disumpor-diklorid indukcijskim silama, a međuhalogenski spojevi disperzijskim intermolekulskim silama.

Organska otapala. Organska su otapala toliko brojna, a njihova primjena toliko je raširena da se često pod otapalima razumijeva samo ta njihova velika skupina. Budući da se u pojedinim područjima primjene organskih otapala zahtijevaju donekle specifična njihova svojstva, zato se na toj osnovi pokušavaju i klasificirati te tvari.

Tako se u proizvodnji premaza i lakova traži niska viskoznost otapala, mogućnost da im se dodaju što veće količine razrjeđivača, a da se pri tom u otopinama ne pojavi talog te određena brzina isparivanja.

U preradbi polimera traže se teže isparljiva otapala za miješanje na valjcima, a lako hlapljiva otapala za izradbu plastisola, potrebnih u izradbi predmeta tehnikom uranjanja.

U proizvodnji filmova traže se lako isparljiva otapala, npr. za nitrocelulozne filmove dietileter i etanol, za acetatcelulozne i acetobutiratcelulozne acetone. Lako isparljiva otapala potrebna su i u proizvodnji umjetne kože i voštanog platna.

U proizvodnji umjetnih vlakana potrebna su jeftina otapala velike moći otapanja i dobre isparljivosti, a koja dopuštaju jednostavnu rekuperaciju.

Tablica 6
TIPIČNA OTAPALA ZA NEKE GRANE INDUSTRIJE

Industrija	Tipična otapala
Proizvodnja premaza i zaštitnih lakova	Esteri, aceton, metilketon, metilizobutylketon, toluen, ksilen, etanol, izopropanol, butanol, benzini, terpeni, dioksan, furfural, tetraklormetan, dikloretilen, trikloretilen
Proizvodnja ljepila	Benzini, benzen, toluen, benzilalkohol, cikloheksan, tetralin, dioksan
Preradba polimera	Aceton, metilketon, metilizobutylketon, cikloheksanon, dioksan, furfural, dimetilformamid, dimetilsulfoksid, ugljik-disulfid, tetraklormetan, tetrahydrofuran
Proizvodnja umjetnih vlakana	Aceton, furfural, kloroform, metilenklorid, dimetilformamid, nitrofenol
Farmaceutska industrija	Metanol, etanol, izopropanol, <i>n</i> -butanol, <i>sek</i> -butanol, etilacetat, izopropilacetat, amilacetat, dietileter, izopropileter, aceton, metilketon, metilizobutylketon, benzen, toluen, ksilen, etilenklorid, tetrakloreteran
Ekstrakcija biljnih ulja	Metanol, furfural, ukapljeni propan, nitrometan, heksan, benzini, ugljik-disulfid, trikloretilen
Naftna industrija	Glacijalna octena kiselina, anilin, furfural, ukapljeni propan, ketoni, aromatski ugljikovodici
Suho čišćenje	Benzini, trikloretilen, perkloretilen, etilenklorid

Tablica 8
SVOJSTVA NAJVAŽNIJIH ORGANSKIH OTAPALA

Skupina	Naziv	Granica vrelišta °C	Broj isparljivosti	Plamište °C	Gustoća d_4^{20}	Dipolni moment 10 ⁻³⁰ Cm	Dielektrična konstanta (pri temperaturi)
Ugljikovodici	Ali-fatski	Benzin I	60-95	2,2		0,692-0,705	
		Benzin II	80-100	3,2		0,710-0,730	
		Benzin III	100-140	8,5		0,735-0,750	
		Test-benzini	130-220	55	>21	0,765-0,790	

Tako se za acetilcelulozna vlakna uzima aceton, za vlakna od triacetata celuloze smjesa metilenklorida i metanola, za vlakna od nekoloriranog poli(vinil-klorida) tetrahydrofuran ili smjesa ugljik-disulfida i acetona, za vlakna od naknadno kloriranog poli(vinil-klorida) aceton, za vlakna od poliakrilonitrila dimetilformamid, dimetilsulfoksid, glikolkarbonat i propilenkarbonat.

Otapala za tiskarske boje, koje moraju biti posve neutralne, moraju izvršno otapati vezivo, a isparljivost im se mora primjeriti zadržavanju materijala na kojem se tiska (papir, tekstil, folija) u stroju. Kad se, npr., taj materijal duže zadržava u tiskarskom stroju, otapalo mora biti manje isparljivo.

Dakako, klasifikacija otapala na toj osnovi (tabl. 6 i 7) ne može izdržati nimalo strožu kritiku, jer nužno ima mnoštvo nedostataka.

Znanstveno se najkonkretnije organska otapala klasiraju prema njihovoj kemijskoj prirodi (tabl. 8). Na toj osnovi najvažnije njihove grupe jesu: ali-fatski, aromatski, hidroaromatski i terpeni ugljikovodici (v. *Ali-fatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194; v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1, str. 418; v. *Ciklički ugljikovodici*, TE 2, str. 643; v. *Eterična ulja*, TE 5, str. 360), klorugljikovodici (v. *Klor*, TE 7, str. 168), alkoholi (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 213), esteri (v. *Esteri*, TE 5, str. 352), eteri (v. *Eteri*, TE 5, str. 356) i ketoni (v. *Ketoni*, TE 7, str. 75).

Druga klasifikacija organskih otapala zasniva se na njihovoj moći otapanja, ponekad i na nekom drugom svojstvu. Naime, vrlo su često otapala velike moći otapanja ujedno i najskuplja, a otapala najmanje moći otapanja ujedno i najjeftinija. Također

Tablica 7
NAJVAŽNIJA ORGANSKA OTAPALA ZA MEDIJE JEDINIČNIH PROCESA

Proces	Otapalo
Hydrogenacija	Niži alkoholi, glacijalna octena kiselina, ugljikovodici, dioksan
Oksidacija	Glacijalna octena kiselina, nitrobenzen, piridin
Halogenacija	Tetraklormetan, tetrakloreteran, diklorbenzen, triklorbenzen, nitrobenzen, glacijalna octena kiselina
Esterifikacija	Benzen, toluen, ksilen, butileter
Nitriranje	Glacijalna octena kiselina, diklorbenzen, nitrobenzen
Diazotiranje	Etanol, benzen, glacijalna octena kiselina, dimetilformamid
Kuplovanje diazonijskih spojeva	Metanol, etanol, glacijalna octena kiselina, piridin
Grignardove sinteze	Dietileter, viši eteri
Friedel-Craftsove sinteze	Benzen, nitrobenzen, ugljik-disulfid, tetraklormetan, tetrakloreteran, etilenklorid
Kondenzacije s vinil-eterom	Dietileter, benzen, toluen
Dehidracija	Benzen, toluen, ksilen
Sulfonacija	Nitrobenzen, dioksan
Izdvajanje klorovodika	Kinolin, dioktilamin
Dekarboksiliranje	Kinolin
Stvaranje acetala	Heksan, benzen
Ketenska kondenzacija	Dietileter, benzen, ksilen, aceton

Tablica 8, nastavak

Skupina		Naziv	Granica vrelišta °C	Broj isparljivosti	Plamište °C	Gustoća d ₄ ²⁰	Dipolni moment 10 ⁻³⁰ Cm	Dielektrična konstanta (pri temperaturi)
Ugljikovodici	Terpenski	Terpentin	152...175	28	>30	0,860...0,870		
	Aromatski	Benzen	80...81	3	-8	0,877...0,879	0	2,28 (20 °C)
		Toluen	109,5...110,5	6,1	7	0,863...0,865	1,30	2,38 (25 °C)
		Ksilen	135...140	13,5	23	0,856...0,858	2,07	o-m-p 2,3 (20 °C)
Hidroaromatski	Cikloheksan	81	2,9	-18	0,78...0,79	0	2,023 (20 °C)	
	Tetrahidronaftalen (tetralin)	205...210	190	78	0,975...0,977		2,76 (20 °C)	
	Dekahidronaftalen (dekalin)	183...193	94	60	0,887...0,890	0	2,26 (20 °C)	
Klorirani	Tetraklormetan	75...77	3	ne gori	1,594...1,596	0	2,24 (20 °C)	
	1,2-dikloretan	81...87	4,1	14,5	1,23...1,25	6,87	10,65 (20 °C)	
	Tetrakloretan	147	33		1,602	6,17	8,20 (20 °C)	
	Trikloretilen	87...88	3,8	ne gori	1,46...1,47	3,0	3,42 (16 °C)	
Alkoholi	Metanol	64...65	6,3	6,5	0,792	5,55	32,63 (25 °C)	
	Etanol	80	8,3	14	0,804	5,68	24,30 (25 °C)	
	n-propanol	96,5...97,5	16,3	24	0,804...0,805	5,53	20,1 (25 °C)	
	Izopropanol	79,5...81,5	11	12	0,786...0,787	5,60	18,3 (25 °C)	
	n-butanol	114...118	33	34	0,812	5,60	17,1 (25 °C)	
	Izobutanol	105...107	25	28	0,802	5,97	17,7 (25 °C)	
	Sekundarni butanol	98...102	20	22	0,810		18,7 (20 °C)	
	Izoamilni alkohol	130...132	~60	44	0,810...0,815	6,07	14,7 (25 °C)	
	n-heksanol	153...160	90	74	0,819...0,823		13,3 (25 °C)	
	Etilbutanol	140...160	135	58	0,830...0,835			
	Etilheksanol	180...190	~500	85	0,832...0,837			
Benzilalkohol	204...208	~1750	96	1,043...1,047	5,54	13,1 (20 °C)		
Cikloheksanol	155...165	400	70	0,949		15,0 (25 °C)		
Ketoni	Aceton	55...56	2,1	-19	0,790...0,792	9,07	20,70 (25 °C)	
	Metiltilketon	78...80	2,8	-12	0,804...0,806	9,16	18,51 (20 °C)	
	Metilizobutilketon	114...117	6,7	14	0,798...0,802		13,11 (20 °C)	
	Meziloksid	123...132	15	32	0,850...0,854			
	Diizobutilketon	165...170	60	60	0,809			
	Cikloheksanon (anon)	150...156	40	44	0,946	9,34	18,3 (20 °C)	
	Metilcikloheksanon (metilanon)	168...176	50	53	0,914...0,918			
Esteri	Metilacetat	56...60	2,2	-13	0,932...0,935	5,84	6,68 (25 °C)	
	Etilacetat	75...77	2,9	-2	0,989...0,902	6,04	6,02 (25 °C)	
	n-propilacetat	98...102	5	10	0,880...0,889	6,20	5,69 (19 °C)	
	Izopropilacetat	85...90	4,2	0	0,873...0,879			
	n-butilacetat	123...127	11,8	24	0,879...0,883	6,14		
	Izobutilacetat	106...117	8,5	18	0,865	6,18		
	sek-butilacetat	107...115	12		0,870			
	Amilacetat	130...142	13	25	0,870	6,37	4,75 (20 °C)	
	Cikloheksilacetat	170...177	77	57	0,964...0,968			
	Benzilacetat	213...216	93	93	1,055	6,0		
	Etillaktat	145...155	80	48	1,036			
Butillaktat	180...195	440	61	0,950		5,1 (21 °C)		
Butilglikolat	178...186	430	68	1,013				
Glikoli	Metilglikol (etilenglikol- -etileter, 2-metoksi- -etanol)	123...127	34,5	42	0,964...0,967	6,80	16,0 (30 °C)	
	Etilglikol (etilenglikol- -etileter, 2-etoksietanol)	132...136	43	40	0,930...0,932	6,94		
	Propilglikol (etilenglikol- -propileter)	147...153	68	51	0,910...0,914			
	Butilglikol (etilenglikol- -butileter, 2-n-butoksi- -etanol)	167...173	163	60	0,901...0,905			
	1,3-butilenglikol-3-mo- -nometileter (metoksi- -butanol)	155...160	165	60	0,917...0,922			
	Metilglikolacetat (etilenglikol-mono- -metileteracetat)	138...152	35	44	1,000...1,004			
	Etilglikolacetat (etilenglikol-mono- -etileteracetat)	149...160	52	50	0,970...0,973			
Eteri	Dietileter	34...35	1	-40	0,714...0,716	3,84	4,34 (20 °C)	
	Tetrahidrofuran (tetrametilenoksid)	64...66	2,3	-20	0,887			
	Dioksan (dietilen- -dioksid)	99...103	7,3	5	1,028...1,032	1,50	2,21 (25 °C)	
Druga otapala	Dimetilacetal	56...65	2,8	-28	0,836...0,842		3,80 (25 °C)	
	Dimetilformamid	147...153	50...60	67	0,949			
	Dimetilsulfoksid	189		95	1,100			
	Tetrametilensulfon	235			1,173			
	Ugljik-disulfid	45,5...46,8	1,8	-30	1,263	0	2,64 (20 °C)	

često zadovoljava, s nekog drugog gledišta, manje kvalitetno i jeftinije otapalo ako mu se dodaju manje količine drugog, kvalitetnijeg i skupljeg otapala. Tako se mogu postići tražena viskoznost, npr. isparljivost, ali i druga svojstva otopina.

Tako je npr. posebno važno svojstvo otapala za visokomolekulske tvari da daju otopine niske viskoznosti, npr. zbog toga da bi se dobili lakše obradivi filmovi ili da, uz traženu nisku viskoznost, otopina ima što veći sadržaj solvativirane tvari. Djelovanjem se solvatacije, naime, makromolekule oslobađaju jedna od druge iz klupka i postaju lakše pokretljive.

Male primjese u otapalu često snažno povećavaju moć otapanja. Tako se, npr., heksan i metanol ne miješaju u omjeru 2:1, ali se pomoću dodatka od 0,5% metilenklorida tom dvofaznom sustavu lako može dobiti jednofazni sustav. Poli(vinil-acetat) je netopljiv u apsolutnom alkoholu, ali potpuno je topljiv u etanolu koji sadrži 3% vode. Benzini koji ne sadrže aromatske spojeve teško otapaju kumaronske smole, ali one se lako otapaju u benzинима s malim sadržajem benzena.

Kako te mogućnosti općenito dopuštaju da se miješanjem ostvari neki optimum u upotrebi otapala, u praksi se rijetko upotrebljuje samo jedno otapalo. Pri upotrebi više otapala razlikuju se aktivna otapala, kosolventi (latentna otapala) i razrjeđivači.

Aktivna otapala su ona koja imaju veliku moć otapanja. To njihovo svojstvo u prvom je redu uvjetovano njihovom izrazitom polarnošću. Najčešće imaju neku funkcionalnu skupinu koja sadrži kisik. Najtipičniji predstavnici te skupine otapala jesu alifatski esteri octene kiseline, ketoni i esteri glikola.

Kosolventi su otapala koja najčešće ne otapaju visokomolekulske tvari na sobnoj temperaturi, ali kao dodatak aktivnim otapalima pospješuju solvataciju. Među njima najvažniji su alifatski alkoholi.

Razrjeđivači su otapala koja snižuju viskoznost otopine. Zbog toga su ona u prvom redu sredstva koja omogućuju zgodniji rad s otopinama. Međutim, prema nekim polimerima (npr. alkidnim smolama) ponašaju se kao aktivna otapala. Među njima su najvažniji alifatski i aromatski ugljikovodici. Kako je cijena razrjeđivača redovno niža od cijene ostalih otapala, najčešće se nastoji da se upotrijebe u što većem omjeru prema drugim otapalima.

Ispitivanje i kontrola organskih otapala. Čistoća otapala ocjenjuje se na osnovi njihove gustoće, granice vrelišta, indeksa loma, viskoznosti, kiselinskog i hidroksilnog broja, broja saponifikacije, ostatka od isparivanja i sadržaja vode. Prema potrebi određuje se još i njihova brzina isparivanja, plamište, granice eksplozivnosti, brzina otapanja, sposobnost miješanja s drugim otapalom, boja i vonj.

Kako se u praksi najčešće radi s otapalima koja nisu kemijski čisti spojevi, često se zahtijeva još i niz praktičnih ispitivanja (npr. viskoznost standardne otopine, omjer razrjeđenja, kauri-butanolni test, anilinska točka, heptanski broj, mogućnost miješanja s heptanom, vrijeme isparivanja).

Viskoznost standardne otopine jest viskoznost definirane otopine specifičnog polimera u otapalu koje se ispituje. Time se dobiva ponašanje otapala u proizvodima koji se priređuju s njime.

Omjer razrjeđenja volumni je omjer otapala i razrjeđivača u smjesi kad se u 100 ml smjese posve otapa 8 g celuloznog nitrata. Tim se ispitivanjem dobiva odgovor na pitanje koliko se razrjeđivača smije dodati otapalu koje se ispituje.

Kauri-butanolni test upotrebljava se za ispitivanje vrijednosti ugljikovodičnih otapala za polimerne smole i lakove. Sastoji se u tome što se otopini 20 g standardne kauri-smole u *n*-butanolu na 25 °C dodaje ugljikovodik dok se otopina ne zamuti. Dodana količina ugljikovodika (ml) jest njegova kauri-butanolna vrijednost. Kauri-butanolna vrijednost parafinskih ugljikovodika iznosi ~30, a npr. toluena 105.

Anilinska točka također služi za kriterij kakvoće ugljikovodičnih otapala. To je temperatura sustava od jednakih dijelova anilina i ispitivanog ugljikovodika nakon njihova miješanja, mjerena pod određenim uvjetima. Miješanje tih tvari s anilinom općenito je endoterman proces. Zbog topline otapanja dolazi do sniženja temperature. Osobito se temperatura sustava snižuje kad se s anilinom miješaju aromatski i nezasićeni ugljikovodici,

tj. oni imaju niske anilinske točke. Zasićeni ugljikovodici imaju razmjerno visoku anilinsku točku.

Heptanski broj otapala pokazuje moć otapanja otapala za smole ili lakove netopljive u heptanu. Pri tom određivanju otopi se standardna smola u otapalu koje se ispituje, pa se toj bistroj otopini dodaje heptan dok se ne zamuti. Zatim se ista smola otopi u toluenu, pa se i toj otopini dodaje heptan do zamućenja. Heptanski je broj omjer volumena dodanog heptana u prvom i drugom testu.

Miješanje s heptanom služi za određivanje sadržaja vode u esterima i ketonima. Pri tom se voda izlučuje iz sustava.

Vrijeme isparivanja određuje se kao omjer vremena potrebnog da s filtarskog papira ispari 0,3 ml otapala i vremena potrebnog da s tog papira ispari ista količina etera. Pri tom se vrijeme isparivanja etera uzima za jedinicu.

Rekuperacija otapala u prvom se redu provodi iz ekonomskih razloga i radi zdravstvene, odnosno tehničke zaštite. Ta je zaštita osobito potrebna kad se radi s toksičnim i lako zapaljivim otapalima, pogotovo kad su njihove granice eksplozivnosti široke.

Rekuperacija otapala često je složen tehnički problem, pa često zahtijeva goleme investicije. Zbog toga su se u prošlosti mnoge industrije, kao npr. industrija automobila, dugo opirale uvođenju za to potrebnih operacija u procese proizvodnje.

Operacije rekuperacije otapala u užem smislu jesu hlađenje i kondenzacija, operacije mehaničkog izdvajanja, ekstrakcija, destilacija, sušenje, apsorpcija, adsorpcija. Rekuperacija otapala u širem smislu jesu još i neki procesi što se ne provode sa svrhom da se te tvari recikliraju i ponovno upotrijebe za istu već jednom obavljenju funkciju, nego za njihovo dobivanje iz sirovine ili otpadaka koji ih sadrže, pri čemu se obično promatraju kao sporedni proizvodi. Takva rekuperacija može obuhvaćati i druge operacije.

Hlađenje i kondenzacija u rekuperaciji otapala služe za izdvajanje otapala iz plinovitih ili parnih sustava s temperaturom višom od vrelišta otapala. Najjednostavnije se provode neposrednim kontaktom tih sustava s rashladnom vodom (npr. raspršivanjem vode u njima). Dakako, taj je postupak hlađenja i kondenzacije upotrebljivo samostalno, bez drugih operacija, samo onda kad je otapalo koje treba rekuperirati netopljivo u vodi. Inače se mora primijeniti posredno hlađenje i kondenzacija. Za taj postupak obično se upotrebljavaju cijevni kondenzatori s prisilnom cirkulacijom para koje treba kondenzirati. Dakako, pri tom su poželjne što niže temperature rashladnog medija. Ako je potrebno da te temperature budu niže od 0 °C, namjesto vode upotrebljavaju se druga rashladna sredstva (npr. otopine soli).

Mehaničko izdvajanje otapala dolazi u obzir pri rekuperaciji iz sustava čvrsto—tekuće u kojem je otapalo tekuća faza, a njen je udio velik, odnosno iz sustava tekuće—tekuće u kojem je otapalo jedna od tih tekućih faza. Obuhvaća niz operacija: filtraciju (v. *Filtracija*, TE 5, str. 398), taloženje, dekantaciju, centrifugiranje (v. *Centrifugiranje*, TE 2, str. 590).

Dakako, izdvajanje otapala iz tih sustava mehaničkim operacijama ne može biti potpuno. Zato je potrebno te operacije kombinirati s drugima, npr. još i sa sušenjem (za izdvajanje iz sustava čvrsto—tekuće), odnosno destilacijskim operacijama (za izdvajanje iz sustava tekuće—tekuće).

Ekstrakcija (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 537) radi rekuperacije otapala često se upotrebljava za obradbu vode što je poslužila za neposredno hlađenje para tih tvari koje bi nakon toga mogle biti otopljene u njoj.

Destilacija (u užem smislu, tj. isključivši rektifikaciju) u rekuperaciji otapala obično se upotrebljava za izdvajanje tih tvari iz jednofaznih kapljevitih smjesa s drugim, ali nehlapljivima ili barem dovoljno teže hlapljivim tekućinama. Jedan od najvažnijih primjera za to jest uklanjanje i rekuperacija otapala iz miscela u proizvodnji ulja (v. *Masti i ulja*, TE 7, str. 682).

Već prema potrebi destilacijske se operacije rekuperacije otapala provode ili pod atmosferskim, ili pod povećanim, ili pod sniženim tlakom, uz posredno ili neposredno zagrijavanje parom. Često se ta dva postupka kombiniraju da bi se stripo-

vanjem (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 332) poduprlo izdvajanje otapala.

Osim toga, destilacija se upotrebljava i za izdvajanje otapala iz jednofaznih kapljevityh sustava koji sadrže i druge hlapljive komponente. Dakako, uvjet za samostalnu primjenu destilacije u tim slučajevima jest da te komponente ne smetaju u daljoj upotrebi rekuperiranog otapala. Inače se primjenjuje rektifikacija (v. *Rektifikacija*) tih sustava. Najčešće se rektifikacijom rekupe- riraju otapala kao azeotropne smjese.

Sušenje se u rekuperaciji otapala (v. *Sušenje*) upotrebljava za potpuno izdvajanje tih tvari iz smjesa sa čvrstim fazama u kojima je udio tih faza velik prema udjelu tekućih. Naj- češće se provodi bez pristupa zraka. Pri tom su opasnosti od požara i eksplozije razmjerno malene, aparatura i vođenje procesa prilično jednostavni i nije potrebna recirkulacija zraka. Zbog toga što je grijanje indirektno, prijenos topline je raz- mjerno slab, pa i temperature procesa moraju biti dosta visoke. Tipičan primjer primjene tih operacija sušenja jest desolventi- zacija sačme (v. *Mast i ulja*, TE 5, str. 682).

Kao i destilacija, i sušenje radi izdvajanja i rekuperacije otapala često se podupire stripovanjem dodavanjem pare. Međutim, za neposredno grijanje, u užem smislu, pri rekupe- raciji otapala i sustava čvrsto—tekuće upotrebljava se vrući zrak. Glavna je prednost tih postupaka sušenja što se provode na nižim temperaturama, a glavni je nedostatak razmjerno velika opasnost od eksplozije. Za smanjivanje te opasnosti upotrebljavaju se dovoljno velike količine zraka. One moraju biti barem tolike da koncentracija otapala u zraku koji napušta sustav bude ispod donje granice eksplozivnosti. Međutim, to je nepovoljno s gledišta utroška topline. Sličan se efekt postiže i miješanjem zraka koji ulazi u sustav s inertnim plinovima. Time se smanjuje koncentracija kisika koja je u smjesi plinova s parama otapala potrebna za eksploziju. Dakako, i to je s gledišta ekonomičnosti nepovoljno.

Apsorpcija (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324) u rekupe- raciji otapala najčešće se upotrebljava za izdvajanje para tih tvari iz smjesa s plinovima ili parama kad je njihov udio u sustavu malen. Pri tom za apsorberent služi voda (obično kad treba izdvojiti pare anorganskih otapala, ali i pare organskih otapala topljivih u vodi) i druga otapala, osobito organska (kad treba izdvojiti pare otapala netopljivih u vodi).

Često su topline apsorpcije u tim operacijama toliko velike da je potrebno hlađenje. Također je rekuperacija otapala apsorpcijom nužno povezana s izdvajanjem otapala iz apsorbatu (obično stripovanjem), koje je ujedno i regeneracija apsorberenta.

Dakako, ta je operacija skupa, pa se primjenjuje samo kad treba rekuperirati skupo otapalo i kad je potrebno temeljito ukloniti otapalo iz ispusnih plinova radi zdravstvene zaštite ili zaštite okoliša.

Adsorpcija (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 1) u rekuperaciji otapala također se upotrebljava uglavnom samo kad se rekuperira skupo otapalo, jer je i ona vrlo skupa, osobito kad je za adsorbent potreban aktivni ugljen. Nešto su jeftiniji postupci adsorpcije u kojima se kao adsorbent upotrebljavaju aktivne zemlje. Za izdvajanje otapala i regeneraciju adsorbenta adsorbati se od tih operacija također obično podvrgavaju stripovanju.

Poteškoće pri rekuperaciji otapala adsorpcijom pojavljuju se kad su u sustavima koje treba procesirati suspendirane čvrste čestice. One brzo blokiraju adsorbent, pa se moraju ukloniti prije adsorpcije.

Procesi rekuperacije otapala mogu se mnogo razlikovati osobito brojem i redoslijedom svojih operacija. Ipak, na osnovi sličnosti mogu se svrstati u nekoliko skupina, već prema pod- ručjima primjene u industriji.

Tako jednu od skupina procesa rekuperacije otapala u užem smislu čine procesi koji se upotrebljavaju u proizvodnji umjetnih vlakana i filmova, predmeta od polimernih materijala i gume, impregniranih tkanina i umjetne kože, ljepljivih traka, bez- dimnog baruta i tiskarskih boja, pri tisku i proizvodnji premaza i njihovu nanošenju (osobito ličenja, oblaganja). Osnovne su im operacije sušenje i izdvajanje otapala iz para dobivenih su- šenjem (kondenzacija ili apsorpcija, odnosno adsorpcija). Ako

se za to izdvajanje upotrebljavaju apsorpcija ili adsorpcija, rekuperacija otapala obuhvaća i već spomenutu regeneraciju.

Druga važna skupina tih procesa rekuperacije otapala susreće se u industrijama masti i ulja, mineralnih ulja i njima sličnima. To su složeni procesi, zamršeno isprepleteni s operacijama proiz- vodnje i rafinacije tih tvari.

Tako je proizvodnja biljnih ulja luženjem (ekstrakcijom) nerazdvojno povezana sa sustavom za uklanjanje otapala iz miscele (destilacijom i stripo- vanjem), desolventizacijom sačme (sušenjem i stripovanjem), kondenzacijom tim operacijama dobivenih supara, separacijom otapala iz kondenzata i izdva- njanjem para otapala iz odušnih para svih aparata u kojima se procesira ili čuva otapalo (kondenzacijom s vrlo hladnim prenosiocima topline, ili apsorpcijom odnosno adsorpcijom).

Rekuperacija otapala u postrojenjima za rafinaciju u tim industrijskim područjima može biti još složenija. Tako, npr., neki postupci rafinacije biljnih ulja obuhvaćaju obradbu tih tvari ekstrakcijom ili neutralizacijom u miscelu, uz prisutnost više otapala (obično propana i propanola, odnosno heksana i etanola), zbog čega se u sustavu pojavljuje više faza koje zahtijevaju odvojenu rekuperaciju otapala, što uključuje i razdvajanje smjesa otapala. To se izdvajanje komplicira još i time što ta otapala međusobno tvore azeotrope.

Posebnu skupinu procesa rekuperacije otapala u užem smislu čine procesi odmaščivanja i pranja različitih predmeta i suhog (kemijskog) čišćenja. Za njih su tipične razmjerno velike količine otapala u usporedbi s masom predmeta koji se tretiraju tim tvarima. Zbog toga je to oblast primjene operacija mehaničkog odvajanja otapala i sušenja.

Još jednu skupinu tih procesa rekuperacije otapala čine procesi za izdvajanje otapala koja su poslužila za medije privođenja kemijskih reakcija, kristalizacije ili taloženja. Osim izdva- janja otapala isparivanjem (v. *Isparivanje*, TE 6, str. 540), odnosno destilacijskim i mehaničkim operacijama, ti procesi mogu još obuhvaćati i ispiranje proizvoda (osobito kristalizata) i reku- peraciju otapala iz ispiraka.

Procesi rekuperacije otapala u širem smislu također su brojni. Najvažniji među njima jesu: *degazolizacija*, tj. skupljanje prirodnog benzina i drugih lako isparljivih ili, pod normalnim uvjetima, plinovityh ugljikovodika iz zemnog plina (v. *Zemni plin*) i sličnih proizvoda iz plinova koji nastaju rafinacijom nafte, skupljanje proizvoda iz para od alkoholnog vrenja, rekuperacija proizvoda ili nekonvertiranih reaktanata od kemijskih sinteza, rekuperacija kapljevityh proizvoda destilacije drveta (v. *Drvo, kemijska prerada*, TE 3, str. 443), katrana (v. *Katran*, TE 6, str. 733), koksiranja.

Ekonomičnost rekuperacije otapala najčešće je činilac od kojega zavisi ekonomičnost čitave proizvodnje što upotrebljava te tvari za pomoćne sirovine. Poznati su i slučajevi takve zavisnosti kad je proizvodnja ekonomična samo pri rekuperaciji otapala od najmanje 95% od upotrijebljene količine u jednom procesnom ciklusu.

Obično troškovi za električnu energiju i grijanje u postro- jenjima za rekuperaciju otapala ne prelaze 7% od vrijednosti otapala koja se time dobivaju i recikliraju, a jednostavna se postrojenja za rekuperaciju otapala isplate već i za vrlo male kapacitete preradbe. Tako se npr. destilatori za suho čišćenje isplate već i za preradbu 5 t otapala godišnje. Ali, čak i razmjerno skupa postrojenja za adsorpciju aktivnim ugljenom isplate se ako se njima godišnje rekuperira najmanje 50 t otapala.

Najteže je postići ekonomičnost rekuperacije otapala iz nji- hovyh smjesa, jer se to ne može provesti bez rafinacije (npr. skupom rektifikacijom). Zbog toga se tada rekuperacija često ograničuje na izdvajanje tih smjesa, a one se ne recirkuliraju, nego se upotrebljavaju za druge svrhe.

U nekim granama industrije rekuperiraju se goleme količine otapala. Tako se samo u proizvodnji umjetnih vlakana, folija i impregniranog tekstila u SAD godišnje samo apsorpcijom i adsorpcijom rekuperira $3 \cdot 10^6$ t acetona, što je gotovo petero- struka godišnja proizvodnja tog otapala. Samo u ekstrakciji industrija biljnih ulja rekuperira godišnje više od $5 \cdot 10^6$ t otapala (uglavnom heksana). Samo se iz jedne jedinice za rafinaciju naftnih derivata otapalima godišnje rekuperira i recirkulira do $4,5 \cdot 10^4$ t otapala. U proizvodnji visokotlačnog polietilena go- dišnje se rekuperira više od $15 \cdot 10^6$ t cikloheksana.

Rukovanje otapalima. Mjere sigurnosti i zaštite u rukovanju organskim otapalima u prvom se redu poduzimaju da bi se spriječile posljedice što ih mogu prouzrokovati toksičnost i zapaljivost tih tvari (tabl. 9).

Organska otapala su u prvom redu toksična zbog svoje velike moći otapanja masnog sloja u koži i lipidima u svim tkivima. Koža u neposrednom dodiru s otapalom postaje suha, gubi gipkost, puca i na njoj se pojavljuju lezije, alergija, dermatoze i infekcije. Dugotrajnim djelovanjem na kožu otapala se resorbiraju i penetriraju duboko u tkivo, pa i do unutrašnjih organa, a i u krvožilni sustav. Osobito je opasno udisanje para otapala, jer se pri tom ona resorbiraju u plućnim alveolama, odakle se raznose po čitavom organizmu, pa ga čitava oštećuju. Često se kumuliraju u tkivima, osobito u koštanoj srži, tako da se toksični efekt produžuje i nakon napuštanja onečišćene sredine. Neka otapala djeluju čak kao nervni otrovi, a neka su i kancerogena.

Veoma su otrovna otapala benzen, tetraklorometan, tetrakloroetan, pa ih treba po mogućnosti izbjegavati. Benzen djeluje kao krvni otrov i napada krvotvorne organe. Veoma su otrovni toluen i ksilen (ali mnogo manje kad su čisti), metanol, dioksan, ugljik-disulfid, halogeni derivati s vrelištem nižim od 200 °C. Za sva ostala otapala zakonom su propisane maksimalne koncentracije dopuštene na radnim mjestima gdje je radnik stalno izložen njihovom djelovanju.

Najvažnija zdravstvena zaštita od djelovanja otapala jesu izbjegavanje najotrovnijih otapala i njihova zamjena manje opasnim otapalima, izoliranje rada zaposlenog osoblja prikladnom konstrukcijom aparature i posebnim prostorijama, ventilacija radnih prostorija i osobito radnog mjesta, upotreba

osobnih zaštitnih sredstava (maski, rukavica, zaštitnih krema za kožu), organizacija hitne pomoći, pravilna izobrazba radnika i redovita kontrola zdravlja, te strogo poštivanje zakonskih propisa o radu s otapalima.

Propisi nekih zemalja ograničuju i udjel nekih otapala u smjesama. Tako prema tim propisima smjese otapala ne smiju sadržavati veći volumni udjel od 5% alkena, 8% aromatskih ugljikovodika s osam i više ugljikovih atoma u molekuli, 20% toluena, etilbenzena, trikloretilena i ketona s računom strukturom ugljikovodika lanca, 20% polisupstituiranih spojeva u industrijskoj, a 8% u obrtničkoj i privatnoj upotrebi.

Zapaljivost i eksplozivnost veoma su nepoželjna svojstva skoro svih organskih otapala. Izuzetak od toga čine samo klorirani ugljikovodici koji su većinom nezapaljivi. U ostalim organskim otapalima ta svojstva zavise od isparljivosti i od plamišta.

Zapaljiva i eksplozivna organska otapala svrstavaju se u grupe A i B. Grupa A pripadaju otapala koja se ne miješaju s vodom ili se miješaju samo djelomično. Grupa B obuhvaća zapaljiva otapala koja se s vodom miješaju u svim omjerima, a plamište im je iznad 21 °C.

Prema temperaturi plamišta (prema Abel-Penskyjevoj metodi) otapala grupe A razvrstavaju se u 3 klase: I, s plamištem ispod 21 °C, II, u granicama 21...55 °C i III, u granicama 55...100 °C.

Eksplozivnost otapala ocjenjuje se kao eksplozivnost plinova donjom i gornjom granicom koncentracije para otapala u zraku u kojim se granicama ta smjesa može zapaliti (tabl. 9). Eksplozivnost je sposobnost smjese otapala i zraka da pod određenim okolnostima, kad se zapali, gori velikom brzinom.

Zaštita od požara i eksplozije propisana je zakonima (Službeni list SFRJ br. 10/65, 25/70 i 50/77). Među tim su propisima najvažniji: zabrana unošenja otvorenog plamena i užarenih tijela u radne prostorije, zabrana pušenja, obveza sprečavanja iskrenja zbog udaraca ili statičkog elektriciteta, dobra ventilacija i održavanje čistoće, opremljenost uređajima za gašenje požara, ograničenje količina otapala koja se smiju držati u radnim prostorijama i u skladištima, specijalna izvedba električnih uređaja i uzemljenja čitave opreme za rukovanje otapalima i za njihovo procesiranje.

Privredno značenje otapala. Široka primjena organskih otapala u najraznovrsnijim djelatnostima (od široke potrošnje, obrta, industrije, građevinarstva, brodogradnje i strojogradnje sve do vojno-strateške primjene) čini ih nezamjenljivim proizvodima u privredi svake zemlje.

Važni izvori za proizvodnju otapala jesu industrija nafte i ugljena, velika organska industrija, industrija preradbe drva i poljoprivrednih proizvoda. Ocjenjuje se da svjetska godišnja proizvodnja organskih otapala premašuje 100 · 10⁶ t (1980) i da joj je vrijednost veća od 70 milijarda američkih dolara.

Tablica 9

NAJVAŽNIJI PODACI ZA TEHNIČKU I ZDRAVSTVENU ZAŠTITU U RADU S NEKIM OTAPALIMA

Otapalo	Skupina zapaljivosti	Temperatura paljenja smjese °C	Granice eksplozivnosti para na 20 °C (volumni udjeli)		Stotinka dopuštene koncentracije u zraku pri radu mg/m ³
			Donja %	Gornja %	
Aceton	B	500	2,1	13	24
Benzen	AI	555	1,2	8	kancerogen
n-butilacetat	AII	400	1,2	7,5	9,5
n-butanol	AII	360	1,4	11,3	3
Cikloheksan	AI	260	1,2	8,3	10,5
Cikloheksanol	AIII	285	1,8		2
Cikloheksanon	AII	455	1,1	9,4	2
Diacetonalkohol		625	2,6	8,1	2,4
Diizopropileter	AI	435	1,4	21	21
1,2-dikloroetan	AI	540	6,2	16	0,8
Diklorometan		605	13	22	7,2
Dimetilacetamid		400	1,7	11,5	0,3
Dimetilformamid		400	2,2	1,6	0,6
Dioksan	B	266	1,9	22,5	3,6
Etanol	B	425	3,3	19	19
Etilacetat	AI	460	2,1	11,5	14
2-etilheksanol	AIII	250	1,1	12,7	
Etilenglikolbutileter		240	1,1	10,6	2,4
Etilenglikoletileter		235	1,8	15,7	7,4
Etilenglikolmetileter		290	2,5	20,0	0,8
Heksan	AI	240	1,2	7,4	3,6
Izobutilacetat	AI	400	1,6	10,5	9,5
Izoforon	AIII	460	0,8	3,8	1,4
Izopropanol	B	634	2,5	10,2	9,8
Klorbenzen	AII	638	1,3	11	23
Ksilen	AII	562	1,0	7,6	8,7
Metanol	B	508	6,0	36,5	2,6
Metilacetat	AI	505	3,1	16	6,1
Metilcikloheksan	AI	285			20
Metilcikloheksanol	AIII	296	1,3		2,4
Metiletilketon	AI	514	1,8	11,5	5,9
Metilizobutilketon	AI	475	1,7	9	4
2-metoksietilacetat	B	400	1,7	8,8	1,2
Perkloretilen					6,7
Stiren	AII	490	1,0	6,3	4,2
Terpentinsko ulje	AII	252	0,7		5,6
Toluen	AI	569	1,2	7,0	7,5
Tetraklorometan					0,5
1,1,1-trikloroetan					10,8
1,1,2-trikloretilen		440	12,3	55,3	2,6
Tetrahidrofuran	B	260	1,5	12	5,9

Tablica 10

SVJETSKA PROIZVODNJA OTAPALA (1980)

Zemlja	Približni udjel u svjetskoj proizvodnji %
SAD	47,4
SSSR	10,2
Japan	8,2
Francuska	5,7
Velika Britanija	5,2
SR Njemačka	4,4
Italija	2,5
Jugoslavija	0,14
Ostali	16,26

Raspodjela te proizvodnje po zemljama vrlo je neravnomjerna (tabl. 10). To vrijedi i za raspodjelu pojedinih proizvoda (tabl. 11). Alifatski i aromatski ugljikovodici i njihovi klorirani derivati zastupaju najveći dio sa 56,9%.

Proizvodnja organskih otapala u Jugoslaviji slabo je razvijena i nestabilna (tabl. 12). Ne zadovoljava ni polovicu potreba, iako nisu dovoljno razvijene ni industrije koje troše otapala. Razlozi

Tablica 11
UDJELI POJEDINIHT OTAPALA U NJIHOVOJ UKUPNOJ
SVJETSKOJ PROIZVODNJI (1980)

Otapalo	%	Otapalo	%
Benzini	5,2	Metanol	3,4
Benzen	14,1	Etanol	6,1
Toluen	11,4	Izopropanol	5,7
Ksileni	7,2	Butanoli	3,2
Terpentin	4,1	Amilol	0,14
Aliciklički spojevi	2,3	Etilacetat	0,48
Tetraklormetan	2,2	Butilacetat	0,54
Tetraklorektan	2,6	Amilacetat	0,04
Klorektan	2,8	Glikoleteri	1,18
Klortilen	5,1	Aceton	4,2
Diklormetan	0,82	Metiletilketon	1,3
Perklortilen	1,7	Ugljik-disulfid	2,8
Triklortilen	1,8	Ostala otapala	9,6

Tablica 12
PROIZVODNJA ORGANSKIH OTAPALA U JUGOSLAVIJI
(u tonama)

Proizvod	1974.	1975.	1976.	Broj proizvođača	1977.	1978.	Broj proizvođača
Benzen	41 400	39 141	44 014	3	29 271	37 614	3
Toluen	24 732	21 388	13 533	3	17 428	7 931	3
Ksileni	46 000	46 000	48 000	1	26 000	19 684	1
Metanol	—	246	996	2	3 244	5 826	3
Aceton	—	—	5 950	2	2 482	—	1
Triklortilen	5 380	6 591	6 594	1	7 478	7 557	1
Miješana otapala	185	265	284	1	284	330	1
Ugljik-disulfid	21 309	13 384	11 369	2	12 581	18 671	3
Razrjeđivači	20 348	21 298	23 783	29	25 648	26 292	29
Ukupno	159 354	148 313	154 523	44	124 416	123 905	45

su tome nedovoljna razvijenost velike organske kemijske i naftne industrije.

Postrojenja industrije petrokemikalija koja se grade i planiraju trebala bi povećati domaću proizvodnju otapala na više od $1,1 \cdot 10^6$ t godišnje.

LIT.: L. Schefflan, M. B. Jacobs, The Handbook of Solvents. D. van Nostrand, New York 1935. — H. Guinot, Solvants et plastifiants. Dunod, Paris 1948. — I. Mellan, Industrial Solvents. Reinhold, New York 1950. — A. K. Doolittle, Technology of Solvents and Plasticizers. John Wiley and Sons, Inc., New York 1954. — F. Früz, Die wichtigsten Lösungs- und Weichmachungsmittel. VEB Verlag Technik, Berlin 1957. — H. Gnam, W. Sommer, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1958. — P. Putanov, Rastvarači. Tehnička knjiga, Beograd 1967. — Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15. J. Wiley and Sons, Inc., New York 1968. — J. A. Riddick, W. B. Bunger, Techniques of Chemistry, Vol. II, Organic Solvents. Wiley-Interscience, London 1970. — T. H. Durrans, Solvents. Chapman and Hall Ltd., London 1971. — E. Krdl, Einführung in die Trennverfahren. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975. — M. R. J. Dack, Techniques of Chemistry, Vol. VIII, Solutions and Solubilities. J. Wiley, London 1976. — I. Mellan, Industrial Solvents Handbook. Noyes Data Corp., Park Ridge, 1977.

D. Tomić

OTOPINE, tekuće (kapljevite) ili čvrste faze (tj. homogeni fizikalni sustavi) koje sadrže dva ili više sastojaka (komponenta) od kojih je jedan, *otapalo*, prisutan u mnogo većoj proporciji nego ostali, koji se nazivaju *otopljenim tvarima* ili *solutima* (gdjekad je otapalo i smjesa dviju ili više tvari; omjer je njihovih množina redovito stalan). Prema međunarodnom dogovoru otopine se razlikuju od *homogenih smjesa* u kojima se svi sastojci promatraju na jednak način, ne čineći razlike među otapalom i solutima. Budući da nema neke temeljne razlike među otapalima i smjesama, ta se dva razreda tvari često brkaju ili poistovjećuju.

Vrlo mnogo, možda i pretežno, kemijskih reakcija, važnih bilo s biološkoga bilo s tehničkog stajališta, zbiva se u kapljevitim otopinama.

Iskazivanje sastava otopina. U različitim područjima znanosti i tehnike upotrebljavaju se različiti načini iskazivanja sastava otopina. Pokušaji njihova ujednačavanja nailaze na znatne teškoće i za sada nisu dali većih rezultata.

U fizikalnoj kemiji najčešće se rabi veličina nazvana *molalnost*. Označi li se otapalo općim simbolom A, a solut simbolom B, molalnost toga soluta jest

$$b_B = n_B/m_A, \quad (1)$$

gdje je n_B množina (količina) soluta B koja je otopljena u masi otapala m_A . Najčešće se molalnost označuje znakom m_B , ali je ovdje odabran znak b_B (u skladu sa DIN) da se izbjegne koliziji simbola za molalnost s općenito prihvaćenim simbolom za masu. Jedinica za molalnost u SI jest mol/kg. Rjeđe se upotrebljava veličina razmjerna molalnosti, tzv. *množinski omjer*

$$r_B = n_B/n_A = M_A b_B, \quad (2)$$

gdje je M_A molarna masa otapala, a n_A njegova množina (količina).

U ostalim se područjima kemije sastav otopina najčešće iskazuje pomoću veličine nazvane *množinska koncentracija* (zastarjeli nazivi: molaritet, molarna koncentracija):

$$c_B = [B] = n_B/V = r_B n_A/V, \quad (3)$$

gdje je V volumen otopine u kojemu je otopljena množina n_B soluta B. Jedinica za koncentraciju u SI jest mol/m³, ali se obično upotrebljava mol/dm³ (zastarjeli znak: M). Još se uvijek tu i tamo susreće veličina nazvana *normalitet* ili *ekvivalentna koncentracija* koja je zapravo posve istovjetna koncentraciji i zbog toga suvišna.

Često se upotrebljava i *masena koncentracija* (neki je zovu *parcijalna gustoća*), tj. masa soluta podijeljena volumenom otopine

$$\varrho_B = m_B/V. \quad (4)$$

Jedinica u SI za tu veličinu kg/m³ jednaka je najčešće upotrebljavanoj jedinici: g/dm³. Osim te, upotrebljava se gdjekad i nezgrapnija jedinica g/100 cm³, a u kliničkoj biokemiji još se uvijek može susresti nazovijedinica zvana *miligram-procent* (mg/100 g, ali katkad i mg/100 cm³). Za razliku od molalnosti, obje su koncentracijske veličine, ϱ_B i c_B , ovisne o temperaturi (jer je volumen otopine ovisan o temperaturi); to otežava preračunavanje fizikalnih svojstava otopine s jedne temperature na drugu. Za preračunavanje koncentracije s jedne temperature na drugu treba poznavati izobarni volumni koeficijent ekspanzije

$$\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p, \quad (5)$$

gdje su T i P temperatura i tlak, jer se koncentracija mijenja s temperaturom prema izrazu

$$\partial c_B/\partial T = -\alpha/c_B. \quad (6)$$

Sastav otopine često se iskazuje *masenim udjelom* soluta:

$$w_B = m_B/\sum_K m_K, \quad (7)$$

gdje je K indeks sastojaka otopine (K = A, B, ...), zatim volumnim udjelom

$$\varphi_B = V(B)/\sum_K V(K), \quad (8)$$

gdje su $V(B)$ i $V(K)$ volumeni sastojaka prije otapanja, te, konačno, *množinskim udjelom* (lošiji naziv: molni udjel)

$$x_B = n_B/\sum_K n_K. \quad (9)$$

Vrlo se često upotrebljavaju umnošci $100w_B$ (*maseni postotak*), $100\varphi_B$ (*volumni postotak*), odnosno $100x_B$ (*mol-postotak*), iako za njihovu upotrebu gotovo i nema opravdanja.

Općenito, udjeli x_B , w_B , φ_B ili ϱ_B prikladniji su za iskazivanje sastava smjesa (gdje se svi sastojci promatraju na jednak način); za otopine su obično najprikladniji molalnost i množinski omjer.