

*Часть 2. Исходные реагенты  
для получения полимеров*

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ**

*Н.М. Ровкина  
А.А. Лялков*

*Н.М. Ровкина  
А.А. Лялков*

**ЛАБОРАТОРНЫЙ  
ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И ТЕХНОЛОГИИ  
ПОЛИМЕРОВ**

*Часть 2  
Исходные реагенты  
для получения полимеров*

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТТУ

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТТУ

 ТТУ

*Исходные реагенты  
для получения полимеров*

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
**«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

*Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков*

# **Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров**

**Часть 2. Исходные реагенты для получения  
полимеров**

Учебное пособие

Издательство  
Томского политехнического университета

**2008**

УДК 678.55 (075.8)  
ББК 24.54

Р 58

**Ровкина Н.М.**

Р 58

Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Ч. II. Исходные реагенты для получения полимеров: учебное пособие / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 275 с.

Лабораторный практикум представляет собой руководство для выполнения лабораторных работ, проводимых в рамках читаемых курсов «Общая химическая технология полимеров» и «Технология пластических масс». Во второй части пособия приведены сведения по очистке и анализу мономеров и вспомогательных веществ для синтеза полимеров.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология» и специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений», может быть полезно магистрантам и аспирантам вузов, студентам техникумов, специализирующимся в области получения и переработки полимеров.

УДК 678.55 (075.8)  
ББК 24.54

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета

*Рецензенты*

Директор АОЗТ «Пластполимер-Томск» кандидат химических наук

*В.И. Берзин*

Ведущий инженер ЗАО «Сибкабель» кандидат технических наук

*Л.Н. Бочкарева*

© Ровкина Н.М., Ляпков А.А., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2008

## Оглавление

Предисловие .....	7
1. Стирол.....	8
1.1. Свойства стирола .....	8
1.2. Очистка стирола.....	11
1.3. Анализ стирола.....	14
1.4. Меры безопасности при работе со стиролом.....	19
1.5. Дивинилбензол.....	19
2. Винилацетат.....	21
2.1. Свойства винилацетата.....	21
2.2. Очистка винилацетата .....	22
2.3. Анализ винилацетата .....	23
2.4. Меры безопасности при работе с винилацетатом .....	24
3. Акриловая и метакриловая кислоты .....	25
3.1. Свойства акриловой кислоты .....	25
3.2. Очистка акриловой кислоты .....	25
3.3. Анализ акриловой кислоты .....	25
3.4. Свойства метакриловой кислоты.....	26
3.5. Очистка метакриловой кислоты .....	26
3.6. Анализ метакриловой кислоты .....	26
4. Эфиры акриловой и метакриловой кислот.....	27
4.1. Свойства метилового эфира и метакриловой кислоты .....	27
4.2. Очистка метилметакрилата .....	27
4.3. Анализ метилметакрилата .....	28
4.4. Свойства метилового эфира акриловой кислоты .....	31
4.5. Очистка метилакрилата .....	32
4.6. Анализ метилакрилата.....	32
4.7. Свойства бутилового эфира метакриловой кислоты.....	33
4.8. Очистка бутилметакрилата .....	34
4.9. Анализ бутилметакрилата .....	34
5. Акрилонитрил.....	35
5.1. Свойства акрилонитрила .....	35
5.2. Очистка акрилонитрила.....	35
5.3. Анализ акрилонитрила .....	36
5.4. Акриламид .....	39
5.5. Меры безопасности при работе с акрилатами и метакрилатами.....	39
6. 9-Винилкарбазол .....	42
6.1. Свойства 9-винилкарбазола .....	42
6.2. Подготовка 9-винилкарбазола для полимеризации.....	43
6.3. Анализ 9-винилкарбазола.....	43
6.4. Меры безопасности при работе с 9-винилкарбазолом .....	45
7. 9-Аллилкарбазол .....	46
7.1. Свойства 9-аллилкарбазола.....	46
7.2. Очистка 9-аллилкарбазола .....	46
7.3. Анализ 9-аллилкарбазола .....	46
8. Капролактамы .....	48
8.1. Свойства капролактама .....	48
8.2. Очистка капролактама .....	49
8.3. Анализ капролактама.....	49

8.4. Меры безопасности при работе с капролактамом .....	50
9. Алкиленоксиды .....	50
9.1. Свойства алкиленоксидов .....	50
9.2. Очистка алкиленоксидов .....	52
9.3. Анализ алкиленоксидов.....	52
10. Эпоксикарбазолилпропан .....	54
10.1. Свойства эпоксикарбазолилпропана .....	54
10.2. Очистка эпоксикарбазолилпропана .....	55
10.3. Анализ эпоксикарбазолилпропана.....	55
11. 1,2-Эпитио-3-(9'-карбазолил)-пропан .....	60
11.1. Свойства 1,2-эпитио-3-(9'-карбазолил)-пропана .....	60
11.2. Очистка 9-карбазолилтиирана .....	60
11.3. Анализ 9-карбазолилтиирана .....	61
12. Фенол .....	63
12.1. Строение и свойства фенола .....	63
12.2. Очистка фенола .....	64
12.3. Меры безопасности при работе с фенолом .....	64
12.4. Анализ фенола.....	64
13. Трикрезол.....	66
13.1. Строение и свойства трикрезола.....	66
13.2. Очистка трикрезола .....	67
13.3. Меры безопасности при работе с крезолами .....	67
13.4. Определение суммарного содержания крезолов .....	67
14. Резорцин.....	68
14.1. Свойства резорцина .....	68
14.2. Очистка резорцина .....	68
14.3. Техника безопасности при работе с резорцином .....	68
14.4. Анализ резорцина.....	69
15. 4,4'-Диоксифенилпропан .....	69
15.1. Свойства диоксифенилпропана .....	69
15.2. Очистка дифенилолпропана .....	70
15.3. Меры безопасности при работе с дифенилолпропаном .....	70
15.4. Анализ дифенилолпропана.....	70
16. Формальдегид.....	71
16.1. Строение и свойства формальдегида.....	71
16.2. Меры безопасности при работе с формальдегидом .....	75
16.3. Анализ формальдегида .....	75
17. Ацетальдегид .....	83
17.1. Строение и свойства ацетальдегида .....	83
17.2. Меры безопасности при работе с ацетальдегидом .....	84
17.3. Очистка ацетальдегида и паральдегида .....	84
17.4. Анализ ацетальдегида и паральдегида .....	84
18. Фурфурол.....	85
18.1. Строение и свойства фурфуурола.....	85
18.2. Очистка фурфуурола .....	86
18.3. Меры безопасности при работе с фурфуролом .....	86
18.4. Анализ фурфуурола .....	86
19. Бензальдегид и масляный альдегид .....	88
20. Алифатические дикарбоновые кислоты .....	89
21. Моно- и полифункциональные алифатические карбоновые кислоты.....	92
21.1. Муравьиная кислота .....	92
21.2. Уксусная кислота .....	95

21.3. Олеиновая кислота .....	97
21.4. Лимонная кислота .....	98
22. Ароматические дикарбоновые кислоты и их производные .....	100
22.1. Бензолдикарбоновые кислоты .....	100
22.2. Фталевый ангидрид.....	101
22.3. Хлорангидриды бензолдикарбоновых кислот .....	102
22.4. Фосген.....	103
22.5. Диметиловый эфир терефталевой кислоты.....	105
22.6. Очистка бензолдикарбоновых кислот и их производных. Меры безопасности при работе с ними .....	105
22.7. Анализ бензолдикарбоновых кислот и их производных.....	107
23. Непредельные дикарбоновые кислоты .....	109
23.1. Итаконовая кислота .....	111
23.2. Анализ непредельных дикарбоновых кислот .....	111
24. Алифатические дифункциональные спирты.....	112
24.1. Свойства алифатических диолов .....	112
24.2. Очистка алифатических диолов.....	113
24.3. Меры безопасности при работе с алифатическими диолами .....	113
24.4. Анализ алифатических диолов.....	114
25. Полифункциональные алифатические спирты .....	117
25.1. Свойства полифункциональных алифатических спиртов.....	117
25.2. Анализ полифункциональных алифатических спиртов .....	118
26. Амины .....	120
26.1. Дифункциональные первичные алифатические амины .....	120
26.2. Анализ алифатических диаминов .....	122
26.3. Свойства первичных ароматических диаминов.....	123
26.4. Третичные амины.....	125
27. Амиды .....	126
27.1. Свойства мочевины и меламина .....	126
27.2. Анализ амидов.....	128
28. Диизоцианаты.....	130
28.1. Свойства диизоцианатов .....	130
28.2. Меры безопасности при работе с диизоцианатами .....	130
28.3. Количественное определение аминного эквивалента .....	132
29. Этилен .....	133
29.1. Свойства этилена .....	133
29.2. Анализ этилена.....	134
29.3. Меры безопасности при работе с этиленом .....	151
30. Пропилен.....	151
30.1. Свойства пропилена.....	151
30.2. Анализ пропилена .....	153
30.3. Меры безопасности при работе с пропиленом .....	153
31. Изобутилен .....	154
31.1. Строение и свойства изобутилена .....	154
31.2. Идентификация и количественное определение изобутилена .....	156
31.3. Меры безопасности при работе с изобутиленом .....	158
32. Хлористый винил .....	158
32.1. Свойства хлористого винила.....	158
32.2. Получение и очистка хлористого винила.....	161
32.3. Анализ винилхлорида .....	162
32.4. Меры безопасности при работе с винилхлоридом .....	167
33. Инициаторы радикальной полимеризации.....	168

33.1. Перекись бензоила .....	168
33.2. Перекись водорода.....	171
33.3. Гидроперекись изопропилбензола.....	175
33.4. Перекись лаурила .....	178
33.5. Динитрил азобисизомазляной кислоты.....	178
33.6. Перекись третбутила.....	180
33.7. Персульфат аммония .....	181
33.8. Персульфат калия.....	183
34. Катализаторы Циглера–Натта .....	185
34.1. Треххлористый титан .....	185
34.2. Диэтилалюминийхлорид .....	188
34.3. Триэтилалюминий.....	190
35. Катализаторы катионной полимеризации .....	192
35.1. Четыреххлористый титан и четыреххлористое олово.....	192
35.2. Другие катализаторы катионной полимеризации.....	194
36. Поверхностно-активные вещества.....	196
36.1. Эмульгаторы ионогенного типа.....	196
36.2. Неионогенные поверхностно-активные вещества.....	203
37. Защитные коллоиды.....	208
37.1. Желатина .....	209
37.2. Поливиниловый спирт .....	211
37.3. Крахмал.....	215
37.4. Карбоксиметилцеллюлоза .....	218
37.5. Метилцеллюлоза .....	220
37.6. Полиакриловая и полиметакриловая кислоты и их соли .....	228
38. Водород.....	232
38.1. Строение и свойства водорода.....	233
38.2. Получение водорода в промышленности и его очистка .....	235
38.3. Аналитическое определение водорода.....	237
38.4. Меры безопасности при работе с водородом.....	237
39. Азот .....	237
39.1. Свойства азота.....	237
39.2. Источники азота и области применения .....	239
39.3. Определение азота .....	240
39.4. Меры безопасности при работе с азотом .....	241
40. Анализ газов .....	241
40.1. Способы отбора проб газов .....	242
40.2. Химические методы анализа газов .....	246
40.3. Газоанализаторы .....	251
40.4. Разложение органических соединений и анализ выделившихся газов.....	268
Заключение .....	272
Список литературы .....	273

## Предисловие

---

---

Лабораторный практикум предназначен для углубления и закрепления знаний студентов по курсам «Общая химическая технология полимеров», «Химия и физика высокомолекулярных соединений» и «Технология пластических масс».

Лабораторные работы – важнейшее звено учебного процесса, поскольку они способствуют приобретению практических навыков и умений в работе с полимерами и полимерными материалами. Приступая к синтезу полимеров, студент выбирает методы их получения и способы практической реализации этих процессов. Успех синтеза в значительной степени зависит от исходного сырья. Выбирая то или иное сырье для синтеза, можно предопределить строение и свойства образующегося полимера, скорость протекания процесса, возможности управления им.

Вторая часть лабораторного практикума по химии и технологии полимеров содержит характеристику свойств широкого спектра продуктов, используемых при получении полимеров и полимерных материалов, экспрессные и классические методы оценки чистоты этих продуктов, практические рекомендации по их очистке и меры безопасности, необходимые при работе с ними.

Данное пособие поможет студентам, магистрантам и аспирантам при выполнении лабораторных, курсовых и дипломных научно-исследовательских работ. Информация, содержащаяся в лабораторном практикуме, будет востребована также при выполнении выпускных квалификационных работ и дипломных проектов, поможет инженерно-техническим работникам, связанным с получением полимеров и материалов на их основе, а также с их применением и переработкой.

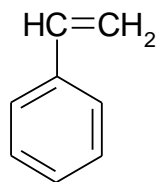


# 1. Стирол

---

---

## 1.1. Свойства стирола



Химическое название этого мономера – фенилэтилен или винилбензол. Стирол – тривиальное название.

Чистый стирол – бесцветная прозрачная жидкость с температурой кипения 145 °С (760 мм рт. ст.).

Плотность стирола  $\rho^{20} = 906$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho^{25} = 901,2$  кг/см<sup>3</sup>, показатель преломления  $n_D^{20} = 1,5469$ ,  $n_D^{25} = 1,5441$ , молекулярный вес – 104,14.

В технике стирол получают синтетическим путем – дегидрированием этилбензола. В небольших количествах стирол может быть выделен из каменноугольного дегтя и продуктов пиролиза нефти.

Мономерный стирол очень хорошо растворим во многих органических растворителях (метаноле, этаноле, ацетоне, эфире, сероуглероде, алифатических, алициклических и ароматических углеводородах, уксусной кислоте, этилацетате, этил- и диэтилбензоле, циклогексаноне). Стирол сам является хорошим растворителем различных органических веществ, полистирола и других полимерных веществ. Растворимость стирола в многоатомных спиртах ограничена. В воде стирол также растворим незначительно: при 20 °С в 100 г воды растворяется 0,0125 г стирола, а при 20 °С – 0,066 %.

Для стирола характерны химические превращения, присущие непредельным органическим веществам, а также ароматическим органическим соединениям. Стирол легко полимеризуется по радикальному, катионному, анионному, ионно-координационному механизму. Возбуждение полимеризации возможно практически всеми известными методами, из которых практическое использование нашли процессы термической (спонтанной) полимеризации стирола, а также процессы, инициированные химическими инициаторами радикального типа.

Легкость полимеризации стирола, в том числе и спонтанной, обуславливает необходимость его стабилизации на период хранения и транспортировки. В качестве стабилизаторов стирола могут быть использованы гидрохинон, *n*-третбутилпирокатехин, сера, фенол, алюминиевый порошок и другие вещества. Чаще всего для стабилизации стирола служит гидрохинон, который ингибирует полимеризацию стирола только в присутствии кислорода воздуха и лишь при температурах до 100 °С.

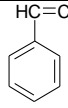
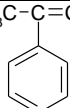
Стирол активен не только в реакциях гомополимеризации, но и хорошо сополимеризуется с метилметакрилатом, акрилонитрилом, изобутиленом, дивинилбензолом, бутадиеном, а потому востребован для получения большинства многотоннажных сополимеров, наряду с гомополимерами стирола.

Стирол, применяемый в производстве полимеров и сополимеров, должен удовлетворять техническим требованиям (ВТУ МХП 1635–50):

внешний вид	– бесцветная прозрачная жидкость без видимых механических примесей;
плотность при 20 °С	– 906...907 кг/м <sup>3</sup> ;
содержание стирола	– не менее 99,8 %;
показатель преломления	– 1,5478...1,5480;
содержание дивинилбензола	– отсутствие;
стабильность:	а) стирол стабилизируется добавлением гидрохинона; б) после нагревания на кипящей водяной бане в течение 10 мин не должно образовываться заметных количеств полимера.

Таблица 1

Важнейшие физические свойства стирола и  $\alpha$ -метилстирола [8]

Свойства	Стирол	$\alpha$ -Метилстирол
Структурная формула	$\text{HC}=\text{CH}_2$ 	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ 
Молекулярный вес – М	104,14	119,14
Температура кипения – $T_{\text{кип}}$ , °С (при 760 мм рт. ст.)	145,2	165,38
Градиент кипения ( $dt/dp$ ), °С/мм рт. ст.	0,049	0,052
Температура замерзания – $T_{\text{зам}}$ , °С (при 760 мм рт. ст.)	–30,628	–
Плотность при 20 °С – $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	906	910,6
Дипольный момент – $D$ , Кл·м	$0,37 \cdot 10^{-30}$	–
Удельная теплоемкость – $c_p$ , кДж/(кг·К)	1,735	2,04
Вязкость – $\mu$ , Па·с, (при 20 °С)	0,078	0,080
Поверхностное натяжение – $\sigma$ , н/м	0,0322 (20 °С)	0,0317 (25 °С)
Теплота испарения – $r$ , кДж/моль (при 20 °С)	44,6	40,4
Термический коэффициент объемного расширения – $\beta$ , 1/°С (при 25 °С)	$9,719 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$
Критическая температура – $T_{\text{кр}}$ , °С	373	386
Критическое давление – $P_{\text{кр}}$ , МПа	3,93	4,84
Коэффициент преломления – $n_D^{20}$	1,54682	1,5386

Зависимость ряда физических свойств стирола от температуры дается эмпирическими уравнениями [8]:

для давления паров  $P$  ( $P$  в мм рт. ст.,  $T$  – в °C):

$$\lg P = 7,2788 - \frac{1649,6}{T + 230};$$

для плотности  $\rho_T$ :

$$\rho_T = 0,9240 - 0,000918 \cdot T;$$

для поверхностного натяжения  $\sigma_T$  (30...90 °C):

$$\sigma_T = 34,16 - 0,10735 \cdot T - 0,0002466 \cdot T^2.$$

Таблица 2  
Зависимость некоторых свойств стирола от температуры [8]

Температура, °C	Плотность, мг/м <sup>3</sup>	Вязкость, Па·с	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	Давление, мм рт. ст.	Теплота испарения, кДж/моль
0	0,9238	9,76	1,634	1,3	44,6
10	0,9150	8,77	1,660	2,6	44,2
20	0,9063	7,81	1,686	4,9	43,8
25	0,9019	7,30	1,700	6,6	43,6
30	0,8975	6,94	1,719	8,8	43,3
40	0,8887	6,21	1,748	15,2	42,9
50	0,8800	5,52	1,781	25,0	42,5
60	0,8712	4,90	1,809	39,8	42,0
70	0,8624	4,38	1,843	61,0	41,6
80	0,8537	3,92	1,884	92,0	41,2
90	0,8449	3,48	1,927	134,0	40,7
100	0,8361	3,12	1,980	192,0	40,2
110	0,8274	2,78	2,042	270,0	39,7
120	0,8186	2,48	2,110	371,0	39,3
130	0,8098	2,21	2,165	500,0	38,7
140	0,8011	1,96	2,240	665,0	38,2
150	0,7925	1,75	2,320	880,0	37,6

Таблица 3  
Основные физические свойства полистирола

Свойства	Численные значения
Плотность, мг/м <sup>3</sup> (при 20 °C)	1,04...1,065 (аморфн.) 1,12 (кристалл.)
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,258 (при 20 °C); 1,84 (при 100 °C)
Термический коэффициент объемного расширения, 1/°C	(1,7...2,1)·10 <sup>-4</sup> при $T < T_d$ (5,1...6,0)·10 <sup>-4</sup> при $T > T_d$
$\Delta H$ сгорания, кДж/моль	-434·10 <sup>3</sup>

Свойства	Численные значения
$\Delta H$ растворения, кДж/моль	-3,59
Коэффициент преломления (в блоке)	1,59...1,60
Коэффициент Пуассона	0,325
Вязкость расплава $\eta$ , Па·с (при 217 °С)	$\lg \eta_T = (3,4 \cdot \lg \bar{M} - K) \cdot 0,1$ , при $M > 38000$ ; $K = 13,4$
$d\rho/dt$ , мг/(м <sup>3</sup> ·К)	$-2,65 \cdot 10^{-4}$ при $T < T_d$ $-6,05 \cdot 10^{-4}$ при $T > T_d$
$dc_p/dt$ , кДж/(кг·К)	$40,4 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , Вт/(м·К)	0,1165 (при 50 °С) 0,1276 (при 100 °С)
$\Delta H$ плавления кристаллов, кДж/моль	8,373
Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	2,49...2,55

## 1.2. Очистка стирола

Перед полимеризацией стирол необходимо очистить, т. к. он может содержать в качестве примесей ингибиторы (стабилизаторы), вводимые в мономер для предохранения его от полимеризации во время хранения. Кроме ингибиторов, примеси обычно состоят из небольших количеств этилбензола, хлоридов, воды, серы, альдегидов, а также полимеров.

Примеси, содержащиеся в мономерном стироле, в значительной степени влияют на качество получаемого из него полимера. Так, например, небольшое количество этилбензола, испаряясь из полистирола, может вызывать его растрескивание или потускнение. Большое количество этилбензола понижает молекулярный вес полистирола. Вода, растворенная в мономере, способна вызвать помутнение полимера и ухудшить его диэлектрические свойства. При действии на стирол кислорода воздуха в результате окисления стирола образуются альдегиды и перекиси. Альдегиды понижают молекулярный вес, ухудшают диэлектрические свойства полистирола. При разложении перекисей при повышенных температурах образуются газообразные вещества, например углекислый газ, что сопровождается присутствием в блочном полистироле пузырьков и пор. Сера понижает молекулярный вес и ухудшает светостойкость полученного полимера. Присутствие небольшого количества полимера, образующегося в стироле при продолжительном хранении, повышает его вязкость, но не мешает дальнейшей полимеризации. Присутствие полистирола в стироле может оказать вредное влияние в том случае, когда мономер применяют для получения сополимеров.

При очистке мономерного стирола следует избегать или свести к минимуму действие на него меди или ее сплавов, следов кислот, воздуха и нагревания (за исключением тех случаев, когда в стироле содержатся ингибиторы).

Мономер обычно очищается перегонкой под вакуумом, т. к. вследствие сравнительно высокой температуры кипения стирола (145 °С) во время разгонки при нормальном давлении происходит его полимеризация. Перегонку ведут в колбе Кляйзена при нагревании на песчаной бане. Для предотвращения полимеризации стирола во время его перегонки в колбу необходимо добавить вещества, препятствующие полимеризации (ингибиторы). Обычно вводят гидрохинон в количестве около 0,2 % от массы перегоняемого мономера, а также серный цвет, алюминиевый порошок, фенол и некоторые другие вещества. Очень эффективным стабилизатором стирола и против полимеризации, и против окисления является *n*-третбутилпирокатехин, введение 0,001 % которого достаточно для стабилизации стирола, предназначенного для длительного хранения.

Перегонка под вакуумом должна проводиться при температуре не выше 100 °С (давление 50...100 мм рт. ст.). Для предотвращения полимеризации во время перегонки в перегонный сосуд следует добавить 0,2...0,3 % гидрохинона, серного цвета или *n*-третбутилпирокатехина.

Дистиллат собирают в чистый сухой сосуд, охлаждаемый льдом или ледяной водой до 5 °С. Для предотвращения окисления стирола во время перегонки, через капилляр перегонной колбы пропускают азот. Для уменьшения толчков при перегонке перед началом нагревания содержимого колбы в нее вводят кусочки необожженной глины или другие кипелки.

Перегоняющийся стирол собирают по фракциям. Первую фракцию, не имеющую постоянной температуры кипения при установленном неменяющемся разрежении или мутную от присутствия влаги, отбрасывают. Вторую фракцию, имеющую постоянную температуру кипения при установленном разрежении (44...46 °С при 40 мм рт. ст. или 60...63 °С при 60 мм рт. ст.), собирают как чистый стирол. Третью фракцию, тоже не имеющую постоянной температуры кипения, часто содержащую возгоняющийся ингибитор, также отбрасывают. Для полимеризации употребляется вторая фракция, после предварительного анализа чистоты полученного стирола.

На рис. 1 изображен прибор для разгонки в вакууме.

Так как процесс перегонки ведут под разрежением, то для контроля остаточного давления в системе между приемником и предохранительной склянкой (на рис. 1 не показана) помещен ртутный манометр. Предохранительная склянка защищает вакуум-насос от попадания в масло насоса органических паров, а в случае использования водоструйного вакуум-насоса предотвращает попадание воды в приемник.

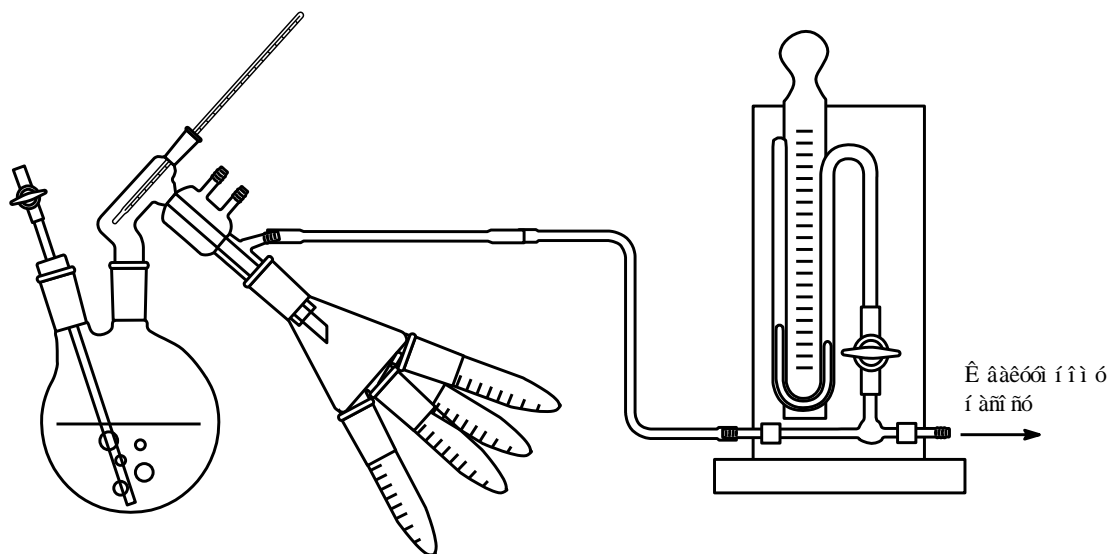


Рис. 1. Прибор для разгонки в вакууме

Если в стироле нет других загрязнителей кроме гидрохинона или *n*-третбутилпирокатехина, то последние можно удалить промывкой щелочью без последующей перегонки. В этом случае стирол несколько раз промывают в делительной воронке 5...10%-м водным раствором щелочи до прекращения окрашивания щелочного раствора. Затем для удаления щелочи мономер промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды. Поглощенная стиролом вода удаляется вымораживанием при температуре до  $-15^{\circ}\text{C}$  или же высушиванием безводным сернокислым или хлористым кальцием либо силикагелем. Другие осушители применять не рекомендуется во избежание введения в стирол нежелательных загрязнений.

Стирол, предназначенный для полимеризации в эмульсии, после промывки водой можно не осушать. Хранить стирол следует в темноте и при низкой температуре для предотвращения полимеризации.

## 1.3. Анализ стирола

### 1.3.1. Качественное определение стирола

Качественное определение стирола можно осуществить путем фракционной перегонки и установления точки кипения или определением показателя преломления.

#### **Определение показателя преломления**

В средах неодинаковой плотности скорость распространения света различна. При прохождении из одной среды в другую луч меняет свое направление, т. е. преломляется.

Угол падения света с углом отражения связан следующим соотношением:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = n_1,$$

где  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  – скорости распространения света в исследуемой среде и воздухе (или пустоте). Показатель преломления обозначается через  $n_D^{20}$ . Верхний индекс обозначает температуру, при которой проводилось определение, а нижний показывает, что определение было произведено в условиях натриевого света (при длине волны натриевой линии спектра, равной 589,3 мкм).

Величину показателя преломления определяют в приборах, называемых рефрактометрами (рис. 2).

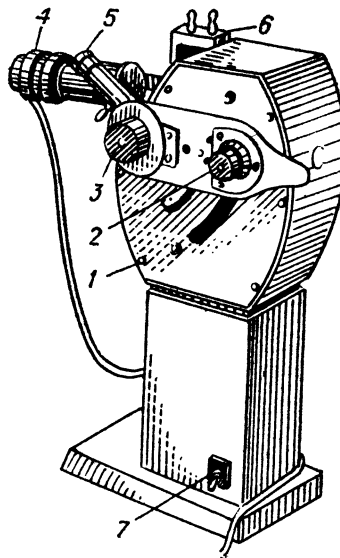


Рис. 2. Общий вид рефрактометра УРЛ:

1 – корпус; 2 – окуляр; 3 – дисперсионный компенсатор; 4 – осветитель;  
5 – термометр; 6 – верхняя призма; 7 – выключатель

Конструктивно рефрактометр УРЛ (рис. 2) состоит из двух основных частей: верхней – корпуса 1 и нижней – основания. К корпусу крепятся камеры: верхняя и нижняя. Нижняя камера, заключающая в себе измерительную призму, жестко закреплена на корпусе; верхняя камера, заключающая в себе осветительную призму б, соединена шарниром с нижней и может поворачиваться относительно нее.

Нижняя и верхняя камеры имеют окна, закрывающиеся пробкой. На штуцере нижней камеры подвижно укреплен осветитель 4, свет от которого может быть направлен в одно из окон камеры. Каждая камера оборудована двумя штуцерами для подвода и вывода термостатирующей жидкости (воды). При помощи резиновых трубок штуцеры соединяются с каналами, расположенными внутри камер.

Для контроля температуры измеряемого вещества служит термометр 5, укрепленный на штуцере нижней камеры с помощью накидной гайки. Со стороны передней крышки корпуса видна шкала рефрактометра.

На оси прибора укреплены окуляр 2 для наблюдения границы светотени и рукоятка для совмещения ее с перекрестием сетки; лимб дисперсии 3 для устранения окрашенности наблюдаемой в окуляр границы светотени; механизм наведения (находится внутри корпуса), который вместе с рукояткой может поворачиваться вдоль шкалы.

На нижнюю призму наносят несколько капель испытуемой жидкости, опускают верхнюю призму и устанавливают окуляр прибора на резкость (вдвигая и выдвигая его) соответственно глазу наблюдателя. Предварительно перед работой надо протереть обе призмы фланелевой тряпочкой, смоченной спиртом, а затем эфиром. Призмы должны быть совершенно чистыми. Протирать призмы чем-либо жестким не следует, т. к. стекло призм легко может быть поцарапано. Не следует также призмы трогать руками, чтобы не оставить на стекле жирных пятен.

Через окуляр прибора видна шкала показателя преломлений в интервале значений от 1,200 до 1,700. Ручку прибора, на которой прикреплен окуляр, можно поднимать и опускать вдоль шкалы. Окуляр направляют так, чтобы видимая граница раздела между темной и светлой частью поля зрения совпала с тремя черточками, нанесенными по диаметру окуляра.

Отсчет на шкале прибора нельзя производить, если пограничная линия размыта и окрашена в различные цвета радуги. Вращением винта-компенсатора на ручке прибора добиваются ясной, резко очерченной и бесцветной границы раздела между светлой и темной частями поля зрения.



Перед работой проверяют нулевую точку прибора по показателю преломления дистиллированной воды, величина которой равна 1,3330 (при 20 °С). Если нулевая точка прибора сбита, то при помощи соответствующего ключа подвинчивают регулировочный винт до требуемого показания шкалы через люк, расположенный в верхней части прибора. Кроме воды, для проверки правильности показания прибора могут быть использованы и другие жидкости, имеющие точно определенные показатели преломления. Например, четыреххлористый углерод имеет значение  $n_D^{20} = 1,4607$ , хлороформ – 1,4490, а бензол – 1,5011.

Рефрактометрия может быть использована также для определения концентрации ряда веществ в растворах, для которых известно изменение величины показателя преломления на каждый процент растворенного вещества. Так, пользуясь данными табл. 4, определяют глубину превращения стирола в полистирол в данный момент времени.

Таблица 4

Зависимость  $n_D$  от степени превращения стирола в полистирол

Степень превращения стирола, %	Показатель преломления	Степень превращения стирола, %	Показатель преломления	Степень превращения стирола, %	Показатель преломления
0	1,5420	15	1,5495	29	1,5540
2	1,5429	16	1,5500	30	1,5543
3	1,5435	17	1,5504	31	1,5548
4	1,5441	18	1,5508	32	1,5552
5	1,5446	19	1,5511	33	1,5556
6	1,5451	20	1,5515	34	1,5563
7	1,5455	21	1,5518	35	1,5568
8	1,5461	22	1,5520	36	1,5574
9	1,5465	23	1,5523	37	1,5577
10	1,5468	24	1,5525	38	1,5581
11	1,5475	25	1,5528	39	1,5584
12	1,5482	26	1,5531	40	1,5589
13	1,5488	27	1,5534		
14	1,5492	28	1,5537		

### 1.3.2. Идентификация стирола

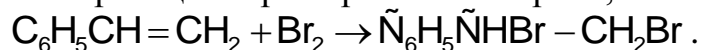
Идентификацию стирола можно проводить также окислением его до *n*-нитробензойной кислоты и восстановлением последней до *n*-аминобензойной кислоты. В результате диазотирования *n*-аминобензойной кислоты с β-нафтолом получают краситель ярко-красного цвета.

В круглодонную колбу с обратным шариковым холодильником помещают 0,1...0,2 г стирола, приливают 5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают при кипении в течение 1 ч. К раствору приливают 20 мл воды, переносят его в воронку и экстрагируют трижды по 10 мл серным эфиром. Экстракты соединяют, два-три раза промывают водой, промывные воды отбрасывают. Эфирные вытяжки три раза обрабатывают 5%-м раствором NaOH по 5 мл. Эфирные слои отбрасывают, щелочные экстракты и промывную воду соединяют, нейтрализуют концентрированной HCl. Раствор нагревают на водяной бане и вносят 1 г гранулированного цинка для восстановления нитробензойной кислоты. После растворения цинка жидкость нейтрализуют 20%-м раствором NaOH, прибавляют избыток его для растворения гидроокиси цинка и экстрагируют эфиром. Эфирный слой отбрасывают. Щелочной раствор подкисляют концентрированной HCl, охлаждают до комнатной температуры и приливают 1 мл 0,5 н раствора NaNO<sub>2</sub>. Полученную смесь вливают в избыток насыщенного раствора β-нафтола в 5%-м растворе NaOH. Появление ярко-красного окрашивания, усиливающегося от прибавления 20%-го раствора NaOH, указывает на присутствие стирола.

### 1.3.3. Количественное определение стирола

#### ***Количественное определение содержания стирола реактивом Кауфмана***

Метод основан на определении количества брома, израсходованного на реакцию бромирования стирола, согласно уравнению:



#### ***Приготовление реактива Кауфмана***

Для приготовления реактива Кауфмана берут 13...14 вес. ч. бромистого калия, предварительно высушенного при 130 °С, и растворяют в 100 вес. ч. перегнанного метилового спирта. Раствор фильтруют, затем к нему прибавляют 5,1 мл брома на 1 л раствора и оставляют стоять на 12...15 дней, после чего устанавливают его титр.

#### ***Определение титра приготовленного раствора***

К 20 мл бромного раствора прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты и 20 мл 10%-го йодистого калия. Смесь разбавляют равным количеством воды и оттитровывают выделившийся йод 0,1 н гипосульфитом. После того как титр реактива

Кауфмана практически перестанет изменяться, его используют для анализа.

#### **Ход определения**

В две конические колбы с пришлифованными пробками емкостью по 250 мл отвешивают на аналитических весах по 0,2 г стирола, приливают из бюретки по 30...35 мл реактива Кауфмана, взбалтывают и оставляют на 5...10 мин. После этого в каждую колбу из мерного цилиндра прибавляют по 10...15 мл 10%-го раствора йодистого калия, разбавляют равным количеством воды, перемешивают и через 10...15 мин оттитровывают выделившийся йод 0,1 н раствором гипосульфита натрия, прибавив в качестве индикатора несколько капель раствора крахмала. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески стирола).

Содержание стирола в процентах ( $x$ ) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0052 \cdot 100}{g}, \quad (1)$$

где  $a$  – количество 0,1 н гипосульфита натрия, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;  $b$  – количество 0,1 н гипосульфита натрия, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,1 н гипосульфита натрия;  $g$  – навеска стирола, г; 0,0052 – количество стирола, соответствующее 1 мл точно 0,1 н гипосульфита натрия, г.

#### **Определение содержания стирола бромид-броматным методом**

*Реактивы.* Бромид-броматный раствор, содержащий 5,939 г  $KBr$  и 1,66 г  $KBrO_3$  в 1 л воды; концентрированная соляная кислота (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); 10%-й йодистый калий; 0,1 н гипосульфит натрия; индикатор – раствор крахмала.

#### **Ход определения**

В две конические колбы с притертыми пробками емкостью по 250 мл отвешивают на аналитических весах по 0,1 г стирола. Растворяют каждую навеску в 5 мл этилового спирта – ректификата и приливают пипеткой по 50 мл бромид-броматного раствора. Затем в каждую колбу добавляют мерным цилиндром по 10 мл концентрированной соляной кислоты и, быстро закрыв колбу пробкой, перемешивают и оставляют в темном месте на 30 мин. По истечении указанного времени в содержимое каждой колбы быстро вливают из мерного цилиндра по 10...15 мл 10%-го водного раствора йодистого калия и титруют выделившийся йод 0,1 н гипосульфитом натрия,

добавив в качестве индикатора несколько капель раствора крахмала. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески стирола).

Количество стирола определяют по формуле (1).

#### **1.4. Меры безопасности при работе со стиролом**

Стирол – горючий углеводород, поэтому при работе с ним и при его хранении должны соблюдаться меры предосторожности от пожара. Взрывоопасные концентрации паров стирола в смеси с воздухом при атмосферном давлении и температурах 29,3...65,3 °С находятся в пределах от 1,1 до 6,1 % об. При работе со стиролом следует избегать открытого огня, трения и статического электричества.

Пары стирола умеренно токсичны при вдыхании. Отличимый сладковатый запах мономера и неприятный резкий запах обусловленный присутствием альдегидов, легко распознается задолго до достижения токсичных концентраций паров мономера. Раздражение слизистых оболочек глаз и носа также ощущается уже при концентрациях 6,0...6,3 мг/л. Опасными считаются концентрации паров стирола в воздухе 10...12 мг/л, действующие в течение 8 ч, или концентрации 46 мг/л, действующие на организм 30...60 мин. Такие концентрации вызывают смерть у животных, вследствие первичного действия на центральную нервную систему или пневмонии, происходящей от раздражения легких. Концентрация паров стирола 2 мг/л является максимально допустимой при действии на человека в течение 8 ч. Такая концентрация может быть определена по неприятному запаху.

Соприкосновения кожи с жидким стиролом следует избегать, т. к. повторное или продолжительное действие его вызывает раздражение.

Прием стирола внутрь опасен. Если он случайно попадет через рот, то немедленно необходимо принять рвотное, которое не должно содержать спирта, и вызвать врача.

При хранении стирола следует принять меры, предотвращающие самопроизвольную полимеризацию, для чего в мономер добавляют какой-либо ингибитор. Образование полимера во время хранения нежелательно не только потому, что это может отрицательно сказаться на последующей работе, но и вследствие выделения тепла во время полимеризации. Выделение тепла в закрытом сосуде может создать опасность взрыва из-за повышения давления паров мономера.

#### **1.5. Дивинилбензол**

Молекулярная масса дивинилбензола (диэтиленбензола,  $C_6H_4(CH=CH_2)_2$ ), равна 130,18.

Известны три изомера дивинилбензола, свойства которых представлены в табл. 5.

Дивинилбензол вступает в большинство реакций, характерных для олефинов. Характерной особенностью дивинилбензола является его склонность к полимеризации. 1,4-дивинилбензол полностью полимеризуется в течение нескольких дней при комнатной температуре, 1,2-дивинилбензол полимеризуется в тех же условиях в течение нескольких недель. При нагревании или под действием света, а также под влиянием инициатора полимеризация ускоряется. Замедляется полимеризация дифениламином, дитретичным бутил- или амилгидрохиноном; гидрохинон и пирокатехин действует на дивинилбензол гораздо слабее.

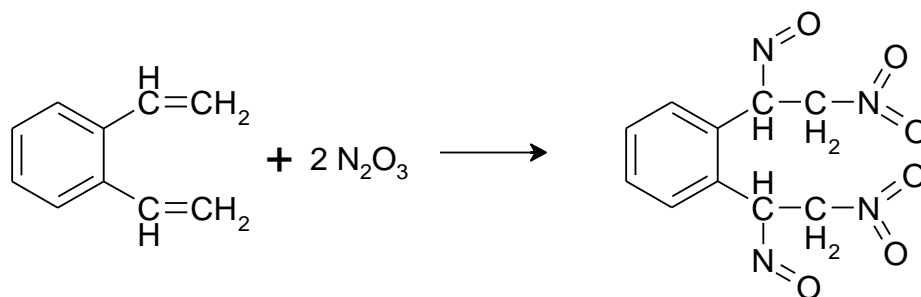
Таблица 5

Свойства изомеров дивинилбензола

Изомер	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\rho_4^t, \text{кг/м}^3$	$n_D^t$
<i>o</i> -дивинилбензол (1,2-дивинилбензол)	–	7,5 (11 мм рт. ст.)	934 (21 °С)	1,5760 (21 °С)
<i>m</i> -дивинилбензол (1,3-дивинилбензол)	–52,25	210,55 (760 мм рт. ст.) При этой температуре полимеризуется	929,4 (20 °С)	1,5746 (22 °С)
<i>n</i> -дивинилбензол (1,4-дивинилбензол)	31	≈180 (760 мм рт. ст.); 85...86 (16 мм рт. ст.); 52 (3 мм.рт. ст.)	913 (40 °С)	1,5280 (40 °С)

Полимеры дивинилбензола – прозрачные стеклообразные материалы, нерастворимые в органических растворителях. Это объясняется их сшитой структурой, обусловленной наличием двух винильных групп в структуре дивинилбензола. Именно поэтому дивинилбензол чаще всего применяют в качестве сомономера в производстве сополимеров со стиролом, акриловой и метакриловой кислотами, метилметакрилатом и метилакрилатом, с другими винильными мономерами. Сополимеры со стиролом обладают пониженной хрупкостью в сравнении с полистиролом, повышенной твердостью и термостойкостью. Нерастворимые сополимеры дивинилбензола с шарообразной формой гранул производят в промышленности для получения широкого ассортимента полимерных материалов с ионообменными свойствами.

Для количественного определения дивинилбензола используется реакция его с азотистой кислотой, в результате которой количественно образуется псевдонитрозит:

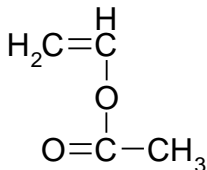


В промышленности дивинилбензол получают дегидрированием диэтилбензола. Технический дивинилбензол – как правило, 25...45%-е растворы смеси изомеров дивинилбензола в этилстироле.

## 2. Винацетат

---

### 2.1. Свойства винацетата


 Чистый винацетат представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с эфирным запахом. Температура кипения винацетата 73 °С при 760 мм рт. ст. и 20 °С при 90 мм рт. ст.; под давлением 30 мм рт. ст. винацетат кипит при 0 °С; плотность  $\rho_4^0 = 956,8 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_4^{20} = 934,2 \text{ кг/м}^3$ ; показатель преломления  $n_D^{20} = 1,3958$ ; молекулярный вес равен 86,5.

В промышленности винацетат получают из ацетилена и уксусной кислоты жидкофазным или парофазным способами.

Винацетат легко растворим в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле, ксилоле), а также во многих других растворителях (например, в спирте, этилацетате). В воде при 20 °С растворяется 2,5 % винацетата, растворимость воды в винацетате при 20 °С составляет 0,1 %. Винацетат устойчив при нагревании до 400 °С.

Ингибитором, обычно применяемым для стабилизации мономера, служит резинат меди (соль абиетиновой кислоты), сообщающий винацетату синевато-зеленоватую окраску. Исчезновение окраски после продолжительного хранения показывает, что медь высадилась из раствора и ее стабилизирующее действие прекратилось. Добавление 0,05...0,2 % резината меди вполне достаточно для стабилизации мономера, предназначенного для хранения и перевозок. В качестве ингибитора иногда применяют и дифениламин. Перед солями меди он имеет преимущество в том отношении, что замедляет появление нежелательной кислотности даже при продолжительном хранении винацетата в стальных резервуарах. Введение дифениламина в

количествах 0,01...0,1 % уже в значительной степени замедляет полимеризацию. При перевозках мономерный винилацетат рекомендуется стабилизировать 0,01...0,02 % дифениламина с добавлением 0,01 % резината или ацетата меди для большей гарантии. Стабилизированный таким образом мономер может храниться более 2 лет, не полимеризуясь и заметно не изменяя своих качеств. В качестве ингибиторов можно применять также серу и гидрохинон. Резинат меди и сера – нелетучие ингибиторы, поэтому имеют преимущества (особенно если мономер очищается перегонкой) перед летучим гидрохиноном. Нестабилизированный мономерный винилацетат нельзя хранить более 24 ч. Хранение такого мономера дольше указанного времени, особенно в больших количествах и в плотно закрытых сосудах опасно, т. к. может привести к взрыву.

Винилацетат применяется для гомополимеризации, а также сополимеризации с другими веществами, главным образом с винилхлоридом.

Мономерный винилацетат, применяемый в промышленности пластических масс, должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

внешний вид	– прозрачная бесцветная жидкость, не содержащая взвешенных частиц
содержание уксусной кислоты перегоняется в пределах 71,8...73 °С (при давлении 760 мм рт. ст.)	– не более 0,02 %
содержание альдегидов	– не менее 97 %
	– не допускается

## **2.2. Очистка винилацетата**

Перегонка является наиболее удобным методом отделения винилацетата от загрязнений и остатков веществ, применявшихся при его синтезе, а также от большинства ингибиторов. Обычно перегонка ведется при атмосферном давлении, поскольку винилацетат при температуре кипения (73 °С) полимеризуется с небольшой скоростью. С целью разложения некоторых примесей рекомендуется, чтобы источник тепла имел температуру около 110 °С. Перегонку можно вести также под вакуумом или с водяным паром. Если винилацетат был стабилизирован только резинатом меди, то последний можно удалить промывкой 10%-м раствором уксуснокислого натрия или соды. В этом случае винилацетат подвергают последующей промывке водой и сушке безводным сульфатом натрия, не перегоняя его перед полимеризацией.

Перегонку винилацетата проводят нагреванием его в термостойкой круглодонной колбе со шлифом. С помощью шлифа колба соединяется с прямым холодильником. Аллонж соединяет холодильник с приемником. Не допускается нагревание на открытой плитке или открытом пламени горелки.

Для предотвращения полимеризации винилацетата во время перегонки в колбу необходимо добавить 0,2 % гидрохинона от веса перегоняемого мономера. Для работы отбирают фракцию, кипящую в пределах 71...73 °С. Фракции, кипящие ниже 71 °С, а также выше 73 °С, отбрасывают. Очищенный винилацетат употребляют для полимеризации, при необходимости – проверяют его чистоту.

## **2.3. Анализ винилацетата**

### **2.3.1. Качественное определение ацетальдегида**

#### ***Приготовление спиртового раствора солянокислого гидроксиламина***

В 1 л 95%-го этилового спирта растворяют 5 г солянокислого гидроксиламина, затем прибавляют 5 мл 0,02%-го раствора метилоранжа. Цвет реакции доводят до оранжевого, добавляя по каплям раствор соляной кислоты. Реактив может храниться длительное время.

#### ***Ход определения***

В пробирку помещают 5 мл реактива и прибавляют к нему 1 мл испытуемого винилацетата. Пробирку взбалтывают и через 1 мин сравнивают с цветом реактива до прибавления пробы. При отсутствии ацетальдегида изменение цвета не происходит. При содержании в пробе уже 0,05 % альдегида наступает покраснение жидкости.

### **2.3.2. Определение содержания винилацетата**

#### ***Реактивы***

Реактив Кауфмана, 10%-й раствор йодистого калия и 0,1 н гипосульфит натрия, а также метанол, как и для количественного определения стирола.

#### ***Ход определения***

В две конические колбы с пришлифованными пробками емкостью по 250 мл отвешивают на аналитических весах по 0,2 г винилацетата и вливают в них по 20 мл нейтрального метилового спирта. Колбы закрывают пробками и взбалтывают до полного растворения исследуемого продукта. Затем в каждую колбу приливают из бюретки



по 30 мл реактива Кауфмана и оставляют их на 10 мин, после чего вводят по 10 мл 10%-го раствора йодистого калия и по 20 мл дистиллированной воды. Спустя 5 мин выделившийся йод оттитровывают 0,1 н гипосульфитом натрия в присутствии крахмала. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески). Содержание винилацетата в процентах ( $x_1$ ) вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0043 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,1 н гипосульфита натрия, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;  $b$  – количество 0,1 н гипосульфита натрия, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,1 н гипосульфита натрия;  $g$  – навеска винилацетата, г; 0,0043 – количество винилацетата, соответствующее 1 мл точно 0,1 н гипосульфита натрия, г.

### 2.3.3. Определение содержания уксусной кислоты

В коническую колбу с притертой пробкой наливают 50 мл нейтрального этилового спирта, затем вводят навеску винилацетата в количестве 9...10 г, взбалтывают и быстро титруют 0,1 н едким натром в присутствии фенолфталеина.

Содержание уксусной кислоты в процентах ( $x_2$ ) вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{a \cdot k \cdot 0,006 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,1 н едкого натра, израсходованное на титрование, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,1 н едкого натра;  $g$  – навеска винилацетата, г; 0,006 – количество уксусной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н едкого натра, г.

## 2.4. Меры безопасности при работе с винилацетатом

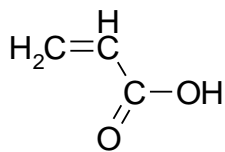
Винилацетат представляет собой легковоспламеняющуюся жидкость с температурой вспышки (в открытом сосуде) 5 °С. Исходя из этого при работе с ним следует соблюдать необходимые меры противопожарной безопасности. Все работы с винилацетатом проводят вдали от источников открытого огня. Нагревание винилацетата с целью перегонки следует вести на предварительно нагретой водяной бане. Недопустимо хранение винилацетата в плотно закрытых сосудах без стабилизатора, т. к. при начавшейся полимеризации сильный разогрев массы может привести к взрыву.

### 3. Акриловая и метакриловая кислоты

---

---

#### 3.1. Свойства акриловой кислоты



Акриловая кислота – бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, напоминающим уксусную кислоту. Температура кипения ее 141 °С при 760 мм рт. ст., 71 °С при 50 мм рт. ст. и 52...53 °С при 22 мм рт. ст.; температура плавления 12,3...13,0 °С;  $\rho_4^{16} = 1062 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_4^{20} = 1051 \text{ кг/м}^3$ ; показатель преломления  $n_D^{20} = 1,4224$ ; молекулярный вес равен 72,06.

Акриловая кислота хорошо растворяется в спирте, эфире и смешивается с водой во всех соотношениях. Применяется для получения растворимых в воде полимеров, а также сополимеров с другими мономерами.

#### 3.2. Очистка акриловой кислоты

Акриловая кислота очищается перегонкой под вакуумом в колбе Кляйзена в присутствии 5 % гидрохинона в качестве стабилизатора от веса перегоняемого продукта (см. рис. 1).

Температура кипения чистой акриловой кислоты зависит от давления:

$P$ , мм рт. ст.	760	753	249	50	30	15	14	12	7,7
$T_{\text{кип}}$ , °С	141	140	100	71	70	48,5	42	39,5...40,2	20

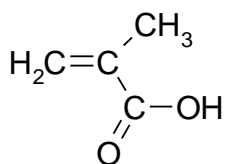
#### 3.3. Анализ акриловой кислоты

В две конические колбы с притертыми пробками емкостью 200...250 мл отвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г приблизительно по 1 г акриловой кислоты, быстро приливают в них по 15 мл нейтрализованного этилового спирта и после растворения навесок, добавив в качестве индикатора несколько капель фенолфталеина, содержимое колб титруют 0,5 н едким кали до образования слабо-розового окрашивания. Содержание акриловой кислоты в процентах ( $x$ ) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot k \cdot 0,036 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,5 н щелочи, израсходованное на титрование, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,5 н щелочи;  $g$  – навеска акриловой кислоты, г; 0,036 – количество акриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 н щелочи, г.

### 3.4. Свойства метакриловой кислоты



Метакриловая кислота – бесцветная прозрачная жидкость с острым запахом, напоминающим уксусную кислоту. Температура кипения 161 °С при 760 мм рт. ст., 72 °С при 14 мм рт. ст. и 60...63 °С при 12 мм рт. ст.; температура плавления 15 °С;  $\rho_4^{20} = 1015 \text{ кг/м}^3$ ; показатель преломления  $n_D^{20} = 1,4314$ ; молекулярный вес равен 86,09.

Метакриловая кислота хорошо растворяется в воде, со спиртом и эфиром смешивается во всех соотношениях. Применяется для получения растворимых в воде полимеров, а также сополимеров с другими мономерами.

### 3.5. Очистка метакриловой кислоты

Метакриловую кислоту очищают перегонкой в колбе Кляйзена, снабженную дефлегматором и прямым холодильником (см. рис. 1). Перед разгонкой в колбу вводят медную стружку из расчета 0,5 г на 100 г метакриловой кислоты. Продукт разгоняют на три фракции. Первая фракция, кипящая до 108 °С при нормальном давлении, отбрасывается. Вторая фракция отгоняется при остаточном давлении не более 200 мм рт. ст. и третья фракция отбирается при остаточном давлении не более 12 мм рт. ст. и температуре 60...63 °С. Третья фракция представляет собой метакриловую кислоту 98...100%-й концентрации, ее используют как чистый продукт для полимеризации.

При повторной перегонке второй фракции выделяют еще некоторое количество чистого продукта.

### 3.6. Анализ метакриловой кислоты

Анализ метакриловой кислоты проводят по методике, описанной выше для акриловой кислоты.

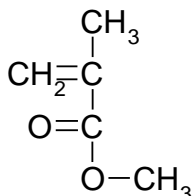
Содержание метакриловой кислоты в процентах ( $x$ ) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot k \cdot 0,043 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,5  $n$  едкого кали, израсходованное на титрование, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,5  $n$  едкого кали;  $g$  – навеска метакриловой кислоты, г; 0,043 – количество метакриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5  $n$  едкого кали, г.

## 4. Эфиры акриловой и метакриловой кислот

### 4.1. Свойства метилового эфира и метакриловой кислоты



Метилловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат – ММА) – бесцветная жидкость с эфирным запахом. Температура кипения ММА 100,3 °С при 760 мм рт. ст.; показатель преломления  $n_D^{20} = 1,414$ , плотность  $\rho_4^{20} = 936 \text{ кг/м}^3$ ; молекулярный вес равен 100,11.

Метилметакрилат легко смешивается с серным эфиром и спиртом и хорошо растворяется во всех обычных органических растворителях. Растворимость его в воде при комнатной температуре составляет 1,5 %.

Метилметакрилат стабилизируется гидрохиноном, пирогаллолом, фенолом, резинатом меди и другими веществами. При хранении и перевозках мономер обычно стабилизируют гидрохиноном.

Применяется ММА как для гомополимеризации, так и для сополимеризации с другими веществами, например со стиролом, хлорстиролами, со сложными диаллиловыми эфирами, с винилхлоридом, бутадиеном и др. Большое применение ММА нашел в производстве органического стекла.

Продажный метилловый эфир метакриловой кислоты, применяемый в промышленности пластмасс, должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

содержание метилового эфира метакриловой кислоты	– не менее 99,7 %;
содержание метакриловой кислоты	– не более 0,2 %;
содержание головной фракции	– не более 3,5 %;
активность	– 2...3,5 ч.

### 4.2. Очистка метилметакрилата

Применяемый для полимеризации ММА необходимо очистить, т. к. он может содержать в качестве примесей ингибиторы (стабилизаторы), вводимые в мономер для предотвращения полимеризации во время хранения и перевозки. В качестве ингибитора обычно применяется гидрохинон, но могут быть использованы и другие вещества, например фенол, пирогаллол, алюминиевый порошок, резинат меди и др.

Метилметакрилат обычно очищается перегонкой при нормальном давлении, которая ведется в колбе Кляйзена (рис. 3) с дефлегматором или в колбе Вюрца. Для предотвращения полимеризации ММА во

время перегонки в колбу до нагревания ее содержимого вводят гидрохинон около 0,2 % от веса перегоняемого мономера.

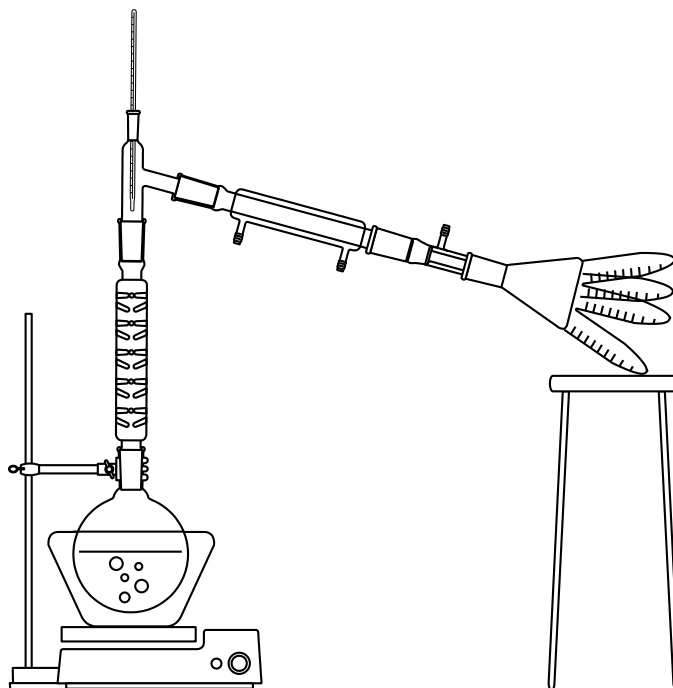


Рис. 3. Установка для очистки метилметакрилата

Перегоняющийся ММА собирают по фракциям. Первую фракцию, кипящую до  $98\text{ }^{\circ}\text{C}$  или мутную от присутствия влаги, собирают отдельно. Вторую фракцию, кипящую в интервале температур  $98\text{...}100,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , собирают в чистый сухой приемник. Третья фракция, кипящая при температуре выше  $100,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , часто содержит возгоняющийся стабилизатор.

Первую и третью фракции отбрасывают, а вторую фракцию, являющуюся чистым продуктом, анализируют и употребляют для полимеризации.

### **4.3. Анализ метилметакрилата**

#### **4.3.1. Определение содержания свободной метакриловой кислоты в метилметакрилате**

В две конические колбы с пришлифованными пробками емкостью по  $100\text{...}150\text{ мл}$  вводят по  $10\text{ мл}$  нейтрализованного этилового спирта и взвешивают их на аналитических весах с точностью до  $0,01\text{ г}$ .

Затем туда же отвешивают по  $10\text{ г}$  метилового эфира метакриловой кислоты и содержимое колб титруют  $0,1\text{ н}$  едким кали в присутствии фенолфталеина до исчезающего в первый момент

розового окрашивания. Во время титрования сильно взбалтывать колбы не рекомендуется.

Содержание метакриловой кислоты  $x$  (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot k \cdot 0,086 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,1 н едкого кали, израсходованное на титрование, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,1 н едкого кали;  $g$  – навеска метакриловой кислоты, г; 0,086 – количество метакриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н едкого кали, г.

#### 4.3.2. Определение содержания метилового эфира метакриловой кислоты

*Реактивы.* Этиловый спирт (нейтрализованный), 0,1 н едкое кали, фенолфталеин, 0,5 н спиртовой раствор едкого кали, 0,5 н соляная кислота.

##### *Ход определения*

В две конические колбы емкостью по 250 мл, снабженные пришлифованными обратными холодильниками, отвешивают на аналитических весах по 1 г эфира, добавляют в них по 10...15 мл нейтрализованного этилового спирта и нейтрализуют содержащуюся в эфире метакриловую кислоту 0,1 н едким кали в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающего слабо-розового окрашивания. Затем в каждую колбу из бюретки приливают по 40 мл 0,5 н спиртового раствора едкого кали, присоединяют колбы к обратным холодильникам и нагревают на кипящей водяной бане в течение 3 ч. Верхний конец холодильников закрывают трубками, наполненными натронной известью. Одновременно ставят контрольный опыт. По окончании нагревания колбы охлаждают и содержимое их оттитровывают 0,5 н соляной кислотой.

Количество метилового эфира метакриловой кислоты в процентах ( $x$ ) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,05 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,5 н соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;  $b$  – количество 0,5 н соляной кислоты, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,5 н соляной кислоты;  $g$  – навеска эфира, г;

0,05 – количество метилового эфира метакриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 *n* едкого кали, г.

### 4.3.3. Определение степени чистоты метилметакрилата

Степень чистоты метилового эфира метакриловой кислоты определяют по количеству брома, присоединившегося к мономеру в результате бромирования.

#### *Реактивы*

Уксусная кислота 50%-й концентрации; 0,1 *n* бромид-броматная смесь; соляная кислота (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); йодистый калий 10%-й концентрации, 0,1 *n* гипосульфит натрия; 2%-й раствор крахмала (индикатор).

#### *Ход определения*

В бюкс на аналитических весах отвешивают около 2 г вещества, растворяют навеску в небольшом количестве 50%-й уксусной кислоты и через воронку переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Бюкс и воронку несколько раз обмывают кислотой и промывную жидкость сливают в колбу. Добавлением кислоты доводят уровень до метки и, закрыв мерную колбу притертой пробкой, смесь тщательно перемешивают.

В две чистые сухие конические колбы с пришлифованными пробками емкостью по 500 мл вводят пипеткой по 50 мл бромид-броматного раствора и по 10 мл приготовленного раствора ММА в уксусной кислоте. Затем туда же мерным цилиндром быстро прибавляют по 10 мл концентрированной соляной кислоты, закрывают колбы пробками и оставляют на 20 мин на рассеянном дневном свете. После этого быстро (в один прием) мерным цилиндром прибавляют по 10 мл 10%-го раствора йодистого калия, колбы встряхивают, и выделившийся йод оттитровывают 0,1 *n* гипосульфитом натрия, добавив в качестве индикатора несколько капель крахмала. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески).

Количество присоединившегося брома, или бромное число, *x* (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,00799 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot g},$$

где *a* – количество 0,1 *n* гипосульфита натрия, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; *b* – количество 0,1 *n* гипосульфита натрия, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; *k* – коэффициент нормальности 0,1 *n* гипосульфита натрия; *g* – навеска

вещества, г; 0,00799 – количество брома, соответствующее 1 мл точно 0,1 н гипосульфита натрия, г.

Степень чистоты ММА  $x_1$  (в %) вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{x \cdot 100}{159,8},$$

где  $x_1$  – найденное бромное число; 159,8 – теоретическое бромное число метилметакрилата.

#### 4.3.4. Определение содержания стабилизатора (гидрохинона)

##### *Реактивы*

0,5 н раствор йода, 5%-й раствор крахмала, 0,1 н раствор гипосульфита натрия.

##### *Ход определения*

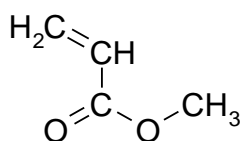
Метод определения основан на взаимодействии гидрохинона с йодом, взятым в избытке, и на последующем определении количества не вступившего в реакцию йода титрованием гипосульфитом натрия. При анализе ММА, содержащего не более 0,005 % гидрохинона, в коническую колбу с притертой пробкой отвешивают 100 г испытуемого вещества, прибавляют туда 100 мл дистиллированной воды, точно 5 мл 0,5 н раствор йода и около 5 мл 5%-го раствора крахмала. Колбу энергично встряхивают в течение 1 мин и содержимое ее титруют 0,1 н раствором гипосульфитом натрия. Параллельно ставят контрольный опыт с образцом ММА, не содержащим гидрохинона.

Количество гидрохинона в процентах ( $x$ ) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0055 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,1 н гипосульфита натрия, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;  $b$  – количество 0,1 н гипосульфита натрия, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,1 н гипосульфита натрия;  $g$  – навеска образца ММА, г; 0,0055 – количество гидрохинона, соответствующее 1 мл точно 0,1 н гипосульфита натрия, г.

#### 4.4. Свойства метилового эфира акриловой кислоты



Метилловый эфир акриловой кислоты (метилакрилат) представляет собой прозрачную жидкость с резким запахом. Температура кипения его



80,3 °С при 760 мм рт. ст., 50 °С при 270 мм рт. ст. и 20 °С при 72 мм рт. ст.; показатель преломления  $n_D^{20} = 1,404$  и  $n_D^{25} = 1,401$ , плотность  $\rho_4^0 = 973,5 \text{ кг/м}^3$  и  $\rho_4^{28} = 955,8 \text{ кг/м}^3$ ; молекулярный вес 86,09.

Метилакрилат легко растворяется в органических растворителях; растворимость его в воде составляет 5,2 % вес.

Метилакрилат может быть стабилизирован гидрохиноном, серой, металлической медью, *n*-третбутилпирокатехином, пикриновой кислотой и некоторыми другими веществами. Пикриновая кислота обладает хорошим ингибирующим эффектом и при отсутствии кислорода, в то время как гидрохинон ингибирует мономеры только в его присутствии.

Применяется метилакрилат для гомополимеризации (с целью получения клеящих средств), а также для сополимеризации с винил- и винилиденхлоридом, бутадиеном, изобутиленом. Теплота полимеризации метилакрилата при 25 °С равна  $20,8 \pm 0,98$  ккал/моль.

Технически пригодный метилакрилат имеет температуру кипения 79...82 °С и кислотность, в пересчете на акриловую кислоту, 0,02 %.

#### **4.5. Очистка метилакрилата**

Метилакрилат можно очистить от гидрохинона либо промывкой раствором щелочи, с последующей отмывкой водой и сушкой сульфатом натрия, либо перегонкой под вакуумом. Методика очистки метилакрилата от гидрохинона аналогична методике очистки стирола.

Перегнанный и освобожденный от ингибитора мономер хранят при температуре не выше 5 °С.

#### **4.6. Анализ метилакрилата**

##### **4.6.1. Количественное определение содержания эфира**

Количественное определение метилового эфира акриловой кислоты в исследуемом продукте проводят аналогично определению содержания метилового эфира метакриловой кислоты путем омыления навески вещества спиртовым раствором едкого кали. Методика определения содержания метилметакрилата приведена на с. 29.

Количество метилового эфира акриловой кислоты в процентах ( $x$ ) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,043 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,5 *n* соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;  $b$  – количество 0,5 *n* соляной

кислоты, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,5  $n$  соляной кислоты;  $g$  – навеска образца метилакрилата, г; 0,043 – количество метилового эфира акриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5  $n$  едкого кали, г.

#### 4.6.2. Определение содержания стабилизатора (гидрохинона)

Содержание гидрохинона в метиловом эфире акриловой кислоты определяют аналогично определению содержания гидрохинона в метиловом эфире метакриловой кислоты (с. 31).

#### 4.6.3. Определение кислотности (свободной акриловой кислоты)

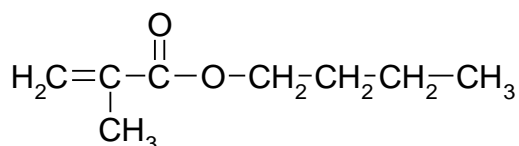
Методика определения кислотности (свободной акриловой кислоты) в метилакрилате аналогична методике определения свободной метакриловой кислоты в метилметакрилате (с. 28).

Количество свободной акриловой кислоты в процентах ( $x$ ) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot k \cdot 0,072 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,1  $n$  едкого кали, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,1  $n$  едкого кали;  $g$  – навеска метилакрилата, г; 0,072 – количество акриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1  $n$  едкого кали, г.

### 4.7. Свойства бутилового эфира метакриловой кислоты



Бутилметакрилат ( $n$ -бутиловый эфир метакриловой кислоты) представляет собой прозрачную бесцветную жидкость. Температура кипения его 163...164 °С при

760 мм рт. ст., 73 °С при 30 мм рт. ст. и 51...52 °С при 11 мм рт. ст.; показатель преломления  $n_D^{15,6} = 1,426$  и  $n_D^{25} = 1,421$ , удельный вес  $\rho_{15,6}^{15,6} = 889 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_4^{20} = 894 \text{ кг/м}^3$  и  $\rho_{25}^{25} = 895 \text{ кг/м}^3$ ; молекулярный вес равен 142,19.

Бутилметакрилат хорошо растворяется в различных органических растворителях и практически не растворяется в воде. Он легко полимеризуется при нагревании в присутствии инициаторов. Применяется для производства стойких к атмосферным воздействиям пластических масс и эластичных пленок.

Полимер обладает хорошими адгезионными свойствами. При нагревании до 350 °С полибутилметакрилат деполимеризуется с образованием мономера.

В технике бутилметакрилат получают из ацетонциангидрина и нормального бутилового спирта.

#### **4.8. Очистка бутилметакрилата**

Технический бутиловый эфир метакриловой кислоты в количестве 450...500 г загружают в круглодонную колбу, снабженную елочным дефлегматором высотой 0,5 м, прямым холодильником, термометром и приемником. В колбу также вставляют толстостенный капилляр, через который во время разгонки пускают углекислый газ или азот. Инертный газ должен проходить через две поглотительные склянки (Вульфа или Тищенко) с концентрированной серной кислотой для просушки и через пустую предохранительную склянку.

Вначале отгоняют головную фракцию, кипящую до 95 °С при 300...400 мм рт. ст. Затем собирают фракции с температурой кипения 40...53 °С при 29 мм рт. ст. и с температурой кипения 52...54 °С при 12...13 мм рт. ст. (установка на рис. 3).

Выход второй (основной) фракции – около 131,5 г, что составляет 23 % от теоретического.

Разогнанный бутиловой эфир метакриловой кислоты хранят на холоде в склянках из темного стекла с притертыми пробками, которые заливают парафином. Во избежание полимеризации в эфир вносят несколько кристалликов гидрохинона.

#### **4.9. Анализ бутилметакрилата**

Методы анализа бутилметакрилата сходны с методами анализа ММА и основаны на обычных реакциях определения эфирной группы (омылением) и двойной связи (бромированием).

При определении содержания бутилового эфира метакриловой кислоты в анализируемом продукте путем омыления навески вещества спиртовым раствором едкого кали (методика на с. 29) количество бутилметакрилата  $x$  (в %) рассчитывается по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,071 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 0,5  $n$  соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;  $b$  – количество 0,5  $n$  соляной кислоты, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,5  $n$  соляной кислоты;  $g$  – навеска

бутилметакрилата, г; 0,071 – количество бутилметакрилата, соответствующее 1 мл точно 0,5 *n* едкого кали, г.

Формулы для расчета бромного числа и степени чистоты бутилметакрилата такие же, как и для метилметакрилата (с. 30).

## 5. Акрилонитрил

---

---

### 5.1. Свойства акрилонитрила

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ | \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$$
 Акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты) представляет собой прозрачную бесцветную жидкость. Температура кипения акрилонитрила 77,3 °С при 760 мм рт. ст.; показатель преломления  $n_D^{20} = 1,3911$  и  $n_D^{25} = 1,3884$ , удельный вес  $\rho_4^{20} = 806 \text{ кг/м}^3$  и  $\rho_4^{25} = 800,4 \text{ кг/м}^3$ ; молекулярный вес равен 53,06.

Акрилонитрил во всех соотношениях смешивается с большинством полярных и неполярных растворителей (ацетоном, этиловым и метиловым спиртом, эфиром, этилацетатом, диоксаном, ароматическими углеводородами, четыреххлористым углеродом, петролейным эфиром, керосином). В воде при 20 °С растворяется 7,3 % вес. акрилонитрила; в свою очередь, растворимость воды в акрилонитриле при 20 °С составляет 3,1 % вес.

Акрилонитрил может продолжительное время (месяцами) храниться в металлической таре или стеклянных сосудах со стеклянными пробками в присутствии небольшого количества ингибитора (гидрохинона, пирогаллола, β-нафтиламина и др.). При температуре около 0 °С образование полимера практически прекращается.

Применяется акрилонитрил в основном для сополимеризации с другими мономерами – метилметакрилатом, стиролом, хлористым винилиденом, для сополимеризации с бутадиеном с целью получения высококачественных бутадиен-нитрильных синтетических каучуков. В значительных количествах акрилонитрил применяется для изготовления синтетического волокна нитрон.

### 5.2. Очистка акрилонитрила

Так как акрилонитрил обычно хранят с небольшим количеством ингибитора, последний необходимо удалить прежде, чем продукт будет подвергнут полимеризации. Как правило, акрилонитрил очищают простой перегонкой. Если необходима особо тщательная очистка с

удалением следов ингибитора, то продукт вначале промывают разбавленной серной кислотой или щелочью (в зависимости от природы ингибитора), затем сушат хлористым кальцием, после чего мономер перегоняют под небольшим вакуумом или без него, собирая фракцию, кипящую при температуре, отклоняющейся не более чем на  $\pm 1$  °С.

Во время промывки следует принять меры предосторожности, т. к. вследствие значительной растворимости акрилонитрила в воде (до 7 %) могут быть значительные потери его с промывными водами.

### **5.3. Анализ акрилонитрила**

Для определения содержания акрилонитрила в исследуемом продукте пользуются либо методом Кьельдаля, либо определяют азот путем омыления нитрильных групп.

#### **5.3.1. Определение содержания азота по методу Кьельдаля**

Сущность метода состоит в том, что органическое вещество при нагревании с концентрированной серной кислотой разлагается до образования прозрачного бесцветного раствора. Углерод при этом окисляется в углекислоту, а азот превращается в аммиак, который остается в растворе в виде серноокислой соли. К разбавленному кислому раствору прибавляют избыток щелочи и отгоняют аммиак, улавливая его определенным количеством титрованной кислоты, остаток которой оттитровывают щелочью.

Процентное содержание акрилонитрила в исследуемом образце рассчитывают по количеству найденного азота.

#### ***Ход определения***

Точную навеску анализируемого вещества в количестве 0,5...5,0 г помещают в круглодонную колбу емкостью 400...500 мл с длинным горлом (колба Кьельдаля), изготовленную из стекла хорошего качества. Сюда же прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и колбу неплотно закрывают небольшим стеклянным шариком с короткой запаянной трубкой или маленькой воронкой. Затем колбу закрепляют с помощью лапки в слегка наклонном положении, ставят в вытяжной шкаф и нагревают.

Нагревание ведут постепенно, т. к. смесь может вспениться. После того как серная кислота в течение 15 мин доведена до кипения, в колбу прибавляют 10 г порошкообразного серноокислого калия и продолжают нагревание до тех пор, пока смесь не станет прозрачной и бесцветной или слегка окрашенной в соломенно-желтый цвет. После охлаждения жидкость переносят в перегонную колбу, содержащую 100 мл холодной

воды и являющуюся частью прибора для отгонки аммиака. Колбу Кьельдаля многократно промывают небольшим количеством воды и промывные воды сливают в ту же перегнанную колбу. Далее перегонную колбу соединяют с насадкой для дистилляции и стеклянной трубкой без водяного охлаждения. На рис. 4 представлена колба

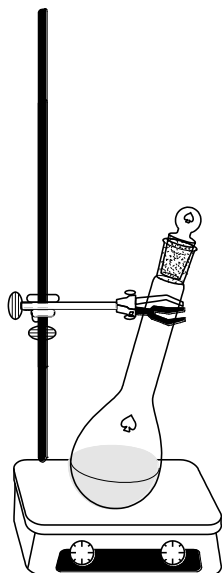


Рис. 4. Колба Кьельдаля для определения содержания азота

Кьельдаля, а на рис. 5 прибор для дистилляции.

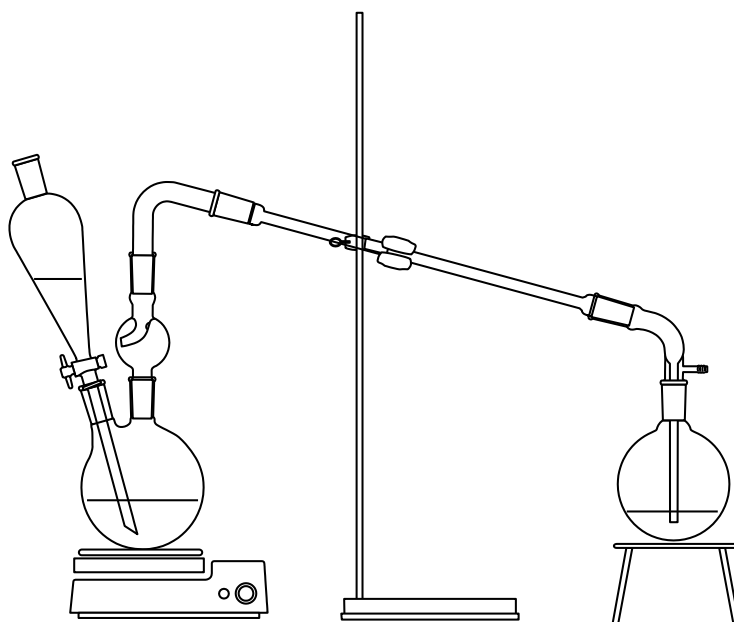


Рис. 5. Прибор для определения содержания азота (по Кьельдалю)

Перед началом дистилляции через делительную воронку приливают 50 мл концентрированного раствора едкого натра. Во

избежание толчков в колбу вносят 3...4 г цинкового порошка (или чистой цинковой фольги), который одновременно разлагает амидные соединения, если они образуются.

Перегонную колбу нагревают сначала осторожно, а затем до сильного кипения раствора. Выделяющиеся пары, содержащие аммиак, отгоняют и улавливают аммиак в приемной колбе, в которую налито 50 мл титрованной 1 н серной кислоты. В качестве индикатора применяют метилоранж или метилрот. Для выделения всего количества аммиака достаточно отогнать 100 мл дистиллята.

Избыток серной кислоты, находящейся в приемной колбе, титруют 1 н щелочью (NaOH или КОН) и по количеству выделившегося аммиака вычисляют содержание азота в анализируемом продукте.

Процентное содержание азота  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a \cdot k - b \cdot k_1) \cdot 0,014 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  – количество 1 н серной кислоты, взятое для улавливания аммиака, мл;  $b$  – количество 1 н щелочи, израсходованное на титрование избытка серной кислоты после улавливания аммиака, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 1 н серной кислоты;  $k_1$  – коэффициент нормальности 1 н щелочи;  $g$  – навеска анализируемого акрилонитрила, г; 0,014 – количество азота, соответствующее 1 мл точно 1 н серной кислоты, г.

На основании полученных данных вычисляют процентное содержание акрилонитрила  $x_1$  (в %) по формуле

$$x_1 = \frac{x \cdot 100}{26,41},$$

где  $x$  – найденное количество азота в анализируемом акрилонитриле, %; 26,41 – расчетный коэффициент для акрилонитрила.

### 5.3.2. Определение содержания азота омылением нитрильных групп

Сущность метода состоит в том, что нитрильную группу гидролизуют кипячением с избытком разбавленного раствора едкого натра и выделившийся аммиак оттитровывают кислотой. Но этот метод нельзя применять для определения летучих нитрилов, в частности акрилонитрила, поэтому метод видоизменяют следующим ниже образом.

Вначале в колбе проводят реакцию взаимодействия 100 мл этилового спирта с небольшим кусочком металлического натрия. Затем навеску акрилонитрила вносят в стеклянную ампулу, которую

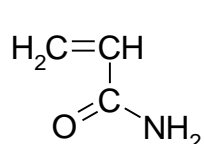
помещают в колбу и там разбивают. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 1 час. Акрилонитрил вступает в реакцию, образуя высококипящий нитрил этоксипропионовой кислоты.

#### ***Ход определения***

На аналитических весах в маленькой ампуле взвешивают 0,5...1 г акрилонитрила и переводят его в высококипящий нитрил этоксипропионовой кислоты по вышеприведенной методике. Полученный продукт переносят в перегонную колбу (такую же, как при определении затора по методу Кьельдаля, см. рис. 5) и, влив через делительную воронку избыток разбавленного раствора едкого натра, кипятят до полного гидролиза нитрильной группы. Выделяющийся аммиак улавливают титрованным раствором 1 *n* серной кислоты.

Дальнейший ход анализа и расчеты проводят так же, как при определении содержания азота методом Кьельдаля.

#### **5.4. Акриламид**



Амид акриловой кислоты (акриламид) – белый хлопьевый порошок с температурой плавления 84,5 °С и плотностью  $\rho_4^{25} = 1270 \text{ кг/м}^3$ ; молекулярный вес равен 71,078.

Акриламид хорошо растворим в воде, метаноле и этаноле, ацетоне и слабее – в этилацетате, хлороформе и дихлорэтаноле. Перекристаллизовывается из бензольного раствора.

В щелочной среде реагирует с формальдегидом, образуя метилоакриламид. Акриламид при хранении на воздухе в обычных условиях не полимеризуется, но очень быстро превращается в полимер при добавлении перекисных инициаторов в атмосфере инертного газа. Сополимеризация акриламида с непредельными соединениями проходит легко.

#### **5.5. Меры безопасности при работе с акрилатами и метакрилатами**

Все акриловые мономеры в той или иной степени токсичны, горючи и взрывоопасны и оказывают вредное воздействие на организм человека.

При вдыхании паров метилового эфира акриловой кислоты разрушается слизистая оболочка дыхательных путей. Длительное воздействие метилакрилата на организм вызывает острое отравление, сопровождающееся разрушением нервной ткани, внутренним кровоизлиянием и патологическими изменениями внутренних органов.



Попадание жидкого мономера на кожу вызывает ее раздражение, а попадание в глаза – раздражение, конъюнктивиты.

Таблица 6

Свойства некоторых акрилатов и метакрилатов

Свойства	Акриловая кислота	Метил-акрилат	Акрило-нитрил	Метакри-ловая кислота	Метил-метакри-лат
Молекулярная масса	72,06	86,09	53,06	86,09	100,11
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1047,2	953,5	806	1015	944
Температура, °С:					
плавления	123	–	–83	16,0	–48
кипения	141,3	80,2	77,3	160,5	101,0
вспышки	48	–15	–	66	8,0
самовоспламенения	440	465	370	380	460
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % об.	1,9...5,4	1,2...13,0	3,0...17,5	0,7	1,5...12,5
ПДК в воздухе производственных помещений, мг/м <sup>3</sup>	5,0	20,0	0,5	10,0	20,0

Содержание паров метилакрилата свыше 25 мг/л вызывает обильное выделение мокроты, что уже служит признаком недопустимых концентраций.

Учитывая сильное и опасное действие метилакрилата на организм, а также острый неприятный запах, работы с метилакрилатом следует проводить под тягой и с соблюдением соответствующих мер предосторожности.

Метилметакрилат – горючий, легко воспламеняющийся продукт с очень низкой температурой вспышки (10 °С), поэтому при работе с ним необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности. В рабочем помещении обеспечивается хорошая вентиляция, не должно быть открытого пламени и искрящего оборудования, т. к. с воздухом метилметакрилат образует взрывоопасные смеси с пределами взрываемости 1,5...12,5 об. %.

Метилметакрилат в паровой фазе менее токсичен, чем этилацетат, и более токсичен, чем ацетон. Первый признак острого отравления – угнетенное состояние, после чего наступает нарушение дыхания, раздражение слизистой оболочки глаз.

Местное действие жидкого мономера на кожу оказывает временное слабое раздражение.

Высшие эфиры метакриловой кислоты (этил-, аллил- и бутилметакрилаты) вызывают токсическое действие, сходное с действием метилового эфира, но более слабое.

Акрилонитрил при нормальных условиях – жидкость, поэтому он может безопасно храниться в сосудах, предназначенных для обычных горючих веществ, например бензина, спирта и т. д.

При хранении и обращении с акрилонитрилом особенно необходимо иметь в виду такие его свойства, как легкая воспламеняемость, неустойчивость в присутствии перекисей и токсичность. Максимально допустимой концентрацией паров акрилонитрила в атмосфере рабочих помещений при ежедневном воздействии без вреда на организм считается концентрация 0,02 %. Однако, несмотря на это, должны соблюдаться меры предосторожности, для того чтобы избежать действия паров акрилонитрила на организм даже при такой концентрации. Присутствие небольшого количества акрилонитрила в воздухе обнаруживается по запаху, сходному с запахом пиридина в разбавленном растворе. Необходимо избегать непосредственного соприкосновения кожи с жидким акрилонитрилом.

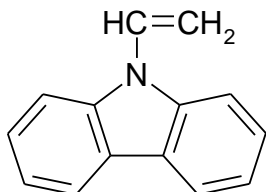
При длительном хранении акрилонитрила без ингибиторов необходимо иметь в виду его склонность к полимеризации, которая происходит только в присутствии перекисей. Хотя последние при действии кислорода воздуха обычно не образуются, однако даже небольшое количество загрязнений в мономере может легко привести к этому. Образующийся полимер, будучи нерастворимым в мономере, выпадает на дно сосуда, загрязняя продукт.

Низкая температура при хранении (около 0 °С), так же как и ингибиторы, практически полностью предотвращает реакцию полимеризации.

Чтобы свести к минимуму образование перекисей вследствие возможного окисления содержащихся в мономере загрязнений, сосуды, в которых хранится акрилонитрил, следует заливать возможно полнее для уменьшения свободного воздушного пространства. Во избежание взрыва большие резервуары, предназначенные для хранения акрилонитрила, перед наполнением должны быть вычищены, высушены и продуты инертным газом.

## 6. 9-Винилкарбазол

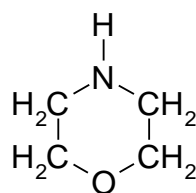
### 6.1. Свойства 9-винилкарбазола



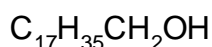
9-Винилкарбазол представляет собой бесцветный твердый кристаллический продукт с температурой плавления от 61 до 67 °С. Чистый продукт, перекристаллизованный из метилового спирта, плавится при 67 °С. Температура кипения при давлении 1 мм рт. ст. 110 °С, при 2 мм рт. ст. 150...155 °С; удельный вес расплавленного продукта при 70 °С  $\rho^{70} = 1094 \text{ кг/м}^3$ , при 100 °С  $\rho^{100} = 1075 \text{ кг/м}^3$ ; молекулярный вес 193,24.

9-Винилкарбазол нерастворим в воде, растворяется в метаноле и этаноле, ацетоне, хлорбензоле, четыреххлористом углероде, эфире, уксусной кислоте, хлороформе, хлористом метиле, тетралине, гексане, циклогексане, диоксане, пентане, тетрагидрофуране, бензоле, лигроине.

Ингибиторами для мономера, предотвращающими продукт от потемнения во время хранения на свету, являются вещества основного характера – амины и амиды, например морфолин (тетрагидрооксазин), формамид, диметилформамид, а также некоторые спирты, например стеариловый и октадециловый. Наилучшие ингибиторы для 9-винилкарбазола – морфолин (I) и стеариловый спирт (II). Они надежно стабилизируют мономер при температурах до 100 °С. Выше этой температуры действие указанных ингибиторов заметно снижается и при 120 °С и выше совершенно прекращается.



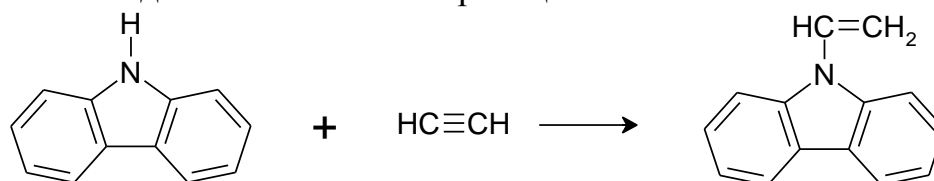
(I)



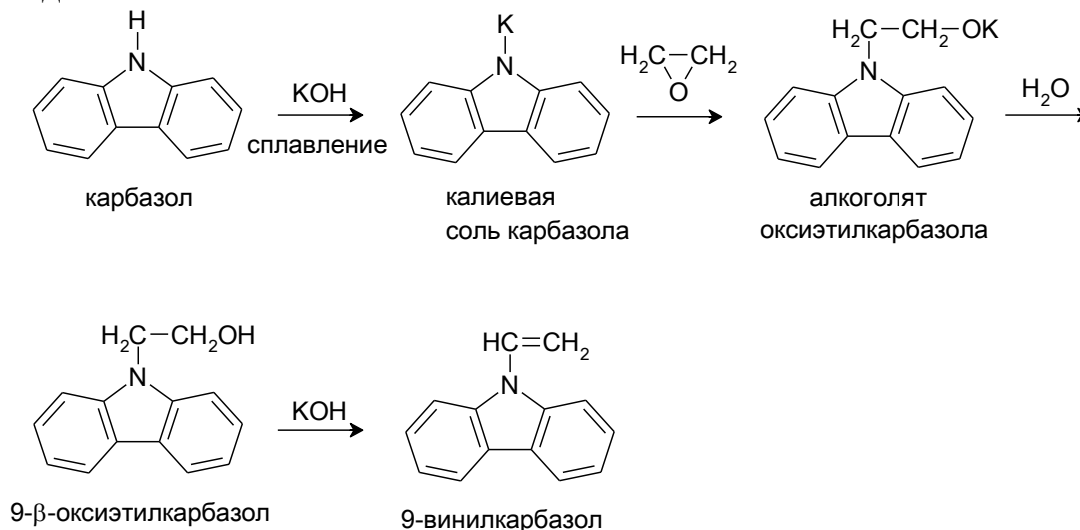
(II)

Применяется 9-винилкарбазол для гомополимеризации и главным образом для совместной полимеризации с другими мономерами с целью повышения теплостойкости полученных продуктов. 9-Винилкарбазол сополимеризуется со стиролом, акрилонитрилом, акриловой кислотой, этиленом, бутадиеном, полимеризующимися маслами (льняным, тунговым) и некоторыми другими веществами.

9-Винилкарбазол получают из карбазола и ацетилена при 180...200 °С и давлении 10 атм по реакции:



С высоким выходом 9-винилкарбазол получается из карбазола и оксида этилена по схеме:



## 6.2. Подготовка 9-винилкарбазола для полимеризации

Чистота 9-винилкарбазола, применяемого для полимеризации, имеет большое значение: чем чище мономер, тем легче вызывается его полимеризация.

Мономер может быть очищен тщательной перегонкой под уменьшенным давлением в присутствии ингибиторов (например, щелочного металла или не слишком низкокипящего органического основания) для предотвращения полимеризации.

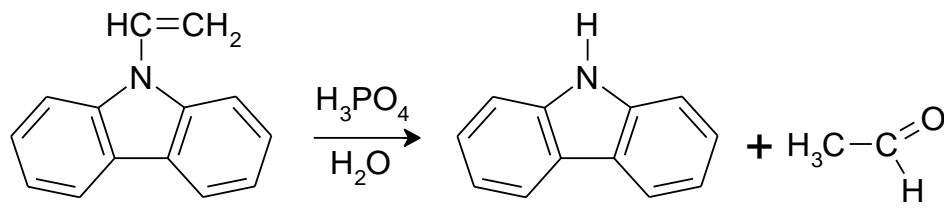
Чистый винилкарбазол, обладающий высокой склонностью к полимеризации, получают повторной кристаллизацией. Кристаллический 9-винилкарбазол, полученный из растворителей, содержащих гидроксильные группы (например, из метилового спирта) полимеризуется медленнее, чем полученный из бензола или лигроина.

## 6.3. Анализ 9-винилкарбазола

Содержание 9-винилкарбазола определяют методом оксимирования продукта его кислого гидролиза, элементным анализом на содержание азота, углерода и водорода, а также определением молекулярного веса и ненасыщенности (бромированием, с. 18).

### 6.3.1. Определение 9-винилкарбазола методом оксимирования продукта гидролиза

9-Винилкарбазол гидролизуеться раствором ортофосфорной кислоты:



Выделившийся ацетальдегид определяют гидросиламиновым методом:

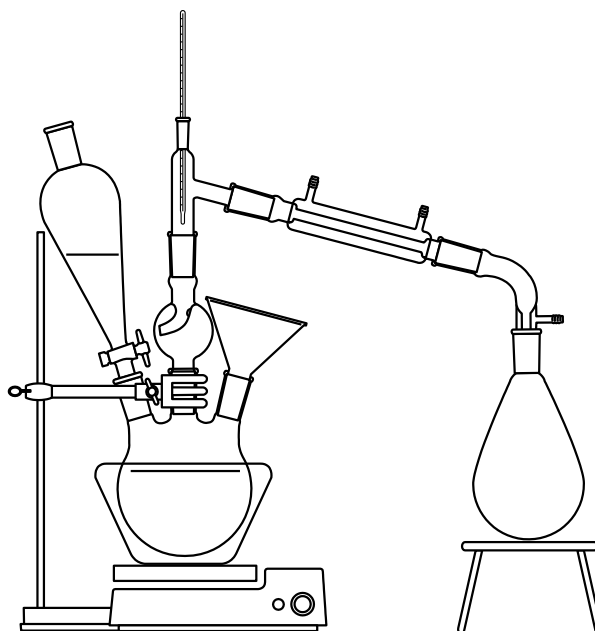
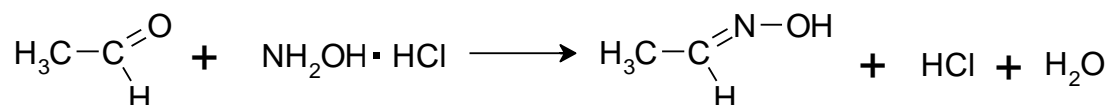


Рис. 6. Установка для определения 9-винилкарбазола методом гидролитического оксимирования

#### Ход определения

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную форштоссом с брызгоуловителем, капельной воронкой и тубусом для введения мономера (рис. 6) вливают 50 мл этилового спирта и точную навеску 0,3...0,4 г 9-винилкарбазола.

В колбу-приемник наливают 25 мл 7%-го спиртового раствора солянокислого гидросиламина и помещают ее в охлаждающую баню

со снегом или льдом. В капельную воронку наливают 3...4 мл 10%-го раствора ортофосфорной кислоты.

Сначала нагревают реакционную колбу на водяной бане до 50...60 °С для растворения 9-винилкарбазола в спирте. Затем приливают по каплям ортофосфорную кислоту и на кипящей бане отгоняют образовавшийся ацетальдегид в приемник, где он реагирует с солянокислым гидроксиламином. Отгонка продолжается около 1 ч, после чего в приемник вливают через форштосс 100 мл воды, закрывают его пробкой и оставляют на 1 ч при 20 °С.

В аналогичных условиях проводят контрольный опыт, для чего в колбу приливают 50 мл спирта, прибавляют из капельной воронки 3...4 мл раствора ортофосфорной кислоты и проводят перегонку в течение  $\approx$  1 ч, через форштосс добавляют 100 мл воды, закрывают пробкой и оставляют на 1 ч при 20 °С.

Обе пробы титруют раствором 0,5 н NaOH из микробюретки в присутствии метилоранжа в качестве индикатора.

Содержание 9-винилкарбазола  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0966 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  и  $b$  – объемы 0,5 н раствора NaOH, затраченные на титрование анализируемой и контрольной проб, мл;  $k$  – поправка к титру 0,5 н NaOH;  $g$  – навеска мономера, г; 0,00966 – количество 9-винилкарбазола, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора NaOH.

#### **6.4. Меры безопасности при работе с 9-винилкарбазолом**

9-Винилкарбазол – токсичное вещество, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать меры предосторожности.

При действии этого вещества на кожу развивается дерматит. Степень заболевания зависит от продолжительности воздействия и от чувствительности к 9-винилкарбазолу, которая у разных людей неодинакова.

При отравлении винилкарбазолом в начале заболевания наблюдается резкое повышение температуры. Необходимо избегать вдыхания паров и пыли 9-винилкарбазола и их попадания на кожу.

При работе с 9-винилкарбазолом рекомендуется соблюдать следующие меры предосторожности:

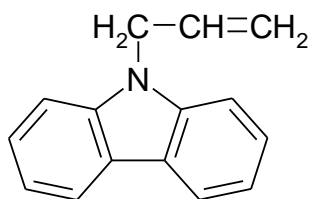
- Рабочее помещение должно иметь хорошую вентиляцию. Все работы с 9-винилкарбазолом проводить в вытяжном шкафу.
- Во время работы с 9-винилкарбазолом необходимо надевать защитную одежду, включая резиновые перчатки.

- Для защиты лица, шеи и других открытых частей тела, подвергающихся действию 9-винилкарбазола, следует смазывать их защитной мазью или вазелином.

## 7. 9-Аллилкарбазол

---

### 7.1. Свойства 9-аллилкарбазола



9-Аллилкарбазол – твердое кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 56 °С. 9-Аллилкарбазол нерастворим в воде, хорошо растворяется в метилэтилкетоне, ацетоне, диоксане, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, при нагревании растворяется в этаноле, метаноле, изопропанол. На основе 9-аллилкарбазола могут быть получены полимеры в присутствии активаторов как радикального, так и ионного типа. Наиболее эффективными катализаторами полимеризации 9-аллилкарбазола, а также его сополимеризации с эпоксикарбазолилпропаном и карбазолиптираном являются такие кислоты Льюиса, как эфират трехфтористого бора  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и диэтилалюминийхлорид –  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Cl}$ .

### 7.2. Очистка 9-аллилкарбазола

9-Аллилкарбазол в виде сухого осадка, полученного после синтеза, очищают от примесей перекристаллизацией из этилового или изопропилового спирта (6 мл/г) до температуры плавления 55...56 °С, не изменяющейся при последующих перекристаллизациях.

### 7.3. Анализ 9-аллилкарбазола

#### 7.3.1. Определение температуры плавления

Температуру плавления 9-аллилкарбазола определяют в стеклянном капилляре, запаянном с одного конца. Температуры плавления химически чистых веществ являются постоянными величинами. Побочные вещества приводят к снижению этих величин. Температура плавления – интервал двух температур: начальной, при которой вещество начинается плавиться, и конечной – когда вещество все расплавилось.

Для чистого вещества колебания этих величин в пределах не более 1...2 °С. Наличие большого температурного интервала указывает на присутствие примесей в испытуемом веществе.

В справочной литературе и в государственном стандарте указывают обычно точку плавления – среднее арифметическое начальной и конечной температур плавления.

*Техника определения.* Прибор для определения температуры плавления изображен на рис. 7.

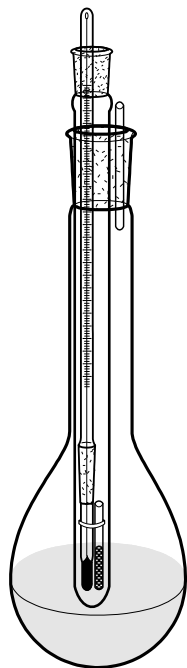


Рис. 7. Прибор для определения температуры плавления

Прибор состоит из круглодонной колбы, в которую налит глицерин или вазелиновое масло (при температуре плавления исследуемого вещества не выше 290 °С) или смесь ацетата калия и ацетата натрия в соотношении 3 : 2 (при температуре плавления исследуемого вещества от 290 до 400 °С). Испытуемое вещество, предварительно высушенное в течение 2 ч при 100...105 °С, помещают в запаянный с одного конца капилляр с диаметром 1 мм и длиной 4...6 см. Слой вещества в капилляре не должен превышать 3...5 мм. Для уплотнения набранного вещества капилляр бросают на твердую поверхность через стеклянную трубку длиной не более 60 см и диаметром 12...16 мм. Наполненный веществом капилляр закрепляют при помощи резинки к термометру и помещают в прибор.

Прибор нагревают до температуры на 20...30 °С ниже предполагаемой температуры плавления. Затем температуру поднимают



со скоростью 2 °С за минуту, а за 5 °С до ожидаемой температуры на 0,5 °С в минуту.

Плавление первых капель расплавленного вещества в капилляре соответствует началу температуры плавления, а исчезновение последних крупинок твердого вещества – концу плавления. Процесс следует проводить в вытяжном шкафу с опущенным стеклом или в предохранительных очках.

Точность определения температуры плавления зависит от высоты вещества в капилляре и режима нагрева прибора.

### 7.3.2. ИК-спектроскопия 9-аллилкарбазола

Навеску образца 9-аллилкарбазола 6...10 мг тщательно смешивают в агатовой ступке с вазелиновым маслом и записывают ИК-спектр области 600...3600 см<sup>-1</sup>. Спектр содержит характерные полосы с максимумами поглощения при 1465, 1590 и 1601 см<sup>-1</sup> (скелетные колебания карбазольного гетероцикла), 726 и 760 см<sup>-1</sup>, подтверждающие наличие незамещенного карбазольного кольца, а также полосы при 912, 972 и 987 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям атомов водорода у двойной аллильной связи.

### 7.3.3. Элементный анализ 9-аллилкарбазола

Микрометодом, общепринятым для всех органических соединений, может быть определено содержание атома азота в пробе 9-аллилкарбазола. Например, найденное значение азота составило N = 6,80 %; вычисленное значение N = 6,75 %.

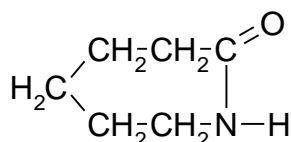
Содержание азота в пробе 9-аллилкарбазола определяют также полумикрометодом (метод Кьельдаля), описанным ранее (с. 36).

## 8. Капролактамы

---

---

### 8.1. Свойства капролактама



Капролактамы – лактамы ε-аминокапроновой кислоты (ε-капролактамы), по внешнему виду представляет собой белое кристаллическое вещество в виде порошка или плоских оплавленных кусочков с температурой плавления 69...70 °С, температурой кипения 258 °С при 760 мм рт. ст. и 139 °С при 12 мм рт. ст.; удельный вес  $\rho^{75} = 1020 \text{ кг/м}^3$ ; показатель преломления  $n_D^{70} = 1,4784$ ,  $n_D^{75} = 1,4768$ ,  $n_D^{90} = 1,4710$ .

Капролактамы хорошо растворяются в воде. При обычной температуре можно получить растворы, содержащие до 80 % вещества. Чистый капролактамы растворим в органических растворителях (спирте, бензоле, ацетоне, эфире, хлороформе и др.), в растворах кислот и солей. Для очистки применяется уксусноэтиловый эфир, из которого капролактамы выкристаллизовываются в виде снежно-белых кристаллов.

Вследствие гигроскопичности капролактамы рекомендуется хранить в герметично закрытой таре.

Применяется капролактамы для получения полимера поли-ε-капролактама (капрона), который представляет собой твердый роговидный продукт белого или серого цвета с удельным весом 1120...1130 кг/м<sup>3</sup> и температурой плавления 215 °С.

Капролактамы, применяемый для получения капрона, должен удовлетворять (согласно ГОСТ 7850–55) следующим требованиям:

порошок или кусочки толщиной	– не более 0,6 мм
температура затвердевания	– не менее 68,7 °С
стабильность цвета раствора в уксусной кислоте	– 24 ч
прозрачность 25%-го водного раствора	– не менее 10 см
влажность	– не более 0,2 %
механические примеси	– не более 0,00075 %

## **8.2. Очистка капролактама**

Капролактамы очищаются перекристаллизацией из уксусноэтилового эфира. Степень чистоты устанавливают по температуре плавления продукта.

## **8.3. Анализ капролактама**

1. В водном растворе, в присутствии иодида висмута-калия, в кислой среде ε-капролактамы дает оранжево-красный осадок с характерной кристаллической структурой. Цвет осадка зависит от кислотности раствора и концентрации реагента. Этот метод позволяет обнаружить менее 0,3 % капролактама.

2. При кислотном гидролизе ε-капролактама после нейтрализации до  $pH = 6,3...6,5$  и добавления раствора нингидрина образуется вещество фиолетового цвета, нерастворимое в эфире и четыреххлористом углероде.

3. Характерное окрашивание, зависящее от  $pH$ , получается в хлороформе и бензоле.

## 8.4. Меры безопасности при работе с капролактамом

$\epsilon$ -Капролактамы имеют горький вкус, неприятный запах. При остром отравлении  $\epsilon$ -капролактамом наблюдается одышка, судороги и смерть от остановки дыхания. Пыль капролактама действует на печень и почки. Смачивание кожи раствором капролактама вызывает гиперемиию и шелушение. Длительное действие капролактама при концентрации в воздухе 0,003...0,009 мг/л вызывает тошноту, потерю аппетита, утомление, головную боль. Все работы с  $\epsilon$ -капролактамом следует проводить в вытяжном шкафу.

## 9. Алкиленоксиды

### 9.1. Свойства алкиленоксидов

Этиленоксид, пропиленоксид и эпихлоргидрин обладают высокой реакционной способностью, обусловленной наличием в их структуре  $\alpha$ -окисного цикла. При замыкании трехчленного цикла, включающего два атома углерода, соединенных с атомом кислорода, происходит искажение валентных углов, что способствует возникновению новых валентных состояний у отдельных атомов, образующих цикл.

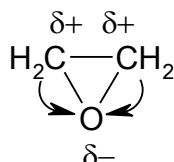
Таблица 7

Свойства алкиленоксидов

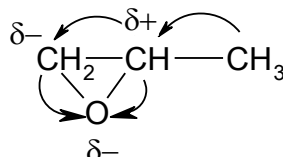
Свойства	Этиленоксид	Пропиленоксид	Эпихлоргидрин
1	2	3	4
Строение	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH---CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
Внешний вид	Бесцветная жидкость со специфическим запахом	Бесцветная жидкость с эфирным запахом	Бесцветная жидкость с раздражающим хлороформоподобным запахом
Название	1,2-эпоксидэтан, оксиран	1,2-эпоксипропан, $\alpha$ -пропиленоксид, метилоксиран	3-хлор-1,2-эпоксипропан, $\alpha$ -эпихлоргидрин, хлорметилоксиран
Температура, °С: плавления кипения воспламенения	-111,7 10,73 -	-104,4 34,5...34,9 -30	-25,6 116,11 40,5
Растворимость в воде	Смешивается с водой во всех отношениях. Образует с водой гидрат с семью молекулами воды, хорошо растворим в органических растворителях	При 20 °С растворимость в воде 40,5 % вес., растворимость воды в пропиленоксиде 12,8 % вес.	В воде растворяется плохо, растворим в большинстве органических растворителей

1	2	3	4
Плотность, кг/м <sup>3</sup> (при 20 °С)	890,9 (4 °С) 883,9 (10 °С)	859	1180,66
Молекулярная масса	44,05	58,081	92,52
Показатель преломления	1,364	1,3667	1,43805
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, об. %	3,0...80	—	—
ПДК в воздухе рабочих помещений, мг/л	0,001	0,001	0,001
Действие на организм	Наркотик с сильной специфической ядовитостью	Подобно оксиду этилена	Ядовит, вызывает раздражение дыхательных путей. Проникает через кожу, вызывает дерматиты при длительном контакте
Содержание основного вещества в мономере для полимеризации, %	99,5...99,8	99,5...99,9	99,5

Благодаря высокой электроотрицательности атома кислорода, молекула оксида этилена сильно поляризована:



оксид этилена

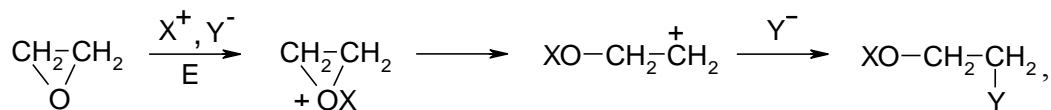


оксид пропилена

Молекулы несимметричных алкиленоксидов тоже поляризованы, но распределение электронной плотности будет зависеть от характера заместителей в них. Например, две связи С–О в молекуле оксида пропилена неравноценны.

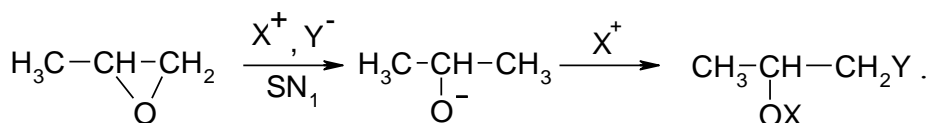
Взаимодействие α-оксидных соединений с различными реагентами протекает с раскрытием оксидного цикла разными путями.

- Если реагент более кисел, чем исходный алкиленоксид, то взаимодействие с этим реагентом будет носить характер электрофильного раскрытия оксидного цикла и начнется с атаки катионом (протоном) атома кислорода в молекуле алкиленоксида:

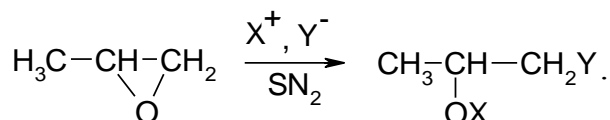


где  $\text{X}^+$  – катион;  $\text{Y}^-$  – нуклеофил.

- Если реагент является более сильным основанием, чем алкиленоксид, то раскрытие оксидного цикла будет протекать в результате нуклеофильной атаки одного из атомов углерода. Для оксида этилена оба углерода равновероятно могут быть атакованы нуклеофилом, в несимметричных же оксидах атакует атом углерода с наименьшей электронной плотностью (главным образом):



- Если алкиленоксид и реагент сопоставимы по своей кислотно-основной силе, то раскрытие цикла произойдет в результате синхронной атаки реагента наиболее напряженной связи С–О в цикле



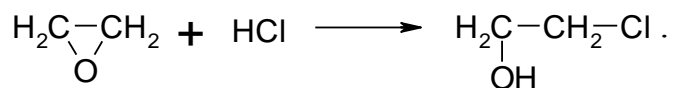
Последний процесс имеет большое практическое значение, т.к. позволяет получать полимеры алкиленоксидов. А поскольку такие процессы протекают медленно, их принято ускорять катализаторами как кислотного, так и основного характера, что позволяет проводить полимеризацию алкиленоксидов по катионному и анионному механизмам, управлять не только скоростью процесса образования полимеров, но и их свойствами.

## **9.2. Очистка алкиленоксидов**

Очистку алкиленоксидов при необходимости осуществляют чаще всего перегонкой при атмосферном или пониженном давлении, отбирая постоянно кипящую фракцию в заданном интервале температур (табл. 7).

## **9.3. Анализ алкиленоксидов**

Количественное определение алкиленоксидов основано на взаимодействии α-окисной группы с соляной кислотой. Реакция протекает количественно:



### Ход определения

0,5...0,8 г оксида этилена отбирают в стеклянную шариковую ампулу. Для этого пустую ампулу взвешивают с точностью до 0,0002 г, затем опускают капиллярный конец ее в сосуд с оксидом этилена и шарик ампулы охлаждают кусочком твердого диоксида углерода, завернутым в асбестовую ткань. После наполнения ампулу вынимают из сосуда и запаивают на горелке, не прекращая охлаждения, а затем выдерживают в течение 10 мин при комнатной температуре и взвешивают.

Ампулу вносят в коническую колбу емкостью 150 мл, содержащую 50 мл 0,5 н раствора HCl в насыщенном растворе NaCl. Колбу закрывают пробкой, через которую проходит стеклянная палочка. Содержимое колбы охлаждают в бане со льдом в течение 15...20 мин. Затем разбивают ампулу с оксидом этилена при помощи стеклянной палочки и выдерживают при комнатной температуре 40...45 мин, периодически взбалтывая. Избыток соляной кислоты оттитровывают 0,5 н раствора NaOH в присутствии метилового оранжевого.

Содержание оксида этилена  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 1,07 \cdot 0,022 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем точно 0,5 н раствора HCl в насыщенном растворе NaCl, мл;  $V_2$  – объем точно 0,5 н раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл; 1,07 – поправочный коэффициент на неполноту реакции оксида этилена с соляной кислотой;  $g$  – навеска оксида этилена, г; 0,022 – количество оксида этилена, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора NaOH, г.

Анализ оксида пропилена проводят по методике, описанной для оксида этилена. Содержание оксида пропилена  $x_1$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 1,07 \cdot 0,029 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем точно 0,5 н раствора HCl в насыщенном растворе NaCl, мл;  $V_2$  – объем точно 0,5 н раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл; 1,07 – поправочный коэффициент на неполноту реакции оксида пропилена с соляной кислотой;  $g$  – навеска оксида пропилена, г;

0,029 – количество оксида пропилена, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора NaOH, г.

Количественное определение *эпихлоргидрина* проводят гидрохлорированием раствором HCl в органическом растворителе (ацетоне или пиридине). Для этого готовят 0,2 н раствор HCl в ацетоне или пиридине, приливая к 1 л сухого перегнанного ацетона (пиридина) 17 мл концентрированной HCl ( $\rho = 1,18...1,19 \text{ г/см}^3$ ).

### **Ход определения**

В круглодонную колбу помещают навеску 0,2...0,3 г эпихлоргидрина, взвешенную с точностью до 0,0002 г, приливают пипеткой 30 мл раствора HCl в растворителе. Содержимое колбы нагревают с обратным холодильником при спокойном кипении в течение 30 мин. После охлаждения в колбу добавляют 5...6 капель фенолфталеина и содержимое колб титруют 0,1 н раствором NaOH до устойчивой розовой окраски.

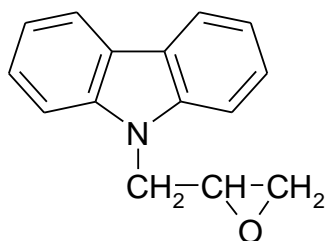
Анализируют 2 пробы. Из полученных результатов принимают среднее значение. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Содержание эпихлоргидрина  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00925 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора NaOH;  $g$  – навеска эпихлоргидрина, г; 0,00925 – количество эпихлоргидрина, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора NaOH, г.

## **10. Эпоксикарбазолилпропан**

### **10.1. Свойства эпоксикарбазолилпропана**



1,2-Эпокси-3-(9-карбазолил)-пропан, эпоксикарбазолилпропан (ЭКП) (9-пропен-оксидкарбазол, 9-ПОК) – твердое кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 109...110 °С. ЭКП нерастворим в воде, хорошо растворяется в ацетоне, метилэтилкетоне, диоксане, тетра-

гидрофуране, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, в низших спиртах растворяется при нагревании.

Эпоксикарбазолилпропан обладает всеми свойствами органических соединений, содержащих  $\alpha$ -оксидные циклы, в том числе и способностью к образованию полимеров.

## 10.2. Очистка эпоксикарбазолилпропана

Сухой осадок ЭКП, полученного после синтеза, подвергают перегонке при пониженном давлении, отбирая фракцию с  $T_{\text{кип}}$  185...190 °С (ост. давление 1...2 мм рт. ст.). Выход вещества после вакуумперегонки составляет 85 % от загруженного в перегонную колбу. Полученное после перегонки вещество перекристаллизовывают из изопропилового спирта (6 мл/г). Выход перекристаллизованного вещества с  $T_{\text{пл}}$  109...110 °С составляет 75 % от взятого на перекристаллизацию.

## 10.3. Анализ эпоксикарбазолилпропана

### 10.3.1. Тонкослойная хроматография

В три тщательно вымытых и сухих стеклянных пузырька помещают на кончике скальпеля (3...5 мг) карбазол, полученный ранее чистый эпоксикарбазолилпропан и эпоксикарбазолилпропан,

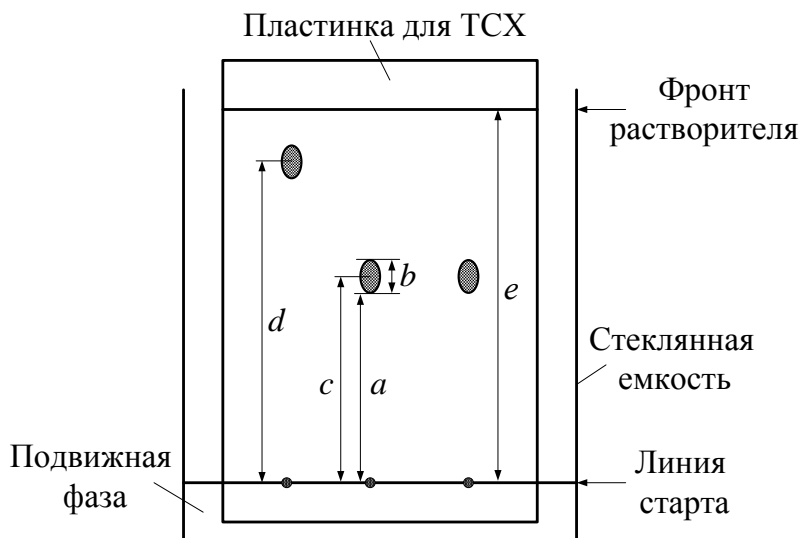


Рис. 8. Тонкослойная хроматография (ТСХ) фракций полимера и способы расчета величины  $R_f$

подготовленный для полимеризации в данном эксперименте. Вещество растворяют в 3...5 мл ацетона. Первые два вещества используют в качестве «свидетелей», третий образец – контрольный. На линию старта



пластинки силуфола размером  $40 \times 150$  мм тонким стеклянным капилляром (диаметром  $0,3 \dots 0,5$  мм, длиной  $25 \dots 30$  мм) наносят «свидетели» и контрольную пробу на расстоянии 10 мм от центра каждого пятна, отступив от краев пластинки слева и справа по 10 мм. Линию старта проводят на расстоянии 15 мм снизу пластинки (рис. 8).

Пластинку помещают в камеру, насыщенную парами элюента. Уровень элюента в камере на должен превышать 10 мм. Элюент должен подняться по слою сорбента, до линии фронта, расположенной на расстоянии  $100 \dots 120$  мм от линии старта. Затем пластинку вынимают из камеры, отмечают линию фронта и подсушивают пластинку (под тягой!) на воздухе. Далее пластинку помещают в камеру, насыщенную оксидами азота, для проявления пятен на хроматограмме. Пятна окрашиваются в желтый цвет.

Положение пятна растворенного вещества описывается путем измерения величины фактора разделения  $R_f$ , которая определяется (рис. 8) как отношение:

$$R_f = \frac{\text{Расстояние, пройденное от точки старта} \\ \text{растворенным веществом}}{\text{Расстояние, пройденное от точки старта} \\ \text{подвижной фазой}} = \frac{c}{d},$$

поэтому значения  $R_f$  всех адсорбированных веществ всегда меньше 1,00.

Чистым считается вещество, имеющее одно пятно на хроматограмме и  $R_f$  этого пятна равно  $R_f$  «свидетеля» (чистого вещества). Если вещество получено впервые и (или) «свидетель» для него отсутствует, то данное вещество хроматографируют, как минимум, в трех элюентах с разной полярностью.  $R_f$  контролируемого вещества при этом будет меняться, но чистое, индивидуальное вещество во всех системах элюирования должно иметь одно пятно на хроматограмме.

### 10.3.2. Определение температуры плавления

Подтверждением чистоты любого вещества является соответствие его физических констант литературным значениям этих величин, надежно установленным ранее для чистого индивидуального образца этого вещества. Одной из таких констант для твердых веществ является температура плавления.

Температуру плавления ЭКП определяют в стеклянном капилляре. Для этого тонкоизмельченное и хорошо высушенное вещество помещают слоем  $3 \dots 5$  мм в запаянный с одного конца капилляр. Для этого открытый конец капилляра погружают в пробу вещества и набранное в верхний конец капилляра вещество стряхивают на дно капилляра, осторожно бросая его несколько раз внутри

стеклянной трубки, вертикально установленной на жесткой поверхности.

Капилляр с веществом закрепляют на термометре при помощи резинового колечка. Проба должна находиться на уровне шарика ртутного термометра. Термометр закрепляют с помощью пробки в длинной пробирке из термостойкого стекла. Пробка в верхней части пришлифована к длинногорлой круглодонной колбе. Колба наполнена теплопередающей жидкостью, в качестве которой используется глицерин, серная кислота или силиконовая жидкость. Затем прибор медленно нагревают (4...6 °С в мин), доводя вещество до плавления.

Точкой плавления считают температуру в момент исчезновения последнего кристаллика вещества в капилляре, и тогда снимают показания на термометре (с. 47).

### **10.3.3. ИК-спектроскопия эпоксикарбазолилпропана**

Поглощение органическими веществами излучений в инфракрасной области приводит к возбуждению колебаний в молекулах. Число колебаний определяется числом степеней свободы молекулы. Молекула, состоящая из  $n$  атомов, имеет  $3n$  степеней свободы. Поглощение ИК-излучения молекулой наблюдается только в том случае, если происходящий при этом переход на более высокий колебательный уровень связан с изменением электрического дипольного момента молекулы. Особенно интенсивное поглощение обусловлено наличием в молекуле сильно полярных групп. Поскольку каждый колебательный переход сопровождается изменением вращательного уровня энергии молекулы, инфракрасный спектр представляет собой вращательно-колебательный спектр. Из-за большого количества отдельных полос поглощения и взаимодействия молекул в твердом или жидком состоянии ИК-спектр проявляется не как линейный (дискретный), а как спектр полос поглощения.

Основные колебания подразделяются на валентные (или колебания в плоскости связи), при которых происходит изменение расстояния между атомами по оси связи, и на различного рода деформационные колебания, связанные с изменением валентных углов. Частота валентных колебаний возрастает с увеличением энергии связи между атомами и уменьшением приведенной массы. Энергия возбуждения деформационных колебаний атомов, не слишком отличающихся по массе, гораздо меньше, чем энергия, необходимая для смещения атомов по оси связи, поэтому валентные колебания проявляются в ИК-спектрах в более высокочастотной области, чем деформационные.

Исходя из взаимосвязи структуры вещества и частоты поглощения колебаний, можно получить информацию о строении химических соединений из анализа их ИК-спектров. Соединения, молекулы которых содержат определенный структурный элемент (например,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}-\text{I}$ ,  $>\text{C}=\text{C}<$  и др.), поглощают в определенной области ИК-спектра, характерной только для этих групп. Характеристические частоты поглощения для основных типов структурных элементов приводятся в литературе.

Очень полезную информацию можно получить, сравнивая ИК-спектры исходного карбазола и полученного из него эпоксикарбазолилпропана. Для снятия ИК-спектров потребуется по 6...8 мг анализируемых веществ, которые предварительно тщательно очищают. Спектры записывают на приборе в вазелиновом масле в области от  $600\text{ см}^{-1}$  до  $3600\text{ см}^{-1}$ , а затем анализируют.

Наличие интенсивных полос с максимумами поглощения при  $730\text{ см}^{-1}$  и  $758\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии в структуре этого вещества незамещенных  $\text{C}-\text{H}$  связей в карбазольном гетероцикле, о наличии которого также свидетельствуют характерные полосы в области  $1461$ ,  $1570$  и  $1590\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к скелетным колебаниям карбазольного цикла. Отсутствие в ИК-спектре ЭКП характерной полосы для  $\text{NH}$ -группы в области  $3400\text{ см}^{-1}$  указывает на замещение у атома азота в карбазольном гетероцикле. Наличие эпоксидной группы в образце ЭКП подтверждается присутствием в его ИК-спектре полос при  $921$ ,  $1167$  и  $1234\text{ см}^{-1}$ , отвечающих колебаниям  $\text{C}-\text{O}$  связей в эпоксидном кольце.

#### **10.3.4. Определение эпоксидного числа**

Эпоксидное число является важной количественной характеристикой чистоты эпоксикарбазолилпропана. Содержание эпоксидных групп может быть определено макро- и микрометодами.

##### ***Макрометод определения эпоксидного числа в эпоксикарбазолилпропане***

В две круглодонные колбы емкостью 250 мл помещают навески эпоксикарбазолилпропана, равные 2,0 г, добавляют по 5 г хлористого кальция кристаллического, приливают по 20 мл 0,5 *n* раствора соляной кислоты и по 75 мл ацетона. Параллельно в третьей колбе проводят контрольный опыт без навески.

Подготовленные колбы соединяют с обратными холодильниками, нагревают содержимое колб при  $65\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 90 мин.

После охлаждения содержимое колб титруют 0,1 н раствором едкого натра в присутствии фенолового красного.

Содержание эпоксидных групп (в %) рассчитывают по формуле

$$\text{ЭЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,0043 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора щелочи, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора щелочи, израсходованный на титрование пробы с навеской, мл;  $k$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора едкого натра, вычисляемый по формуле

$k = \frac{N_{\text{NaOH}}}{0,1}$ , где  $N_{\text{NaOH}}$  – нормальность рабочего раствора едкого натра,

определяемая титрованием последнего 0,1 н раствором соляной кислоты;  $g$  – навеска исследуемого вещества, г; 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора едкого натра, г.

В случае плохой растворимости вещества в ацетоне применяется пиридин.

#### **Микрометод определения эпоксидного числа в эпоксикарбазолилпропане**

При определении эпоксидного числа микрометодом для титрования используют рН-метр-милливольтметр. В две круглодонные колбы емкостью 50...100 мл помещают навески эпоксикарбазолилпропана, равные 0,1 г. В каждую колбу добавляют по 2 г кристаллического хлористого кальция, по 8 мл 0,5 н раствора HCl и по 20 мл ацетона. В третьей колбе проводят контрольный опыт, внося в колбу все вышеперечисленные добавки, кроме навески контролируемого вещества. Колбы соединяют с обратными холодильниками и нагревают содержимое при 65 °С 90 мин, после чего колбы охлаждают до комнатной температуры и титруют 0,4 н раствором едкого кали до резкого скачка потенциала в области рН = 7.

Перед титрованием необходимо подготовить рН-метр к работе. Прибор включают в сеть, при этом на панели загорается красная лампочка, и прогревают не менее 30 мин. Electroды вынимают из стакана с дистиллированной водой, где они хранятся в нерабочем состоянии, аккуратно вытирают их фильтровальной бумагой.

Анализируемый раствор переливают из колбы в стаканчик, опускают в него магнитную мешалку и электроды. Стаканчик помещают на столик магнитной мешалки. Расстояние между электродами и дном стакана 6...7 мм.

Измеряют температуру раствора термометром и фиксируют полученное значение на шкале прибора с помощью ручки «температура раствора». Включают магнитную мешалку.

Выбирают рабочий диапазон измерения  $pH$ . Не выключая прибор, начинают титрование, приливая из микробюретки небольшие порции раствора КОН до скачка потенциала в области  $pH = 7$ . Записывают объем раствора едкого кали, израсходованного на титрование. Аналогично оттитровывают контрольную пробу (без навески). Эпоксидное число рассчитывают по формуле

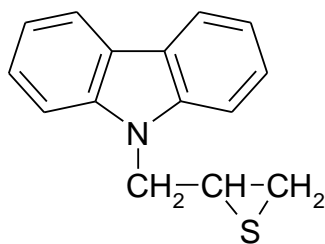
$$\text{ЭЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,01172 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,4 н раствора едкого кали, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,4 н раствора едкого кали, израсходованного на титрование пробы с навеской, мл;  $k$  – поправочный коэффициент к титру 0,4 н раствора едкого кали, равный  $\frac{N_{\text{КОН}}}{0,4}$ , где  $N_{\text{КОН}}$  – нормальность рабочего раствора едкого кали,

определяемая титрованием 0,1 н раствора соляной кислоты;  $g$  – навеска пробы эпоксикарбазолилпропана, г; 0,01172 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,4 н раствора едкого кали, г.

## 11. 1,2-Эпитио-3-(9'-карбазолил)-пропан

### 11.1. Свойства 1,2-эпитио-3-(9'-карбазолил)-пропана



1,2-Эпитио-3-(9'-карбазолил)-пропан, (1,2-эпитиопропил-3-(9-карбазол), 9-карбазолилтиран, КТ) – твердое кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 101 °С. КТ нерастворим в воде, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, в низших спиртах растворяется при нагревании. КТ –

реакционноспособное соединение, способное к образованию полимеров и к другим превращениям, сопровождающимся раскрытием тиранового цикла.

### 11.2. Очистка 9-карбазолилтирана

Очистку карбазолилтирана проводят перекристаллизацией его из этанола или изопропанола. С этой целью в круглодонную колбу с

обратным холодильником загружают КТ и этанол из расчета 10 мл на 1 г загруженного КТ. Содержимое колбы нагревают до кипения и выдерживают при кипении до полного растворения вещества. Горячий раствор выливают в стакан, охлаждают до комнатной температуры и выдерживают несколько часов до полной кристаллизации. Кристаллы КТ отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают кристаллы на фильтре холодным спиртом, тщательно отжимают от этанола и сушат при комнатной температуре на воздухе. Очищенное сухое вещество подвергают анализу.

### 11.3. Анализ 9-карбазолилтирана

#### 11.3.1. Тонкослойная хроматография

Методика выполнения анализа КТ методом тонкослойной хроматографии аналогична анализу ЭКП этим методом (с. 56). В качестве «свидетелей» при анализе чистоты КТ используют ЭКП, карбазол и чистый КТ. На хроматографическую пластинку  $50 \times 120 \dots 150$  мм (сорбент – силуфол) наносят также пробу анализируемого 9-карбазолилтирана. После элюирования (элюент – бензол) и проявления пятен на хроматограмме (конц.  $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_2$ ) сравнивают  $R_f$  «свидетелей» и  $R_f$  анализируемой пробы.

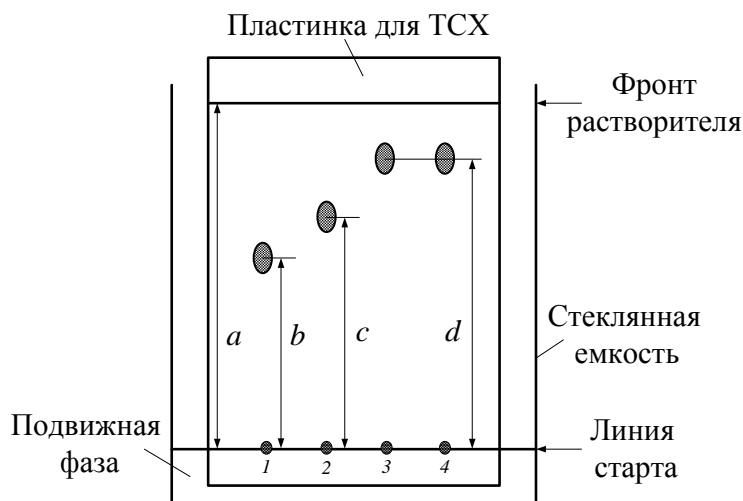


Рис. 9. Хроматографическая картина оценки чистоты карбазолилтирана (сорбент – силуфол, элюент – бензол):

1 – метчик эпоксикарбазолилпропана; 2 – метчик карбазола; 3 – метчик чистого КТ; 4 – проба анализируемого КТ

Исходя из рис. 9 анализируемый карбазолилтиран является чистым индивидуальным веществом, т. к. в пробе КТ на хроматограмме содержится одно пятно,  $R_f$  которого совпадает с  $R_f$  чистого

карбазолилтиирана. Если КТ получен впервые и (или) метчик для него отсутствует, то пробу хроматографируют как минимум в трех элюентах разной полярности.  $R_f$  контрольного вещества и «свидетелей» будут меняться, но чистое индивидуальное вещество во всех системах элюирования должно иметь одно пятно на хроматограмме с  $R_f$ , отличающимся от  $R_f$  других «свидетелей».

### **11.3.2. Определение температуры плавления 9-карбазолилтиирана**

Методика определения температуры плавления 9-карбазолилтиирана в капилляре аналогична методике описанной для эпокси-карбазолилпропана (с. 47).

Температура плавления чистого КТ находится в интервале 100...101 °С (от начала плавления до расплавления последнего кристаллика пробы вещества в капилляре).

Для вновь полученного вещества температуру плавления определяют несколько раз, совмещая с очисткой, до тех пор, пока температура плавления не перестанет изменяться после последующей перекристаллизации.

### **11.3.3. ИК-спектроскопия карбазолилтиирана**

Для идентификации КТ полезно снять ИК-спектр в интервале 500...3600  $\text{см}^{-1}$ . Для этого 8...10 мг вещества растирают в агатовой ступке с вазелиновым маслом. Интерпретировать спектр КТ целесообразно путем сравнения его со спектром эпоксикарбазолилпропана, являющимся исходным веществом при синтезе карбазолилтиирана. При этом наглядно видно, что в спектре КТ сохраняются характерные полосы с максимумами поглощения 730  $\text{см}^{-1}$  и 760  $\text{см}^{-1}$  (незамещенные СН-связи карбазольного гетероцикла), полосы в области 1460, 1590 и 1601  $\text{см}^{-1}$  (скелетные колебания карбазольного гетероцикла), исчезают полосы при 920, 1167 и 1235  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям СО-связей в эпоксидном кольце и появились полосы в области 615  $\text{см}^{-1}$  и 655  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие колебания СS-связей в тирановом цикле.

### **11.3.4. Элементный анализ карбазолилтиирана**

При необходимости выполняют элементный анализ карбазолилтиирана. Анализ выполняют микрометодом, общепринятым для всех органических соединений. Этот метод хотя и длительный, но не требует большого расхода анализируемого вещества и позволяет с точностью  $\pm 5\%$  определить в анализируемой пробе сразу содержание

углерода, водорода, азота и серы. Сравнивая найденные при анализе содержания элементов в пробе анализируемого КТ с расчетным содержанием этих элементов в КТ, судят о чистоте вещества.

Например, при анализе КТ микрометодом найдено, что содержание элементов в пробе составило:

$$C = 75,28 \% ; \quad N = 6,02 \% ;$$

$$H = 5,46 \% ; \quad S = 13,41 \% ;$$

Вычисленные значения элементов для карбазолилтирана составляют:

$$C = 75,31 \% ; \quad N = 5,86 \% ;$$

$$H = 5,44 \% ; \quad S = 13,39 \% .$$

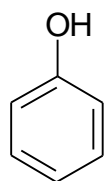
Как видно, анализируемый образец представляет собой чистый карбазолилтиран.

## 12. Фенол

---

---

### 12.1. Строение и свойства фенола



Бесцветное кристаллическое вещество белого цвета с молекулярным весом 94,11; температура его плавления 40,9 °С, а температура кипения 182,2 °С при 760 мм рт. ст. и 100,1 °С при 40 мм рт. ст.; показатель преломления  $n_D^{15} = 1,54027$ ; плотность фенола  $\rho_4^{45} = 1054,5 \text{ кг/м}^3$ . Фенол легко окисляется, под действием света и воздуха приобретает розовую окраску. Гигроскопичен, легко перегоняется с водяным паром. Примесь воды снижает температуру плавления фенола. При 15 °С в 100 г воды растворяется 8,2 г фенола; при нагревании выше 65 °С смешивается с водой. Растворяется в спирте, бензоле, эфире, хлороформе, диоксане, мало растворим в бензине. Слабая кислота с константой диссоциации  $K^{25} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ . При растворении в водных растворах щелочей образует феноляты. Фенол вступает в реакции электрофильного замещения (бромирования, нитрования, сульфирования). С ацетоном фенол превращается в дифенилолпропан (диан). Фталевый ангидрид конденсируется с фенолом, образуя фенолфталеин. При поликонденсации фенола с альдегидами образуются фенолоальдегидные смолы. Фенол используется, кроме производства фенолоальдегидных смол, для получения капролактама, красителей и пестицидов, лекарственных веществ (аспирина, салициловой кислоты), поверхностно-активных веществ, присадок к бензинам и маслам, как антисептик.



## 12.2. Очистка фенола

Очистить фенол от примесей можно перегонкой при атмосферном давлении, при пониженном давлении, перегонкой с водяным паром. Перегонку следует проводить в вытяжном шкафу, используя для перегонки колбу Вюрца с низкоприпаянной отводной трубкой и воздушный холодильник.

## 12.3. Меры безопасности при работе с фенолом

Фенол токсичен. При попадании на кожу вызывает ожоговые явления. При длительном действии на кожу даже разбавленные растворы фенола могут вызвать незаживающие поражения. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,005 мг/л. Поэтому при измельчении фенола необходимо работать под тягой и в перчатках. При попадании фенола на кожу его необходимо тщательно смыть тампоном, смоченным спиртом.

## 12.4. Анализ фенола

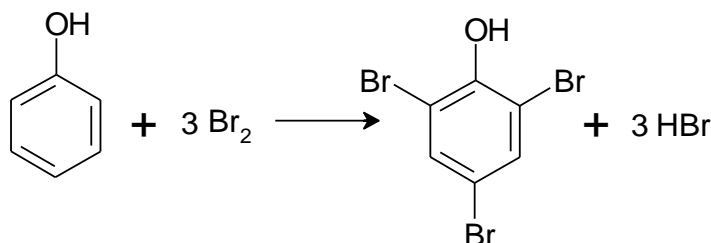
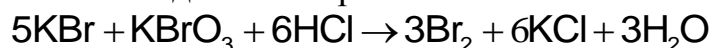
### 12.4.1. Качественные реакции на фенол

Качественные реакции на фенол следующие:

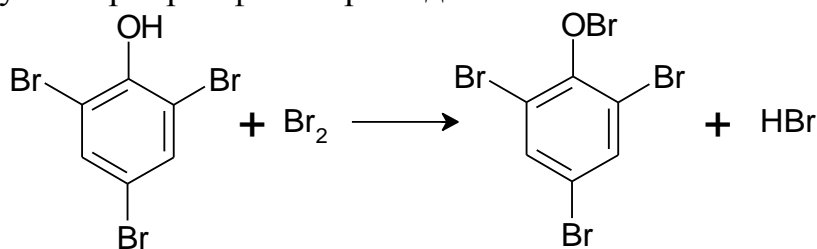
- с раствором хлорного железа – фиолетовое окрашивание, исчезающее при подкислении;
- при действии бромной воды – образование белого осадка трибромфенола;
- с гипохлоритом натрия в растворе аммиака – синяя окраска, переходящая в ярко-красную при подкислении соляной кислотой.

### 12.4.2. Количественное определение методом Коппешаара

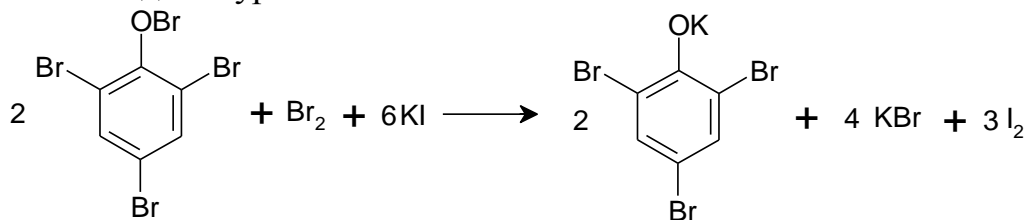
Метод основан на способности брома замещать атомы водорода фенольного кольца в орто- и пара-положениях по отношению к гидроксилу с образованием трибромфенола. В качестве бромлирующего реагента применяется раствор бромид-бромата калия, из которого при подкислении выделяется бром:



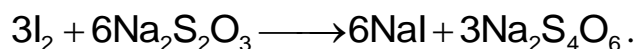
При выдержке в присутствии избытка свободного брома происходит замещение бромом водорода гидроксильной группы и образуется трибромфенолбромид



При введении в реакционную смесь раствора йодистого калия свободный бром и бром, заместивший атом водорода гидроксильной группы, реагируют с йодистым калием, выделяя эквивалентное количество йода по уравнению



Выделившийся йод оттитровывают 0,1 *n* раствором тиосульфата натрия:



### Ход определения

0,1 *n* раствор бромид-бромата калия готовят растворением в 1 л дистиллированной воды 10,0 KBr и 2,8 г KBrO<sub>3</sub> (обе соли квалификации х. ч.).

Около 1 г фенола, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в стакане емкостью 50 мл в небольшом количестве дистиллированной воды, количественно переносят раствор в мерную колбу емкостью 500 мл и добавляют до метки дистиллированную воду. После тщательного перемешивания отбирают пипеткой 10 мл раствора, помещают в коническую колбу с шлифованной пробкой емкостью 250 мл и прибавляют 50 мл 0,1 *n* раствора бромид-бромата калия и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой и содержимое энергично перемешивают в течение 1 мин, затем добавляют 10 мл 10%-го раствора KI (соляную кислоту и раствор KI вносят цилиндром) и через несколько минут выделившийся йод титруют 0,1 *n* раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии 5...6 капель крахмала.

Для анализа берут две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт, приливая в колбу вместо исследуемого раствора 10 мл дистиллированной воды.

Содержание фенола  $x$  (в %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,001567 \cdot 500}{g \cdot 10} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $g$  – навеска фенола, г; 0,001567 – количество фенола, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г.

*Примечание:* метод применим для анализа фенола, не содержащего способных бромироваться примесей.

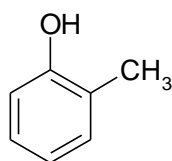
### 12.4.3. Определение температуры плавления фенола

Для оценки чистоты фенола достаточно определить температуру плавления. Температуру плавления фенола определяют в стеклянном капилляре, по методике, описанной выше для определения температуры плавления эпоксикарбазолилпропана (с. 47). Чистым можно считать фенол с температурой плавления не ниже 40 °С.

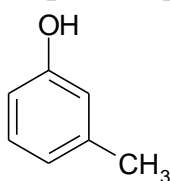
## 13. Трикрезол

### 13.1. Структура и свойства трикрезола

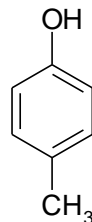
Технический трикрезол представляет собой смесь трех изомеров:



*î-êðáçî ë,*  
37...49 %



*ì-êðáçî ë,*  
äî 35 %



*î-êðáçî ë,*  
î êî ëî 25 %

Трикрезол – темная маслянистая жидкость с сильным характерным запахом, плохо растворимая даже в горячей воде, хорошо растворяется в спирте и эфире, в водных растворах щелочей с образованием фенолятов. Молекулярный вес трикрезола – 108,13; плотность  $\rho = 1030 \dots 1050 \text{ кг/м}^3$ ; температура кипения 185...210 °С. Разделить смесь изомеров, содержащихся в трикрезоле, из-за близких

температур их кипения практически невозможно. Подобно фенолу, крезол обладает свойствами слабых кислот и растворяется в щелочах с образованием солей – крезолятов. Химические свойства крезолов связаны с наличием бензольного кольца, метильной и гидроксильной группы. Крезол легко вступает в реакции электрофильного замещения, легко галогенируется, нитруется, сульфивируется и т. п. с образованием соответствующих моно- и полипроизводных. Подобно фенолу, крезол вступает в реакции поликонденсации с альдегидами.

Для получения фенолоальдегидных смол в реакциях поликонденсации с альдегидом используют смесь изомеров. Из трех изомеров самым активным в этих реакциях является *m*-крезол, который в 2,9 раза активнее фенола, тогда как активность *o*-крезола составляет 0,8, а *n*-крезола лишь 0,4 в сравнении с фенолом. Поликонденсация трикрезола с формальдегидом протекает медленнее, чем поликонденсация фенола с формальдегидом.

### **13.2. Очистка трикрезола**

Трикрезол очищают перегонкой при атмосферном давлении, отбирая фракцию, выкипающую в интервале 185...210 °С. Выполнение перегонки подобно описанной для очистки винилацетата (с. 23). Возможна также перегонка с водяным паром.

### **13.3. Меры безопасности при работе с крезолами**

Действие крезолов на организм человека подобно фенолу. Крезолы оказывают резкое раздражающее действие на кожу. Работу с крезолами следует проводить в вытяжном шкафу. Кожу при попадании на нее крезола необходимо тщательно протереть тампоном, смоченным спиртом. Нагревание колбы с реакционной массой, содержащей крезолы, следует вести электронагревательными приборами с закрытым обогревом.

### **13.4. Определение суммарного содержания крезолов**

Для определения суммарного содержания крезолов в техническом трикрезоле используют метод бромирования. Анализ проводят по методике, описанной при количественном определении фенола. Результаты анализа могут быть рассчитаны на первичный фенол (с. 65).

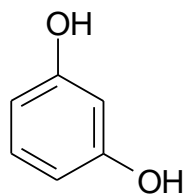
По результатам бромирования можно также рассчитать потенциальную реакционную способность трикрезола по отношению к формальдегиду, если результаты анализа выразить в виде средней функциональности смеси крезолов. Среднюю функциональность смеси  $\Phi$  можно вычислить по формуле

$$\hat{O} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,008 \cdot 108,13}{g \cdot 79,90} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,010827}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $g$  – навеска трикрезола, г; 108,08 – молекулярный вес крезоло; 79,90 – атомный вес брома.

## 14. Резорцин

### 14.1. Свойства резорцина



Резорцин (*m*-диоксибензол) – бесцветные кристаллы со слабым специфическим запахом и сладковатым жгучим вкусом, краснеющие под действием света и влажного воздуха. Растворимость в 100 г воды: 147,3 г (12,5 °С) и 500 г (80 °С), а в 100 г бензола – 0,4 г (24 °С). Легко растворим в метиловом и этиловом спиртах и эфирах, почти нерастворим в хлороформе. Растворы в водных щелочах на воздухе не темнеют. Очень слабая кислота (константа диссоциации  $K^{18} = 3,6 \cdot 10^{-10}$ ). Молекулярный вес 110,11; плотность  $\rho_4^{15} = 1272 \text{ кг/м}^3$ ; температура плавления 110,3 °С; температура кипения 275,9 °С при 760 мм рт. ст. и 152,0 °С при 10 мм рт. ст.

Химические свойства резорцина обусловлены наличием в его структуре бензольного кольца и двух гидроксильных групп. Его химические превращения аналогичны фенолу и крезолам, однако расположение гидроксильных групп в *m*-положении относительно друг друга способствует повышению реакционной способности резорцина.

### 14.2. Очистка резорцина

Для очистки резорцина от примесей можно перекристаллизовать его из бензола по методике, описанной для перекристаллизации эпоксикарбазолилпропана и карбазолилтирирана (с. 60).

### 14.3. Техника безопасности при работе с резорцином

При попадании на кожу резорцин может вызывать раздражение, поэтому работать следует в резиновых перчатках. При попадании резорцина на кожу его следует смыть тампоном, смоченным спиртом.

## 14.4. Анализ резорцина

### 14.4.1. Количественное определение резорцина

Для количественного определения резорцина пользуются методом бромирования. Реакции, проходящие в процессе анализа, описание методики определения и обозначения величин в расчетной формуле даны при анализе фенола по методу Коппешаара (с. 66).

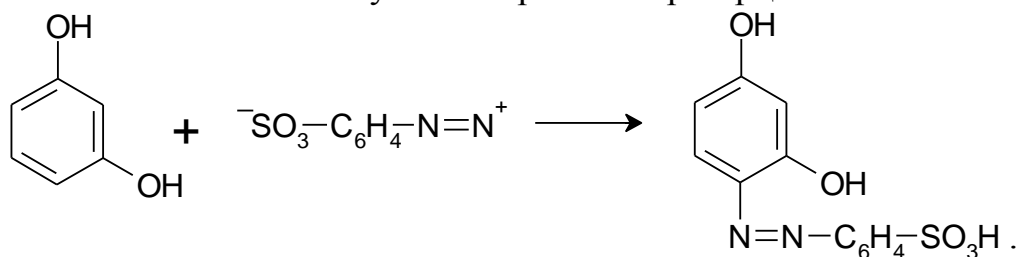
Содержание резорцина  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,001837 \cdot 100}{g},$$

где 0,001837 – количество резорцина, соответствующее 1 мл точно 0,1  $n$  раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г.

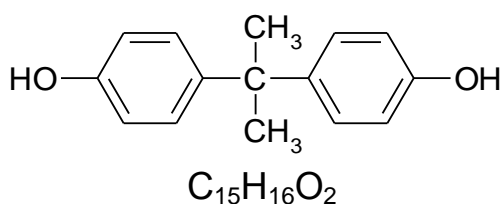
Чистоту резорцина проверяют по температуре плавления в капилляре. Методика определения температуры плавления приведена ранее (с. 47).

Для качественного открытия резорцина используют цветные реакции. Так, при взаимодействии резорцина с диазотированной сульфаниловой кислотой получается краситель резорциловый желтый:



## 15. 4,4'-Диоксидифенилпропан

### 15.1. Свойства диоксидифенилпропана



4,4'-Диоксидифенилпропан (дифенилолпропан, бисфенол А, диан) – белый кристаллический порошок с температурой плавления 156...157 °С; температурой кипения 250 °С (13 мм рт. ст.), молекулярным весом 228,3 и плотностью  $\rho = 1250 \text{ кг/м}^3$ . Дифенилолпропан нерастворим в воде и маслах, растворяется в ацетоне, метаноле, этилацетате и глицерине, этаноле, изопропаноле, бутаноле, уксусной кислоте. Наличие двух гидроксильных групп и двух ароматических циклов обеспечивают дифенилолпропану высокую реакционную

способность и широкое применение диана в качестве исходного продукта для получения диановых эпоксидных смол, полиарилатов типа «Д», поликарбонатов, фенолоальдегидных смол.

### **15.2. Очистка дифенилолпропана**

Технический дифенилолпропан очищают перекристаллизацией из растворителей (хлорбензол, толуол, уксусная кислота) или растворением в щелочах с последующим осаждением кислотами (серной, соляной, муравьиной, угольной).

Перекристаллизацию дифенилолпропана из хлорбензола проводят в присутствии сорбентов (активированный уголь или лучше алюмогель) и воды. Раствор дифенилолпропана в хлорбензоле при нагревании отфильтровывают от нерастворимых примесей. Для удаления окрашивающих примесей раствор встряхивают в делительной воронке с сорбентом и после отделения от него промывают водой для удаления фенолов и примесей кислого характера. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат. Перекристаллизацию проводят дважды.

Дифенилолпропан очищают также двойной перекристаллизацией из 33%-й уксусной кислоты (6 мл/г).

Первую перекристаллизацию проводят с добавлением активированного угля (1 г угля на 50 г дифенилолпропана) для удаления окрашивающих примесей. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, отмывают от кислых примесей водой, обрабатывают 0,3%-м раствором аммиака и снова промывают водой до нейтральной реакции. Промывную воду проверяют на присутствие фенола качественной реакцией с раствором гипохлорита натрия. Промывку прекращают, когда 20 мл промывной воды, смешанной с 0,5 мл 25%-го раствора аммиака и 1,5 мл 0,1 н раствора гипохлорита натрия, при кипячении не дают зеленоватого окрашивания. Дифенилолпропан сушат при 40...50 °С (5...6 ч), затем при 70...80 °С до постоянной массы.

### **15.3. Меры безопасности при работе с дифенилолпропаном**

При высокой температуре дифенилолпропан в виде пыли в воздухе взрывоопасен: нижний предел взрывоопасности 22,8 г/м<sup>3</sup>. Диан обладает местным раздражающим действием. При попадании на кожу его следует смыть тампоном, смоченным спиртом.

### **15.4. Анализ дифенилолпропана**

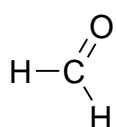
Чистоту дифенилолпропана проверяют по температуре плавления вещества в стеклянном капилляре так же, как описано для карбазолилтирана.

## 16. Формальдегид

---

---

### 16.1. Структура и свойства формальдегида

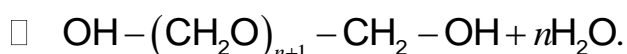
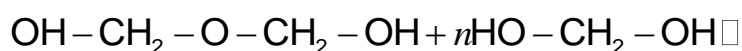


Формальдегид (альдегид муравьиной кислоты, муравьиный альдегид) – при нормальных условиях газ с резким характерным запахом, легко растворимый в воде и водном растворе метилового спирта.

Несмотря на простое строение и химический состав молекул формальдегида, встречающиеся на практике модификации этого соединения отличаются большим многообразием свойств, представленных в табл. 8. Это связано с высокой реакционной способностью мономерного формальдегида, молекулы которого легко реагируют друг с другом с образованием линейных и циклических полимеров (олигомеров). Все эти модификации имеют одну и ту же брутто-формулу  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  и различаются только значением  $n$ . Большая часть формальдегида в технике получается и применяется в виде водного раствора, содержащего 37 % альдегида и 6...11 % метанола, называемого формалином. Смешивается с водой и спиртом. В водных растворах формальдегид находится в гидратированной форме – в виде метиленгликоля:



Формальдегид в водных растворах любой концентрации склонен к уплотнению с образованием полиоксиметиленгликолей:



Равновесие между мономерной и полимерной формами зависит от концентрации формальдегида в растворе и температуры. При длительном хранении, низкой температуре и высокой концентрации формальдегида из формалина выпадает полимер – параформ, представляющий собой смесь полиоксиметиленгликолей с  $n = 8...100$ , который способен при нагревании расщепляться до метиленгликоля и растворяться в формалине. Благодаря наличию небольших количеств формальдегида его растворы (формалин и многие полимерные модификации, например параформ) обладают специфическим запахом.



Таблица 8

## Физико-химические свойства модификаций формальдегида

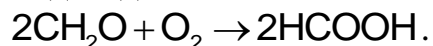
Модификация	Внешний вид	Значение <i>n</i>	Содержание химически связанных веществ, %		Растворимость в воде при 25 °С, г/л	Плотность, (температура, °С), г/мл	$T_{пл}$ , °С	$T_{кип}$ , °С	Теплота испарения, кДж/моль
			Вода	Другие вещества					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Мономерный формальдегид	Бесцветный газ	1	–	–	0,001...0,002 (в %)	0,8153 (–20) 0,9151 (–80)	–118	–19,2	25,7
Триоксан	Прозрачные игловидные и ромбовидные кристаллы	3	–	–	211	1,17 (65)	62...64	114,5	41,0
Полиформальдегид (ацетальный гомополимер)	Бесцветное твердое прочное вещество	$10^3...10^4$	–	Уксусный ангидрид $\approx 0,001$	Нерастворим	1,4	180...185	–	–
Тетраоксан	Игловидные кристаллы	4	–	–	Растворим	–	112	–	–
Параформ (параформальдегид)	Бесцветное, рыхлое, аморфное вещество	10...100	2...6	–	250...300	>1	150...160	Возгоняется	56,5

Окончание табл. 8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
η-Полиоксиметилен	Бесцветное аморфно-кристаллическое вещество	$10^2 \dots 10^4$	–	–	Малорастворим	1,4	–	Возгоняется	–
α-Полиоксиметилен	Бесцветные кристаллы	>100	0,1...0,6	–	100	>1	163...168	Возгоняется	68,1
β-Полиоксиметилен	Прозрачные гексагонально-призматические кристаллы	>100	0,1...0,6	Следы $H_2SO_4$	40...50	>1	163...168	Возгоняется	–
γ-Полиоксиметилен	Бесцветные кристаллы	300...500	0,1...0,2	Метанол – 0,1; следы $H_2SO_4$	Нерастворим	–	160...180 (разл.)	–	–
δ-Полиоксиметилен	Пылевидный белый порошок	–	0,1...0,2	Метанол – 0,1; следы $H_2SO_4$	–	–	150...170 (разл.)	–	–
ε-Полиоксиметилен	Белый шелковистый бумагоподобный аморфный материал	–	–	–	Нерастворим	–	195...200 (разл.)	–	–

При добавлении в формалин метилового спирта образуются монометиловые эфиры полиоксиметиленгликолей, которые препятствуют дальнейшему росту молекул полимера, а поэтому выпадение полимера замедляется.

Формалин всегда содержит немного муравьиной кислоты, количество которой увеличивается со временем вследствие окисления формальдегида:



В табл. 9 и 10 приведены некоторые свойства технического формалина

Таблица 9

Технические требования к формалину

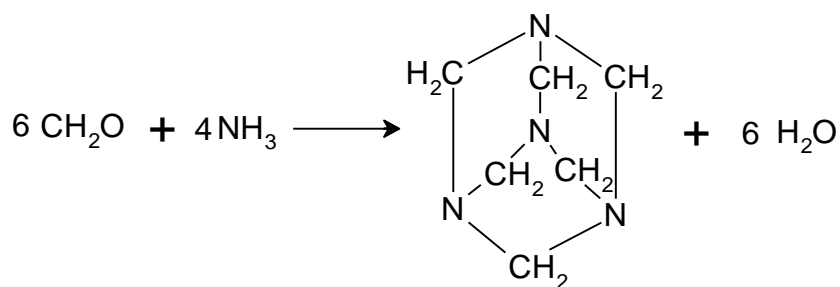
Показатель	ГОСТ 1625–75	
	Высший сорт	Первый сорт
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость. При хранении образование белого осадка, растворимого при температуре не выше 40 °С	
Массовое содержание, %: формальдегида метанола кислот в перерасчете на муравьиную	37,0 ± 0,5 5,0...8,0 Не более 0,02	37,0 ± 0,5 Не более 11,0 Не более 0,04
Остаток после прокаливании, %	Не более 0,008	Не более 0,008
Железо, млн <sup>-1</sup>	Не более 1	Не более 5

Таблица 10

Вязкость технических растворов формальдегида

Массовое содержание, %		T, °C	η · 10 <sup>3</sup> , Па·с	Массовое содержание, %		T, °C	η · 10 <sup>3</sup> , Па·с
Формальдегид	Метанол			Формальдегид	Метанол		
30	0	25	1,87	37	6	25	2,45
30	0	60	1,04	37	8	25	2,56
37	0	60	1,21	37	10	25	2,58
50	0	60	1,82	37	12	25	2,69

Формальдегид легко конденсируется с аммиаком с образованием гексаметилентетрамина – твердого кристаллического вещества, известного под тривиальным названием «уротропин».



Эта реакция важна для получения уротропина, являющегося ценным компонентом в производстве фенолоальдегидных смол.

При поликонденсации формальдегида с фенолами образуются фенолоальдегидные смолы, а с аминами – аминокальдегидные, в том числе карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные, анилиноформальдегидные. Ионная полимеризация газообразного формальдегида сопровождается образованием высокомолекулярного полиформальдегида – полимера, обладающего ценным комплексом технических свойств.

## **16.2. Меры безопасности при работе с формальдегидом**

Формальдегид – сильно действует на слизистые оболочки и дыхательные пути. Вдыхание паров формальдегида вызывает слезы и раздражение дыхательных путей. Присутствие в формалине метилового спирта может оказать вредное воздействие на центральную нервную систему и зрение, а присутствие в нем муравьиной кислоты вызывает раздражение кожи. Предельно допустимая концентрация его паров в воздухе 0,001 мг/л, запах формальдегида чувствуется при концентрации 0,0001 мг/л. Работу с формалином следует проводить в вытяжном шкафу. Кожу рук необходимо защищать резиновыми перчатками. Заполнение пипетки формалином обязательно производить с помощью резиновой груши.

При попадании формалина на кожу или слизистые оболочки следует промыть их водой, 2%-м раствором соды и снова водой.

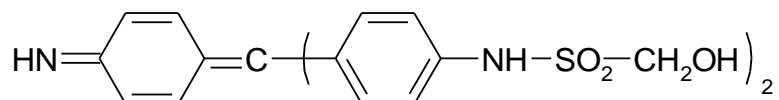
## **16.3. Анализ формальдегида**

### **16.3.1. Качественный анализ формальдегида**

Качественная реакция на формальдегид с *фуксинсернистой кислотой*.

Для приготовления фуксинсернистой кислоты растворяют 1 г фуксина в 1 л дистиллированной воды и добавляют 20 мл раствора бисульфита натрия плотностью 1263 кг/м<sup>3</sup>. После обесцвечивания раствора его подкисляют 20 мл концентрированной соляной кислоты.

Раствор хранят в склянке из коричневого стекла. При взаимодействии 1 мл формальдегида или испытуемого раствора с 2 мл раствора фуксинсернистой кислоты в кислой среде появляется сине-фиолетовая окраска вследствие образования хиноидного красителя, имеющего следующую структуру:



Эта реакция специфична на формальдегид и очень чувствительна.

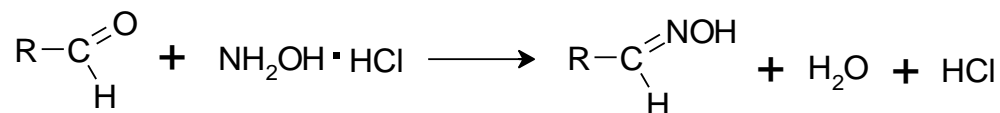
Реакция с *фенилгидразином*.

К 5 мл испытуемого раствора прибавляют 1 мл свежеперегнанного и профильтрованного 1%-го раствора солянокислого фенилгидразина – появляется ярко-красное окрашивание. Чувствительность реакции: 1 вес. ч. формальдегида в 100 000 вес. ч.  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 16.3.2. Количественное определение формальдегида

Для количественного определения большинства альдегидов можно применять методы оксимирования, сульфитный, йодометрический и др.

*Метод оксимирования* основан на способности альдегидов реагировать с солянокислым или сернокислым гидроксиламином с образованием оксимов. При этом выделяется эксимолекулярное альдегиду количество кислоты, которую оттитровывают щелочью:



Анализ растворимых в воде альдегидов проводят в водных растворах, анализ нерастворимых в воде альдегидов – в спиртовых или водно-спиртовых растворах. В качестве индикатора при титровании выделившейся кислоты применяют бромфеноловый синий. Медленно реагирующие альдегиды требуют длительной выдержки до титрования кислоты.

Из уравнения реакции следует, что на 1 моль альдегида расходуется 1 моль щелочи и, следовательно, 1 мл 0,5 н раствора щелочи расходуется на  $K$  граммов альдегида:

$$K = \frac{M \cdot 0,5}{1000},$$

где  $M$  – молекулярный вес альдегида.

Ниже приведены значения  $K$  (в г) для некоторых альдегидов.

Формальдегид – 0,015

Ацетальдегид	– 0,022
Масляный альдегид	– 0,036
Бензальдегид	– 0,05306
Фурфурол	– 0,048

Необходимо приготовить растворы:

- 1 *n* раствор солянокислого гидроксилamina готовят растворением 70 г реактива в 1 л дистиллированной воды или спирта;
- 1 *n* раствор сернокислого гидроксилamina – растворением 82 г реактива в 1 л воды или спирта;
- 0,1%-й раствор бромфенолового синего – растворением 0,1 г индикатора в 100 мл 30%-го спирта.

### *Ход определения*

В коническую колбу вносят пипеткой 20 мл раствора солянокислого гидроксилamina и взвешенную с точностью до 0,0002 г навеску (0,3...0,5 г) анализируемого альдегида, который предварительно нейтрализуют по бромфеноловому синему. При анализе ацетальдегида его навеску берут в колбу с раствором гидроксилamina, предварительно взвешенную с точностью до 0,0002 г. Навески менее летучих альдегидов можно брать по разности весов, пользуясь капельницей или пипеткой Лунге-Рея. Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы перемешивают и выдерживают 30...60 мин (в зависимости от природы анализируемого альдегида). Затем в колбу приливают 100 мл дистиллированной воды и выделившуюся кислоту титруют 0,5 *n* раствором NaOH.

Для анализа берут 2 пробы. Параллельно проводят контрольный опыт без навески альдегида. При титровании окраску анализируемых проб доводят до окраски контрольной пробы. Из двух полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание альдегида  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,5 *n* раствора NaOH, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,5 *n* раствора NaOH, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,5 *n* раствора NaOH;  $g$  – навеска альдегида, г;  $k$  – количество альдегида, соответствующее 1 мл точно 0,5 *n* раствора NaOH.

Для определения объемного содержания формальдегида в формалине помещают 3...5 мл отмеренного микробюреткой формалина в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят дистиллированной водой до

метки. Для анализа берут две пробы по 10 мл раствора. Анализ проводят по описанной выше методике.

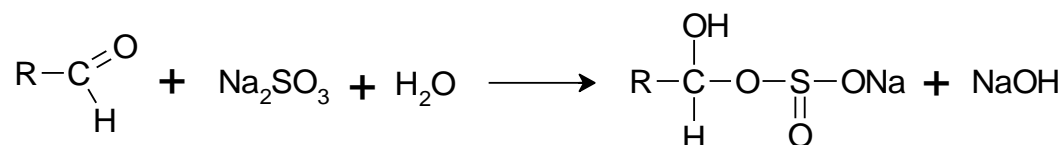
Содержание формальдегида  $x_1$  (в об. %) рассчитывают по формуле

$$x_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k \cdot 100}{a \cdot 10},$$

где  $a$  – объем формалина, взятого для приготовления раствора, мл.

Описанный метод можно применять для количественного определения формальдегида в присутствии смолы для контроля реакционной смеси. Если в реакционной смеси содержится фенол, пробу сначала разбавляют 10...20 мл метилового спирта.

*Сульфитный метод (метод Лемме)* основан на способности альдегидов при взаимодействии с сульфитом натрия образовывать бисульфитное соединение и выделять эквивалентное количество щелочи:



По количеству кислоты, затраченной на титрование щелочи, рассчитывают содержание альдегида.

Для проведения анализа готовят необходимые растворы.

- 0,5 н раствор соляной кислоты готовят растворением фиксаналов HCl в дистиллированной воде.
- 25%-й раствор сульфита натрия – растворением 25 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды.
- 1%-й раствор индикатора – растворением 1 г фенолфталеина в 100 мл спирта.

### *Ход определения*

В коническую колбу приливают из бюретки 50 мл свежеприготовленного 25%-го раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и отвешивают с точностью до 0,0002 г 1 г предварительно нейтрализованного альдегида. Навески альдегидов берут так же, как описано в методе оксимирования.

Анализируют две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт без навески альдегида. Из полученных результатов берут среднее значение.

Содержание альдегида  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,5 н раствора HCl;  $g$  – навеска альдегида, г;  $k$  – количество альдегида, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора HCl.

Сульфитный метод не пригоден для определения фурфурола.

### 16.3.3. Определение плотности формалина

Плотностью вещества называют количество покоящейся массы в единице объема. Ее размерность – кг/м<sup>3</sup>. В анализе используют относительную плотность, представляющую собой отношение плотности данного вещества к плотности другого, взятого в определенных условиях. Относительную плотность жидких веществ определяют при 20 °С или 15 °С по отношению к плотности воды, взятой при 4 °С, и записывают так:  $\rho_4^{20}$ . Относительная плотность выражается отвлеченным числом. Если плотность воды была измерена не при 4 °С, то полученную величину относительной плотности жидкости необходимо пересчитать. Для этого плотность жидкости при данной температуре умножают на отношение плотности воды при той же температуре и плотности воды при 4 °С. Например, если надо пересчитать относительную плотность жидкости, определенную при 20 °С, на плотность воды при 4 °С, то

$$\rho_4^{20} = \rho_{20}^{20} \cdot \frac{0,99823}{1,00000} = \rho_{20}^{20} \cdot 0,99823.$$

Для ряда жидкостей и растворов даны поправочные температурные коэффициенты  $\alpha$ , позволяющие величину относительной плотности, определенную при произвольной температуре, привести к требуемой температуре (20 °С) по формуле

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \alpha \cdot (t - 20),$$

где  $t$  – температура, при которой определяется относительная плотность.

Плотность вещества, определенную без учета плотности воздуха, принято называть видимой плотностью. Видимая плотность ( $\rho'$ ) – это приблизительное значение плотности. Для пересчета видимой плотности вещества в фактическую пользуются формулой

$$\rho_{20} = \rho'_{20} \cdot (0,99823 - 0,0012) + 0,0012,$$

где 0,99823 – плотность воды при 20 °С; 0,0012 – плотность воздуха при 20 °С.



Определяют относительную плотность с помощью пикнометра, весов Мора-Вестфалья и ареометра. Результаты получают более точными, если они определены пикнометром, а наиболее быстрыми, но менее точными – ареометром.

#### **Определение относительной плотности при помощи пикнометра**

Для определения используют пикнометры различной емкости – от 1 до 100 мл. Удобнее брать для работы пикнометры емкостью 25...50 мл.

Предварительно пикнометр должен быть тщательно вымыт и высушен в сушильном шкафу. Затем его взвешивают на аналитических весах ( $P_1$ ). Взвешенный пикнометр наполняют водой и ставят в сосуд с водой на 5...10 мин. Температуру воды замеряют термометром. Когда вода в пикнометре примет температуру внешней среды, его вынимают, насухо вытирают, снимают жгутиком, сделанным из фильтровальной бумаги, лишнюю часть воды, находящуюся над уровнем штриха шейки пикнометра, закрывают стеклянной пробкой и производят второе взвешивание ( $P_2$ ). Затем воду из пикнометра выливают и его сушат в сушильном шкафу. Для ускорения сушки можно предварительно сполоснуть пикнометр смесью спирта с эфиром. Затем заливают в пикнометр испытуемую жидкость, выдерживают в водяной бане до требуемой по стандарту температуры и взвешивают ( $P_3$ ). Величину плотности жидкости вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1},$$

где  $P_3 - P_1$  – масса испытуемой жидкости;  $P_2 - P_1$  – масса воды.

Величину относительной плотности вычисляют до четвертого десятичного знака и приводят к величине требуемой температуры воды.

#### **Определение относительной плотности жидкости при помощи ареометра**

Ареометр представляет собой стеклянный тонкостенный цилиндрический стержень, расширяющийся к низу и заканчивающийся шарообразной или цилиндрической емкостью, заполненной свинцовой дробью (рис. 10).

Верхняя часть ареометра снабжена шкалой с делениями, обозначающими плотности жидкостей, в которые погружают ареометр, и температуру, при которой следует проводить определение.

Для определения плотностей различных растворов от 0,650 до 1,840 применяют набор из 17 ареометров. Для менее точных измерений плотностей растворов от 1,000 до 1,840 существует набор из

7 ареометров и один ареометр для определения плотности от 0,650 до 1,000.

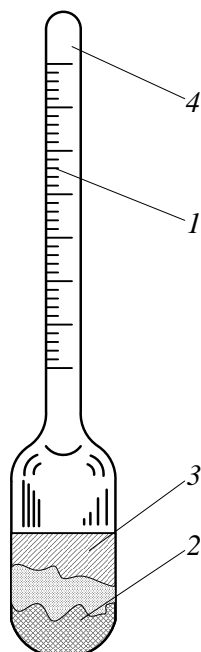


Рис. 10. Ареометр:  
1 – шкала; 2 – груз;  
3 – твердая замазка;  
4 – трубка

Если температура жидкости отличается от температуры, которая указана на шкале ареометра, то для пересчета показания ареометра в истинную относительную плотность  $\rho$  пользуются формулой

$$\rho = \rho_0 \cdot [1 - \beta \cdot (t - t_0)],$$

где  $\rho$  – истинная относительная плотность жидкости;  $\rho_0$  – плотность по показанию ареометра;  $\beta$  – коэффициент расширения стекла 0,0000244;  $t$  – температура жидкости;  $t_0$  – температура шкалы ареометра.

*Техника определения.* Сухой и чистый ареометр медленно опускают в жидкость, не касаясь стенок цилиндра. Через 3...5 мин производят отсчет по шкале. Отсчет можно производить по нижнему или по верхнему краю мениска (чаще всего по нижнему).

Ареометр после работы следует промыть водой, вытереть сухой тряпочкой и положить в набор. Если шейка ареометра покрыта жиром, то ее

протирают тряпочкой, смоченной спиртом.

При использовании формалина в процессах синтеза фенолоальдегидных и аминокальдегидных смол важно определить содержание формальдегида в нем. Для этого используют экспрессный метод – определение плотности раствора формальдегида (плотность формалина) денситометрическим методом. Зная плотность раствора, по табличным данным из литературных источников находят содержание формальдегида в растворе. В табл. 10 приведены плотности водных растворов формальдегида разной концентрации.

*Йодометрический метод (метод Ромийна)* основан на способности йода в щелочной среде количественно окислять альдегид в соответствующую кислоту. Избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

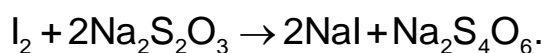
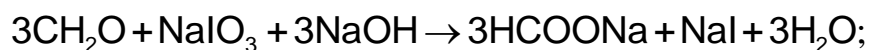


Таблица 11

## Плотность водных растворов формальдегида (18 °С)

Концентрация, %	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Концентрация, %	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
2	1000,8	22	1066,5
4	1010,6	24	1073,0
6	1016,2	26	1079,5
8	1022,0	28	1085,9
10	1028,0	30	1092,1
12	1034,2	32	1098,3
14	1041,0	34	1104,3
16	1047,5	36	1110,8
18	1053,9	38	1117,3
20	1060,2		

Из уравнений реакций следует, что на 1 моль альдегида расходуется 2 моль тиосульфата натрия и что 1 мл 0,1 *n* раствора тиосульфата натрия расходуется на *k* граммов альдегида (метод оксимирования на с. 77).

Для выполнения анализа необходимо приготовить растворы. 0,1 *n* раствор йода готовят в мерной колбе емкостью 1 л растворением 20...25 г йодистого калия квалификации х. ч. в 150 мл дистиллированной воды и добавляют 12,7 г йода х. ч. После растворения объем доводят дистиллированной водой до метки.

**Ход определения**

1 мл предварительно нейтрализованного раствора альдегида, отмеренного при помощи микробюретки, вносят в мерную колбу, взвешивают с точностью до 0,0002 г, приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 5 или 10 мл раствора, вносят в коническую колбу и добавляют 20 мл раствора щелочи и, в зависимости от объема взятой пробы, 20...30 мл раствора йода.

Раствор щелочи и кислоты отмеряют цилиндром, раствор йода наливают из бюретки.

Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем добавляют 30 мл раствора HCl и титруют выделившийся йод раствором в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования, до исчезновения синей окраски.

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт, вводя вместо анализируемого раствора альдегида 5 или 10 мл дистиллированной воды. Из полученных результатов принимают для расчета среднее значение.

Содержание альдегида  $x$  (в вес. %) и  $y$  (в об. %) рассчитывают по формулам:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot 5 (\text{в } 10)} \quad \text{и} \quad y = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k \cdot 250 \cdot 100}{1 \cdot 5 (\text{в } 10)},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $g$  – навеска альдегида, г;  $k$  – количество альдегида, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г.

Описанным методом нельзя пользоваться, если альдегид содержит вещества, легко вступающие в реакцию с иодом (спирт, ацетон). Метод наиболее распространен для определения формальдегида в очень разбавленных растворах, а также для анализа твердых полимеров формальдегида.

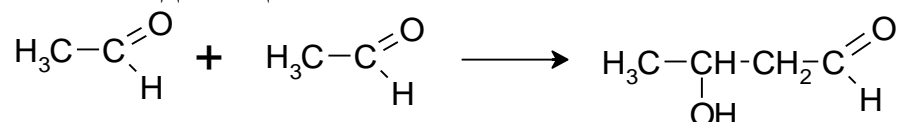
Навеску ацетальдегида (0,3...0,5 г) следует брать в колбу с водой, предварительно взвешенную с точностью до 0,0002 г.

## 17. Ацетальдегид

### 17.1. Строение и свойства ацетальдегида

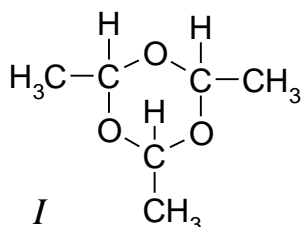
Ацетальдегид (уксусный альдегид) – бесцветная легкоподвижная жидкость с резким характерным запахом, с температурой кипения 20,2 °С и температурой плавления –123,5 °С. Молекулярный вес ацетальдегида  $M = 44,05$ , плотность  $\rho_4^{18} = 783 \text{ кг/м}^3$ , а показатель преломления  $n_D^{20} = 1,3392$ . Смешивается с водой, спиртом, эфиром, хлороформом. Водный раствор расслаивается при добавлении твердого хлористого кальция.

В присутствии воздуха или влаги ацетальдегид медленно окисляется в уксусную кислоту. При действии щелочи происходит альдольная конденсация:



Для ацетальдегида характерны все реакции альдегидов. В присутствии минеральных кислот ацетальдегид легко полимеризуется в жидкий циклический тример – паральдегид ( $T_{\text{кип}} = 124 \text{ °С}$ ;

$T_{пл} = 12,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) и кристаллический тетрамер – метальдегид. При нагревании обоих полимеров в присутствии серной кислоты происходит их полная деполимеризация.



Поскольку ацетальдегид очень летуч, удобнее во многих случаях применять паральдегид (I), представляющий собой бесцветную жидкость с характерным запахом, которая при охлаждении кристаллизуется. В 100 г воды при  $13 \text{ } ^\circ\text{C}$  растворяется 12 г паральдегида. При нагревании растворимость его уменьшается (6 г при  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), раствор мутнеет и расслаивается.

### **17.2. Меры безопасности при работе с ацетальдегидом**

Ацетальдегид летуч, с воздухом образует взрывоопасные смеси состава 3,97...57,0 об. %. Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Смеси ацетальдегида с воздухом, содержащие 3,97...57,0 об. %, взрываются при  $380...400 \text{ } ^\circ\text{C}$ , а смеси с кислородом – при  $140...143 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Паральдегид легко воспламеняется. Температура вспышки  $27 \text{ } ^\circ\text{C}$ . С воздухом паральдегид образует взрывоопасные смеси с нижним пределом взрывоопасности 1,3 об. %. Как и ацетальдегид, паральдегид раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз.

Поэтому работу с ацетальдегидом и паральдегидом необходимо проводить в вытяжном шкафу, соблюдая меры безопасности: хранить ацетальдегид и паральдегид в герметично закрытых склянках, избегать открытых источников нагрева.

### **17.3. Очистка ацетальдегида и паральдегида**

Паральдегид очищают перегонкой из колбы Вюрца с дефлегматором при нагревании на глицериновой бане.

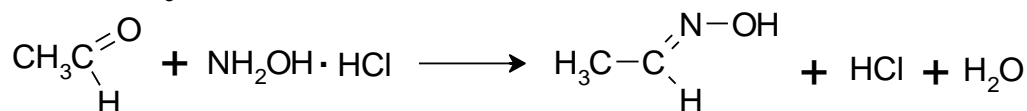
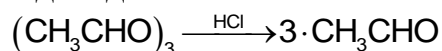
### **17.4. Анализ ацетальдегида и паральдегида**

#### **17.4.1. Количественное определение ацетальдегида**

Количественное определение ацетальдегида может быть проведено методом оксимирования, а также сульфитным и йодометрическим методами. Методики анализа приведены в разделе количественного определения формальдегида.

### 17.4.2. Количественное определение паральдегида

Метод оксимирования. Метод основан на деполимеризации паральдегида в присутствии кислот и определении образующегося ацетальдегида.



Перед выполнением анализа готовят 0,5 н раствор соляной кислоты, 1 н раствор солянокислого (сернокислого) гидроксиламина, 0,5 н раствор гидроксида натрия и 0,1%-й раствор индикатора – бромфенолового синего.

Проводят также качественный анализ паральдегида на присутствие в нем свободного ацетальдегида. Для этого 6 мл паральдегида смешивают с 2 мл 20%-го раствора КОН и 20 мл воды, выдерживают 1 ч при комнатной температуре. При наличии свободного ацетальдегида появляется коричневая окраска, а чистый паральдегид в таких условиях не окрашивается.

#### Ход определения

В коническую колбу наливают 10 мл раствора соляной кислоты и 20 мл раствора солянокислого гидроксиламина, а затем вносят 0,5 г предварительно нейтрализованного по бромфеноловому синему паральдегида, взвешенного с точностью до 0,0002 г. Затем колбу выдерживают 2 ч при комнатной температуре, периодически перемешивая, а затем 2 ч в термостате при 60 °С. После охлаждения содержимое колбы оттитровывают раствором едкого натра в присутствии бромфенолового синего.

Для анализа берут две пробы, одновременно проводят контрольный опыт без навески. Из полученных результатов для расчета принимают среднее значение.

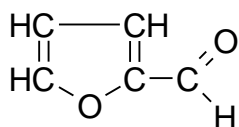
Содержание ацетальдегида рассчитывают по формуле, приведенной на с. 77.

## 18. Фурфурол

---

---

### 18.1. Строение и свойства фурфурола



Чистый фурфурол – бесцветная или слегка желтоватая жидкость со своеобразным запахом, с молекулярным весом, равным 96,08; плотностью







Затем в колбу приливают 45 мл 10%-го водного раствора уксуснокислого фенилгидразина и хорошо перемешивают содержимое колбы. Выпавший хлопьевидный осадок гидразона отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат в термостате при 40...50 °С. Высушенный осадок растворяют в небольшом количестве диэтилового эфира и осаждают фенилгидразон петролевым эфиром. Кристаллы фенилгидразона отфильтровывают и сушат до постоянной массы при 40...50 °С. Чистоту продукта проверяют по температуре плавления в стеклянном капилляре (97...98 °С).

Проводят два параллельных определения. Содержание фурфурола  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{96 \cdot a}{g \cdot 186} \cdot 100,$$

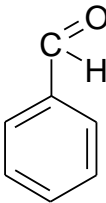
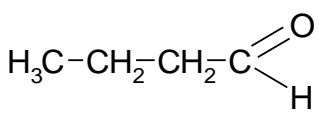
где  $a$  – масса полученного фенилгидразона, г;  $g$  – навеска фурфурола, г; 96 и 186 – молекулярные массы фурфурола и фенилгидразона.

## 19. Бензальдегид и масляный альдегид

Свойства бензальдегида и масляного альдегида приведены в табл. 12.

Таблица 12

Свойства альдегидов

Свойства	Бензальдегид	Масляный альдегид
1	2	3
Структурная формула и брутто-формула		
Молекулярный вес	106,12	72,10
Плотность $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1044,7	817
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,5456	1,3843
Температура плавления, °С	-26	-99
Температура кипения, °С	179,2 (760 мм рт. ст.); 73,8 (20 мм рт. ст.); 62 (10 мм рт. ст.)	75,7
Внешний вид, запах, цвет	Бесцветная жидкость с запахом горького миндаля	Бесцветная жидкость с резким удушливым запахом

1	2	3
Растворимость	В 100 г воды растворяется 0,3 г альдегида. Смешивается со спиртом, эфиром, бензолом и хлороформом	В 100 г воды растворяется 4 г альдегида. Смешивается со спиртом и эфиром
Действие на организм и меры безопасности	Раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, но благодаря малой летучести вредное действие его сравнительно незначительно. Хранить бензальдегид необходимо в склянке с пришлифованной пробкой. Работать в вытяжном шкафу	Раздражает слизистые оболочки глаз и кожу. При попадании на кожу альдегид следует смыть тампоном, смоченным спиртом. При раздражении глаз необходимо промыть их 2%-м раствором бикарбоната натрия, а затем водой. Хранить альдегид необходимо в герметично закрытой склянке. Работать в вытяжном шкафу
Очистка перед синтезом полимеров	Бензальдегид очищают перегонкой в вакууме из колбы Кляйзена или Вюрца с дефлегматором при нагревании на кипящей водяной бане	Масляный альдегид очищают перегонкой из колбы Вюрца с дефлегматором на водяной бане в вытяжном шкафу
Анализ чистоты	Количественно определение бензальдегида может быть проведено методами оксимирования и сульфитным, описание которых дано в разделе количественного определения формальдегида (с. 77)	Для количественного определения масляного альдегида могут быть применены методы оксимирования и сульфитный. Методики анализов приведены в разделе количественного определения формальдегида (с. 77)

## 20. Алифатические дикарбоновые кислоты

Из алифатических дикарбоновых кислот практический интерес для получения полимеров нашли, главным образом, адипиновая и себациновая кислоты. Полимеры на основе других алифатических дикарбоновых кислот никаких преимуществ в свойствах перед адипинатами и себацинатами не имеют, однако менее доступны для промышленного применения.

Основные сведения об адипиновой и себациновой кислотах приведены в табл. 13.

Таблица 13

Свойства адипиновой и себациновой кислот

Свойства	Адипиновая кислота	Себациновая кислота
1	2	3
Структурная формула и брутто-формула	$\text{H}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	$\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\right)_8-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$
Молекулярный вес	146,14	202,24
Плотность $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1360 (1345)	1207 (1231)
Показатель преломления	$n = 1,464; 1,506; 1,592$	$n = 1,470; 1,507; 1,589$
Температура плавления, °С	152...153 (сублимируется)	134...134,5 (возгоняется)
Температура кипения, °С	265 (100 мм рт. ст.)	352 (760 мм рт. ст., с разл.); 250 (20 мм рт. ст.)
Теплота сгорания, кал/г	4579,7	6415,2
Теплота растворения при 35...55 °С, кал/моль	16400	В бензоле – 210000
Внешний вид	Белый кристаллический порошок	Белые кристаллы в виде листочков
Растворимость, г/100 г воды	1,44 (15 °С); 3,08 (34,1 °С); 17,6 (60 °С); 94,8 (87,1 °С). Очень хорошо растворима в метаноле, плохо – в бензоле (0,250 моль/л при 65 °С), растворяется в этаноле, эфире, этилацетате	0,004 (0 °С); 0,10 (20 °С); 0,16 (35 °С); 0,22 (50 °С); 0,42 (65 °С). Плохо растворяется в воде, практически нерастворима в бензоле, но хорошо растворяется в спирте и эфире
Методы очистки	Адипиновую кислоту очищают перекристаллизацией из воды по методике, описанной для карбазолилтирана (с. 60). Полученные кристаллы сушат при 80 °С. Во избежание загрязнения адипиновой кислоты побочными дикарбоновыми кислотами проводят ряд перекристаллизаций из водных растворов азотной кислоты при 40...70 °С	Себациновую кислоту очищают перекристаллизацией из спирта. Выделенные кристаллы сушат при 80 °С. Методика очистки подобна очистке карбазолилтирана (с. 60)

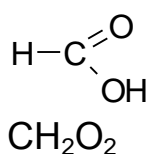
1	2	3
Химические свойства	<p>Константы диссоциации:  <math>K_1^{25} = 3,76 \cdot 10^{-5}</math>; <math>K_2^{25} = 2,4 \cdot 10^{-6}</math>.</p> <p>Адипиновая кислота намного устойчивее более низких гомологов и пимелиновой кислоты. Обладает всеми свойствами карбоновых кислот, способна образовывать соли с минеральными и органическими основаниями. Адипиновая кислота вступает в реакции поликонденсации с ди- и полифункциональными спиртами с образованием сложных полиэфиров. В результате поликонденсации с диаминами получают полиамиды. Кроме того, адипиновая кислота является сырьем для получения себаценовой кислоты, гексаметилендиамина, гексаметилендиизоцианата, а поэтому является сырьем для получения пластификаторов, волокон, пластмасс, пенополиуретанов и др. целей</p>	<p>Константы диссоциации:  <math>K_1^{25} = 2,6 \cdot 10^{-5}</math>; <math>K_2^{25} = 2,6 \cdot 10^{-6}</math>.</p> <p>Себаценовая кислота по термической стойкости превосходит все свои низшие гомологи, обладает всеми свойствами карбоновых кислот. При поликонденсации себаценовой кислоты с гексаметилендиамином получают полиамид-6,10. Используют себаценовую кислоту также для получения сополиамидов и сложных полиэфиров. Последние представляют интерес в качестве пластификаторов, смазок, а полиамиды – в качестве пластических масс и волокон</p>
Токсические свойства	<p>В отличие от глутаровой кислоты, обладающей нефротоксическим действием, адипиновая кислота оказывает лишь незначительное раздражающее действие на почки. Нетоксичность адипиновой кислоты позволяет широко ее использовать для подкисления продуктов питания</p>	<p>Себаценовую кислоту можно отнести к разряду нетоксичных</p>

1	2	3
Анализ чистоты	Адипиновую кислоту можно анализировать обычными титриметрическими методами, но лучше всего чистоту его определять измерением депрессии температуры плавления (с. 47). При анализе адипиновой кислоты и ее гомологов применяют также тонкослойную хроматографию (с. 56). В качестве элюентов используют смеси различных растворителей, например: 96%-й этанол : вода : 25%-й аммиак = 100 : 12 : 16; бензол : метанол : уксусная кислота = 45 : 8 : 4; диизопропиловый эфир : муравьиная кислота : вода = 90 : 7 : 3	Себациновую кислоту можно анализировать титриметрическим методом, по депрессии температуры плавления (с. 47), а также методами тонкослойной хроматографии (с. 56), хроматографией на бумаге и газожидкостной хроматографии

## 21. Mono- и полифункциональные алифатические карбоновые кислоты

### 21.1. Муравьиная кислота

#### 21.1.1. Свойства муравьиной кислоты



Муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Свойства муравьиной кислоты характеризуются следующими показателями.

Молекулярный вес, $M$	– 46,03
Плотность, $\rho_4^{20}$	– 1220 кг/м <sup>3</sup>
Показатель преломления, $n_D^{20}$	– 1,37140
Температура плавления, °С	– 8,25 (безводн.)
Температура кипения, °С	– 100,7
Скрытая теплота плавления, кал/г	– 66
Теплота испарения, кал/г	

при 100,5 °С	– 115,5
при 25 °С	– 103,3
Плотность водных растворов $\rho_4^{25}$ , кг/м <sup>3</sup>	
10 %	– 1025,6
50 %	– 1122,5
80 %	– 1190,2
90 %	– 1210,2
95 %	– 1219,1

Муравьиная кислота смешивается с водой, спиртом, эфиром. Растворяет многие органические и неорганические соединения. С водой образует постоянно кипящую смесь (азеотроп) с температурой кипения 107,2 °С, содержащую 77,4 % кислоты. HCOOH – наиболее сильная органическая кислота с константой диссоциации  $K^{25} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ . Она является сильным восстановителем и обладает всеми свойствами, присущими карбоновым кислотам. При нагревании ( $\approx 160$  °С) муравьиная кислота разлагается на CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Со спиртами в присутствии серной кислоты дает сложные эфиры – формиаты, которые находят широкое применение, наряду с самой муравьиной кислотой.

### 21.1.2. Меры безопасности при работе с муравьиной кислотой

Пары муравьиной кислоты раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, при попадании на кожу вызывает ожоги. С воздухом муравьиная кислота образует взрывоопасные смеси (муравьиная кислота : воздух = 1 : 6 и 1 : 2).

Работы с муравьиной кислотой необходимо выполнять в вытяжном шкафу. При работе необходимо надевать резиновые перчатки и очки или маску. Набирать кислоту в пипетку следует только при помощи резиновой груши.

При попадании на кожу пораженные места необходимо обильно (струей) промыть водой (после промывания раствором соды повреждения увеличиваются).

### 21.1.3. Очистка муравьиной кислоты от примесей

Муравьиную кислоту от примесей очищают перегонкой. Методика перегонки подобна описанной для очистки других жидких веществ (винилацетата – с. 23, метакриловой кислоты – с. 27 и др.).

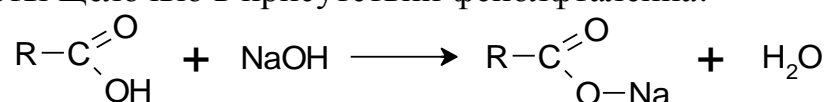
Для получения безводной муравьиной кислоты водную кислоту нагревают с фталевым ангидридом в круглодонной колбе с мешалкой и обратным холодильником в течение 6 ч. Количество фталевого ангидрида зависит от содержания воды в исходной муравьиной кислоте

и рассчитывается из расчета 1,5 моль фталевого ангидрида на 1 моль воды. При нагревании смеси ангидрид растворяется, а в дальнейшем при взаимодействии фталевого ангидрида с водой образуется фталевая кислота, которая по мере образования выпадает из раствора.

По окончании нагревания муравьиную кислоту отгоняют из реакционной смеси под небольшим вакуумом (например, в вакууме водоструйного насоса). Затем муравьиную кислоту повторно перегоняют из колбы Кляйзена с дефлегматором.

#### 21.1.4. Анализ карбоновых кислот

Содержание карбоновых кислот определяют титрованием навески кислоты щелочью в присутствии фенолфталеина:



Из уравнения реакции следует, что на одну карбоксильную группу расходуется одна молекула щелочи. Следовательно, 1 мл 0,1 н раствора NaOH расходуется на  $K$  г одноосновной,  $\frac{1}{2} K$  г двухосновной и  $\frac{1}{3} K$  г трехосновной кислоты.

Для одноосновной кислоты

$$K = \frac{M \cdot 0,1}{1000},$$

где  $M$  – молекулярный вес анализируемой кислоты.

Условия выполнения анализа определяются растворимостью кислоты.

Перед выполнением анализа необходимо приготовить 0,1 н раствор NaOH, 0,1 н раствор HCl и 1%-й раствор фенолфталеина.

#### Определение растворимых в воде кислот

Навеску 0,15...0,20 г кислоты, взвешенной с точностью до 0,0002 г, растворяют в 20...25 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды и титруют 0,1 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающей розовой окраски. Анализируют две навески и принимают средний результат.

Содержание кислоты  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V \cdot F \cdot K \cdot 100}{g},$$

где  $V$  – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованный на титрование, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора NaOH;  $K$  – количество одноосновной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора NaOH, г;  $g$  – навеска кислоты, г.

### Определение нерастворимых в воде кислот

К 0,15...0,20 г кислоты, взвешенной с точностью до 0,0002 г, приливают 50 мл 0,1 н раствора NaOH и выдерживают в закрытой пробкой колбе до полного растворения кислоты. Затем добавляют две-три капли фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором HCl до исчезновения окраски.

Анализируют две навески. Параллельно проводят контрольный опыт без навески кислоты. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание кислоты  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

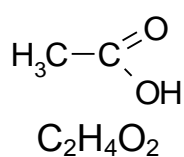
$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot K \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора HCl, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора HCl, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора HCl;  $g$  – навеска кислоты, г;  $K$  – количество одноосновной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора HCl, г.

Для определения нерастворимых в воде кислот навеску можно растворить в спирте и титровать щелочью в присутствии фенолфталеина. После добавки большей части щелочи, титрование заканчивают, разбавив раствор 1...2 объемами воды (окраска фенолфталеина в спирте и воде меняется при разных рН). Количество кислоты рассчитывают по приведенной для водорастворимых кислот формуле.

## 21.2. Уксусная кислота

### 21.2.1. Свойства уксусной кислоты



Уксусная кислота (метанкарбоновая, этановая кислота) – бесцветная жидкость с резким запахом, кислым вкусом. Свойства уксусной кислоты достаточно хорошо изучены. Молекулярный вес 60,05. Безводную уксусную кислоту называют «ледяной». Температура плавления безводной уксусной кислоты равна 16,73 °С, а температура кипения 118,1 °С (760 мм рт. ст.), 109 °С (560 мм рт. ст.), 98,1 °С (400 мм рт. ст.), 62,2 °С (100 мм рт. ст.) и 17,1 °С (10 мм рт. ст.). Показатель преломления  $n_D^{20} = 1,3720$ . Температуры плавления водных растворов уксусной кислоты зависят от концентрации кислоты в растворе (табл. 14).



Таблица 14

Зависимость температуры плавления водных растворов уксусной кислоты от ее концентрации в них

CH <sub>3</sub> COOH, %	T <sub>пл</sub> , °C	CH <sub>3</sub> COOH, %	T <sub>пл</sub> , °C
100	16,75	90,1	3,6
99	14,80	80,6	-7,4
98	13,25	66,4	-20,5
97	11,81	50,6	-19,8
96	10,17	20,8	-7,2
95,24	9,4	18,11	-6,3

Удельная теплоемкость уксусной кислоты  $c_p = 0,480$  кал/(г·К) (17 °С), теплота сгорания  $Q_{сг} = 209,4$  ккал/моль,  $\Delta H_{298}^0 = 116,4$  кал/моль, вязкость  $\mu = 1,21$  спз (20 °С), 0,79 спз (50 °С) и 0,46 спз (100 °С).

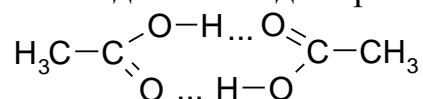
Уксусная кислота смешивается с водой, спиртом, эфиром, бензолом, четыреххлористым углеродом, пиридином и нерастворима в сероуглероде. При разбавлении уксусной кислоты водой происходит сокращение объема раствора. Максимальная плотность  $\rho = 1074,8$  кг/м<sup>3</sup> отвечает моногидрату. Ниже приведена плотность водных растворов уксусной кислоты разной концентрации (табл. 15).

Таблица 15

Плотность водных растворов уксусной кислоты

CH <sub>3</sub> COOH, %	$\rho_4^{15}$ , кг/м <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> COOH, %	$\rho_4^{15}$ , кг/м <sup>3</sup>
1	1007	60	1068,5
10	1014,2	70	1073,3
20	1028,4	77	1074,8
30	1041,2	80	1074,8
40	1052,3	90	1071,3
50	1061,5	100	1055,0

«Ледяная» уксусная кислота образует за счет водородных связей устойчивые до 250 °С димеры:



Уксусная кислота принадлежит к слабым кислотам с константой диссоциации  $K^{25} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

Гидроксильная группа уксусной кислоты очень реакционноспособна и может обмениваться на галогены, SH, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>, NHHN<sub>2</sub>, NHON и др. с образованием разных ее производных,

например ацетила хлористого –  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , уксусного ангидрида –  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , ацетамида –  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ , сложных эфиров (ацетатов) –  $\text{CH}_3\text{COOR}$ . Уксусная кислота находит разнообразное применение в технике.

### 21.2.2. Меры безопасности при работе с уксусной кислотой

Безводная уксусная кислота горюча, температура вспышки  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Пары уксусной кислоты раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Хроническое действие паров ведет к заболеваниям носоглотки и к конъюнктивитам. Предельно допустимая концентрация ее паров в воздухе  $0,005\text{ мг/л}$ . На коже кислота с концентрацией выше  $3\%$  вызывает ожоги и экземы, для глаз опасны уже  $2\%$ -е растворы. Работать с уксусной кислотой следует в вытяжном шкафу, в резиновых перчатках. Поврежденные места следует обильно промывать водой.

### 21.2.3. Очистка уксусной кислоты

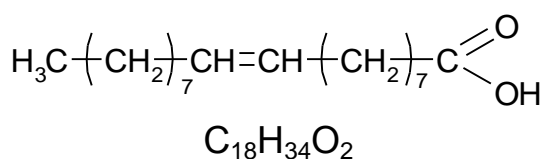
Уксусную кислоту очищают перегонкой. При укреплении уксусной кислоты ангидридом последний следует вводить в кислоту порциями, добавляя следующую порцию лишь после прекращения разогрева. Быстрая добавка ангидрида может привести к выбросу смеси из колбы. Укрепление следует проводить в вытяжном шкафу.

### 21.2.4. Анализ уксусной кислоты

Анализ уксусной кислоты проводят по методике, приведенной на с. 94.

## 21.3. Олеиновая кислота

### 21.3.1. Свойства олеиновой кислоты



Чистая олеиновая кислота (цис-октадецен-9-овая-1 кислота) – бесцветная или слабо-желтая маслянистая жидкость, без запаха. На воздухе кислота, особенно

содержащая примеси, окрашивается в бурый цвет и приобретает прогорклый запах. Кристаллизуется олеиновая кислота в двух формах, отличающихся по свойствам:  $\alpha$ -форме и стабильной  $\beta$ -форме. Свойства олеиновой кислоты характеризуются следующими показателями.

Молекулярный вес, $M$	– 282,45
Плотность $\rho_4^{20}$ , $\text{кг/м}^3$	– 890,6

Показатель преломления, $n_D^{20}$	
$\alpha$ -форма	– 1,45823
$\beta$ -форма	– 1,44179
Температура плавления, °С	
$\alpha$ -форма	– 13,6
$\beta$ -форма	– 16,25
Температура кипения, °С	
при 760 мм рт. ст.	– 360 (с разлож.)
при 10 мм рт. ст.	– 223...226
при 1 мм рт. ст.	– 176,5
Кислотное число, мг КОН/г	– 199
Йодное число, %	– 89,87

Олеиновая кислота нерастворима в воде, растворяется в спирте, эфире, бензоле и бензине. Олеиновая кислота обладает свойствами ненасыщенной кислоты с изолированной двойной связью. Последняя разрывается нормальным образом при окислении, озонировании, действии надкислот, галогенировании и т. д. В виде эфиров и глицеридов (часто в смеси с глицеридами других кислот) олеиновую кислоту применяют в качестве основы для получения лаков, покрытий, эмалей, олиф, красок. Некоторые эфиры применяются также в качестве пластификаторов. Соли олеиновой кислоты являются мылами и применяются в качестве эмульгаторов.

При попадании на кожу кислоту следует смыть тампоном, смоченным спиртом.

### 21.3.2. Очистка олеиновой кислоты

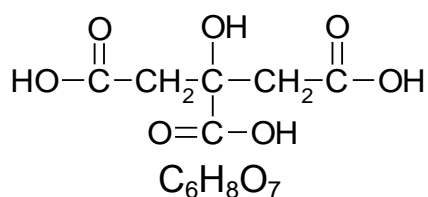
Для выделения более или менее чистой олеиновой кислоты смесь кислот (после гидролиза жира) фракционируют перегонкой в вакууме и затем подвергают неоднократной кристаллизации из 90%-го метанола.

### 21.3.3. Анализ олеиновой кислоты

Анализ олеиновой кислоты проводят по методике, приведенной на с. 94.

## 21.4. Лимонная кислота

### 21.4.1. Свойства лимонной кислоты



Лимонная кислота – бесцветные ромбические призмы без запаха или белый порошок приятного кислого вкуса. Растворимость в 100 г: воды –

133 г (20 °С) и 200 г (100 °С); абсолютного спирта – 76 г (15 °С); абсолютного эфира – 2,2 г (15 °С).

Свойства лимонной кислоты характеризуют приведенные ниже параметры.

Молекулярный вес,  $M$



Плотность,  $\rho_4^{20}$  (безводн.), кг/м<sup>3</sup> – 1542

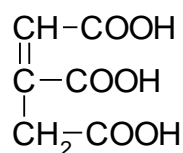
Температура плавления, °С



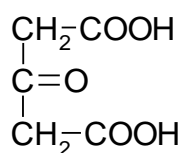
Константы диссоциации (18 °С)



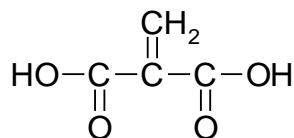
Лимонная кислота обнаруживает обычные свойства многоосновных кислот, давая три ряда солей и эфиров – кислых и полных. Она может быть проацилирована по ОН-группе. При нагревании до 175 °С лимонная кислота переходит в аконитовую (I) и ацетондикарбоновую (II) кислоту, а выше 175 °С образует итаконовую кислоту (III):



(I)



(II)



(III)

Лимонная кислота находит значительное применение в фармакологии и пищевой промышленности, в небольшом количестве ее употребляют в производстве некоторых алкидных смол. Триэтиловый и трибутиловый эфиры лимонной кислоты служат пластификаторами в производстве лаков.

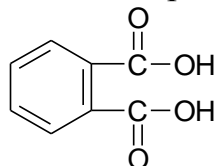
#### 21.4.2. Очистка лимонной кислоты

Лимонную кислоту очищают перекристаллизацией из воды. Из водных растворов она кристаллизуется с одной молекулой воды в виде больших ромбических призм. Безводную кислоту получают высушиванием при 130 °С. При перегонке лимонная кислота теряет  $\text{CO}_2$  и дает смесь ангидридов цитраконовой и итаконовой кислот.

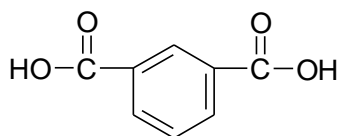
## 22. Ароматические дикарбоновые кислоты и их производные

### 22.1. Бензолдикарбоновые кислоты

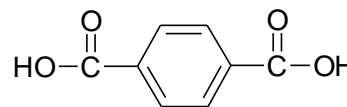
Наибольший практический интерес представляют бензолдикарбоновые кислоты  $C_6H_4(COOH)_2$  с молекулярной массой, равной 166,13, которые представлены тремя изомерами:



*o*-бензолдикарбоновая кислота,  
*o*-фталевая кислота  
(фталевая)



*m*-бензолдикарбоновая кислота,  
*m*-фталевая кислота  
(изофталевая)



*p*-бензолдикарбоновая кислота,  
*p*-фталевая кислота  
(терефталевая)

Свойства фталевых кислот охарактеризованы в табл. 16.

При нагревании *o*-фталевой кислоты выше температуры плавления или при действии дегидратирующих агентов она превращается во фталевый ангидрид. Фталевый ангидрид применяют чаще, чем фталевую кислоту, в различных синтезах.

Таблица 16

Свойства фталевых кислот

Свойства	Фталевая кислота	Изофталевая кислота	Терефталевая кислота
1	2	3	4
Внешний вид и температура плавления, °С	Блестящие листочки с $T_{пл} = 200\text{ °С}$ (с разлож.)	Белые кристаллы с $T_{пл} = 348\text{ °С}$	Белые кристаллы с $T_{пл} = 425\text{ °С}$ (в запаянном капилляре); при $300\text{ °С}$ сублимируется
Растворимость	В 100 г растворителя: в воде – 0,57 г ( $20\text{ °С}$ ), 7,68 г ( $85\text{ °С}$ ); в этаноле – 13,8 г ( $21,4\text{ °С}$ ); мало растворима в эфире, нерастворима в хлороформе	Плохо растворима в воде: 1 часть в 46 частях кипящей воды или в 7800 частей холодной воды	Растворима в горячей конц. $H_2SO_4$ , пиридине, диметилформамиде. Нерастворима в эфире, воде, ацетоне, хлороформе, уксусной кислоте. Плохо растворима в горячем спирте

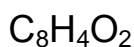
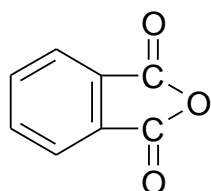
1	2	3	4
Константы диссоциации (20 °С)	$K_1 = 1,05 \cdot 10^{-3}$ ; $K_2 = 5,2 \cdot 10^{-6}$	$K_1 = 5,3 \cdot 10^{-4}$ ; $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-5}$	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-4}$ ; $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-5}$
Источники в промышленности	Получают (в виде ее ангидрида) окислением нафталина или <i>o</i> -ксилола	Получают окислением <i>m</i> -ксилола	Получают окислением <i>n</i> -ксилола или <i>n</i> -толуиловой кислоты

При взаимодействии со спиртами фталевая кислота образует сложные эфиры – маслянистые высококипящие жидкости, которые применяют в качестве пластификаторов (например, дибутилфталат или диоктилфталат), в газожидкостной хроматографии, в качестве манометрических жидкостей, рабочей жидкости в вакуумных диффузионных насосах. Диметилловый эфир (диметилфталат) обладает репелентными свойствами и применяется в составах, отпугивающих насекомых. Диаллиловый эфир (диаллилфталат) применяют в качестве сшивающего агента в производстве ненасыщенных сложных полиэфиров.

При действии на фталевую кислоту  $\text{PCl}_5$  образуется фталилхлорид (дихлорангидрид фталевой кислоты), который используется для получения ароматических сложных полиэфиров (полиарилатов) и ароматических полиамидов.

Свойства изофталевой и терефталевой кислот подобны свойствам фталевой. Из производных изофталевой кислоты наиболее востребован ее дихлорангидрид, а из производных терефталевой – ее дихлорангидрид и диметилловый эфир. Диметилловый эфир терефталевой кислоты (диметилтерефталат) – исходное сырье в производстве полиэтилентерефталата.

## 22.2. Фталевый ангидрид



Фталевый ангидрид (ангидрид *o*-бензолдикарбоновой кислоты, ангидрид *o*-фталевой кислоты) представляет собой бесцветные иглы с температурой плавления, равной 130,8 °С; температурой кипения 284 °С; молекулярной массой 148,11; плотностью  $\rho_4^{20} = 1527 \text{ кг/м}^3$ . Теплоемкость фталевого ангидрида  $c_p = 0,26 \text{ кал/град}$ , теплота испарения  $r = 12,91 \text{ ккал/моль}$ , теплота

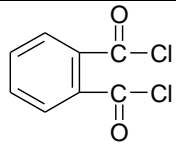
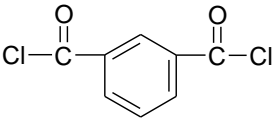
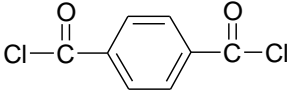
сгорания  $Q_N = 778,7$  ккал/моль ( $P = \text{const}$ ),  $\Delta H_{298}^0 = -110,1$  ккал/моль. Фталевый ангидрид почти нерастворим в холодной воде (0,6 % при 25 °С). В горячей воде гидролизуется в о-фталевою кислоту. Растворим в эфире, бензоле, хлороформе, мало растворим в бензине. При растворении в спиртах образует моноэфиры (кислые эфиры), с  $\text{PCl}_5$  образует фталилхлорид, с  $\text{NH}_3$  дает фталимид. При декарбоксилировании фталевого ангидрида в присутствии воды образуется бензойная кислота. При конденсации с фенолом фталевый ангидрид образует фенолфталеин. Фталевый ангидрид и фталевая кислота используются для синтеза промежуточных продуктов и красителей, а также для синтеза алкидных смол, полиарилатов, полиэфируретанов.

### 22.3. Хлорангидриды бензолдикарбоновых кислот

Свойства хлорангидридов бензолдикарбоновых кислот представлены в табл. 17.

Таблица 17

Свойства хлорангидридов бензолдикарбоновых кислот

Свойства	Хлорангидрид фталевой кислоты	Хлорангидрид изофталевой кислоты	Хлорангидрид терефталевой кислоты
1	2	3	4
Строение и название	 <i>o</i> -фталойлхлорид $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$	 <i>m</i> -фталойлхлорид $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$	 <i>p</i> -фталойлхлорид $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$
Молекулярная масса	203,02	203,02	203,02
Физическое состояние	Бесцветная маслянистая жидкость	Твердый белый порошок	Твердый белый порошок
Температура плавления, °С	16	43...44	83...84
Температура кипения, °С	281 (760 мм рт. ст); 131 (10 мм рт. ст)	263...266 (760 мм рт. ст); 141 (16 мм рт. ст); 112...115 (3 мм рт. ст)	276 (760 мм рт. ст); 136 (11 мм рт. ст); 115...118 (3 мм рт. ст)
Плотность $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1408,9	1388	1109,8

1	2	3	4
Способ получения	Взаимодействием фталевого ангидрида с пятихлористым фосфором при 150 °С в течение 12 ч	При кипячении изофталевой кислоты с хлористым тиоилом с пиридином или без него (подобно терефталевой)	1. Взаимодействием терефталевой кислоты (0,15 моль) и пятихлористого фосфора (0,3 моль) при 100 °С в течение 10 мин. 2. Кипячением 100 г терефталевой кислоты, 500 г хлористого тионила и 2 мл пиридина в течение 12 ч

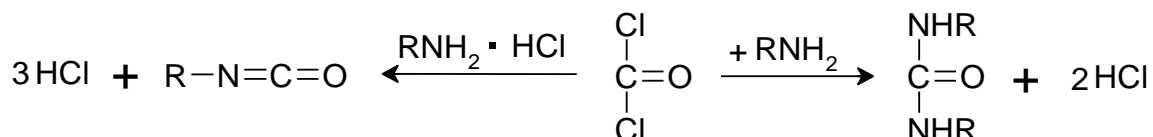
## 22.4. Фосген

### 22.4.1. Свойства фосгена

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \\ \text{COCl}_2 \end{array}$$
 Фосген – дихлорангидрид угольной кислоты. Это бесцветный газ с запахом, напоминающим запах прелого сена. Его молекулярный вес 99,92; температура кипения 8,2 °С; температура плавления –118 °С; плотность  $\rho_4^{20} = 1420,3 \text{ кг/м}^3$ ; температура критическая 182,3 °С; давление критическое 56 атм. Теплота образования фосгена из СО и Cl<sub>2</sub> равна 26140 кал; плотность паров фосгена по отношению к воздуху – 3,5.

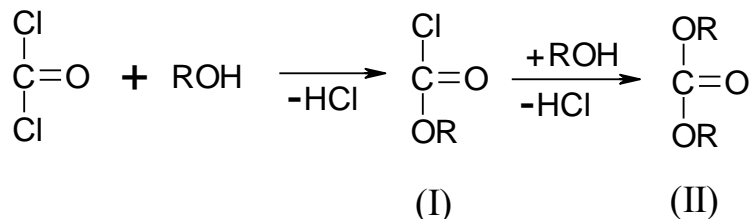
Фосген плохо растворим в воде, очень хорошо растворим в органических растворителях.

Газообразный фосген очень медленно гидролизуется парами воды, в жидкой фазе гидролиз происходит быстро. Едкие щелочи моментально гидролизуют фосген. При взаимодействии фосгена с аммиаком образуются в основном мочевины и хлористый аммоний. С аминами фосген образует, в зависимости от условий алкил(арил)-замещенные мочевины или изоцианаты (например, с хлоргидратом анилина):

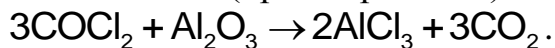


При взаимодействии фосгена со спиртами образуются хлоркарбонаты (I) и карбонаты (II):

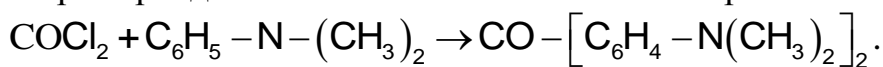




С солями карбоновых кислот фосген образует ангидриды, а с оксидами металлов (при нагревании) – галогениды металлов:



С третичными аминами ароматического ряда (в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) фосген образует производные ди- и трифенилметанового ряда, например с диметиланилином – кетон Михлера:



С гексаметилентетрамином (уротропином) фосген образует продукт присоединения (1 : 2).

Основным способом получения фосгена в промышленности является взаимодействие оксида углерода и хлора на активированном угле. Может быть получен также при окислении полихлорсодержащих углеводородов.

Фосген – важный промышленный продукт, применяемый для получения красителей ди- и трифенилметанового ряда, производных мочевины, треххлористого алюминия. Благодаря высокой реакционной способности находит применение для получения поликарбонатов при поликонденсации с бисфенолами.

#### 22.4.2. Анализ фосгена

Качественное и количественное определение фосгена можно проводить по дифенилмочевине –  $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , с температурой плавления  $235^\circ\text{C}$ , или по диэтоксифенилмочевине –  $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , с температурой плавления  $174^\circ\text{C}$ , получаемым при взаимодействии фосгена с анилином  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  или *n*-фенетидином  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ .

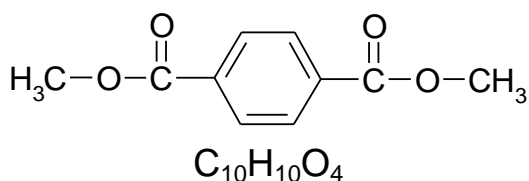
Можно использовать для качественного определения фосгена качественные реакции на хлор (окрашивание пламени в зеленый цвет, выпадение творожистого осадка при взаимодействии с  $\text{AgNO}_3$ ), а для количественного определения – традиционные макро- и микрометоды определения С, О и Cl в органических соединениях.

### 22.4.3. Меры безопасности при работе с фосгеном

Фосген – типичный представитель отравляющих веществ удушающего действия. Концентрации фосгена порядка 0,005 мг/л являются опасными, концентрации 0,1...0,3 мг/л в течение 15 мин – смертельными. При отравлении фосгеном наблюдается скрытый период действия, который в зависимости от степени поражения, длится от 2 до 12 ч.

Работа с фосгеном требует строгого соблюдения мер безопасности: обязательно наличие надежно работающей вентиляции, полной герметизации всего реакционного оборудования. Надежной защитой от фосгена является противогаз.

### 22.5. Диметиловый эфир терефталевой кислоты



Диметиловый эфир терефталевой кислоты (диметилтерефталат, ДМТФ) – это твердое кристаллическое вещество с температурой плавления 141...142 °С,

молекулярной массой 194,19. Выше точки плавления ДМТФ возгоняется. Плотность его  $\rho_4^{20} = 1630 \text{ кг/м}^3$ . В 100 г горячей воды растворяется 0,33 г ДМТФ, он растворим в диэтиловом эфире, умеренно растворим в холодном этиловом спирте.

Диметилтерефталат может быть получен при пропускании хлористого водорода в суспензию терефталевой кислоты в метиловом спирте или при нагревании терефталевой кислоты с метиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

Применяют ДМТФ в качестве исходного компонента для синтеза полиэфиров и, в частности, полиэтиленгликольтерефталата (полиэтилентерефталата, ПЭТФ). ПЭТФ перерабатывается в пленку и волокно «лавсан».

### 22.6. Очистка бензолдикарбоновых кислот и их производных. Меры безопасности при работе с ними

Способы очистки бензолдикарбоновых кислот и их производных, а также меры безопасности при работе с ними приведены в табл. 18.

Очистка бензолдикарбоновых кислот и их производных.  
Меры безопасности при работе с ними

Вещество	Способ очистки	Меры безопасности при работе
1	2	3
Фталевый ангидрид	Очищают сублимацией, а также перегонкой в вакууме в присутствии этиленгликоля или MgO, SO <sub>2</sub> , цеолитов, др. добавок. Процесс ведут при остаточном давлении 80 мм рт.ст. в колонне с пятью теоретическими тарелками и флегмовым числом 3 : 1. Температура в кубе – 220 °С. Собирают средний погон (85...90 % от загрузки). Из кубовых остатков можно выделить дополнительно фталевый ангидрид экстракцией метилэтилкетонем	Раздражает кожу и слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При попадании на кожу следует смыть водой с мылом. Работать в перчатках, в вытяжном шкафу
Диметилтерефталат	Очищают перегонкой в вакууме с добавкой адипиновой кислоты и/или перекристаллизацией. При нагревании растворяют в метаноле, кипятят 1 ч, фильтруют при 60 °С и охлаждают фильтрат в течение 1 ч при 10 °С. Промывают холодным метанолом и сушат в вакуумном шкафу при 70 °С	Подобно фталевому ангидриду
Терефталевая кислота	В зависимости от способа получения и характера примесей для получения мономерно чистой терефталевой кислоты используют разные способы очистки: фракционная кристаллизация, селективная экстракция растворителями, возгонка. В качестве экстрагентов пригодны вода, диэтиловый эфир, ацетон, ацетонитрил, уксусная кислота (50 г/г)	Подобно фталевому ангидриду
Изофталевая кислота	Способы очистки подобны очистке терефталевой кислоты. В основе большинства способов – несколько лучшая растворимость изофталевой кислоты в воде и органических растворителях	Подобно фталевому ангидриду
Хлорангидрид терефталевой кислоты	Перегоняют в вакууме из колбы Кляйзена с дефлегматором, отбирая фракцию с температурой кипения 115...116 °С (3 мм рт. ст), затем кристаллизуют из сухого гексана (100 г/700 мл) и получают чистый хлорангидрид с температурой плавления 81...82 °С	Подобно фталевому ангидриду

1	2	3
Хлорангидрид изофталевой кислоты	Очищают перегонкой в вакууме при 110 °С (8 мм рт. ст.) с последующей перекристаллизацией из сухого гексана (50 мл гексана на 100 г хлорангидрида). После охлаждения до 21...24 °С выкристаллизовывается чистое вещество с $T_{пл} = 42...43$ °С	Подобно фталевому ангидриду
Хлорангидрид фталевой кислоты	Очищают перегонкой в вакууме, отбирая фракцию с $T_{кип} = 131...133$ °С (9...10 мм рт. ст.). Затем приемник охлаждают в бане со смесью льда и соли, получают вещество с $T_{пл} = 11...12$ °С	Подобно фталевому ангидриду

### 22.7. Анализ бензолдикарбоновых кислот и их производных

Ароматические дикарбоновые кислоты и их производные анализируют теми же методами, что и другие кислоты, их ангидриды, эфиры или хлорангидриды.

#### 22.7.1. Анализ бензолдикарбоновых кислот

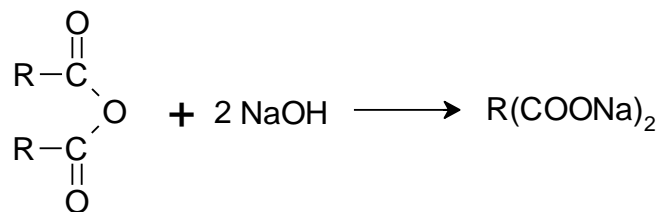
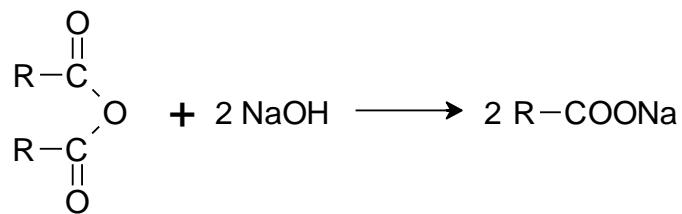
Наиболее удобным и распространенным способом анализа бензолдикарбоновых кислот является титрование. Селективное титрование ароматических дикарбоновых кислот проводят в среде различных растворителей разными основаниями, например спиртовым гидроксидом калия в растворе алифатических кетонов, диметилформамида или смеси пиридина с бензолом. Определить дикарбоновые кислоты в смеси с другими карбоновыми кислотами можно методом потенциометрического титрования, воспользовавшись большими различиями их  $pK_a$ .

Количественный анализ трех изомерных бензолдикарбоновых кислот проводят спектрофотометрическим методом в среде хлористого водорода с водным метанолом. Максимум поглощения *o*-, *m*- и *n*-изомеров наблюдается при 275, 289 и 298 нм соответственно.

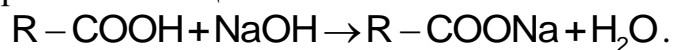
#### 22.7.2. Анализ фталевого ангидрида

Количественное определение ангидридов проводят по одной из методик, описанных при анализе кислот (с. 94).

Содержание ангидридов карбоновых кислот определяют титрованием навески ангидрида щелочью в присутствии фенолфталеина:



Если в ангидриде присутствует кислота, она тоже оттитровывается щелочью



Количество щелочи, затрачиваемое на титрование 1 г ангидрида и кислоты, различно, следовательно различны и их кислотные числа:

$$\text{КЧ}_A = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{98} = 1145;$$

$$\text{КЧ}_K = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{116} = 967.$$

Для смеси малеинового ангидрида и малеиновой кислоты

$$\text{КЧ}_{\text{см}} = 1145 \cdot x + 967 \cdot (1 - x) = 967 + 178 \cdot x,$$

где  $x$  – содержание малеинового ангидрида в 1 г анализируемой смеси, г.

Содержание ангидрида в смеси  $x$  (в %) можно рассчитать по следующим формулам:

$$\text{КЧ} = \frac{\text{КЧ}_{\text{см}} - 967}{178} \cdot 100 \text{ – малеиновый ангидрид;}$$

$$\text{КЧ} = \frac{\text{КЧ}_{\text{см}} - 637}{73} \cdot 100 \text{ – масляный ангидрид;}$$

$$\text{КЧ} = \frac{\text{КЧ}_{\text{см}} - 934}{165} \cdot 100 \text{ – уксусный ангидрид;}$$

$$\text{КЧ} = \frac{\text{КЧ}_{\text{см}} - 675}{83} \cdot 100 \text{ – фталевый ангидрид.}$$

Примеси, содержащиеся во фталевом ангидриде, анализируют химическими методами, полярографией и ультрафиолетовой спектрофотометрией. Все имеющие значения примеси можно быстро и легко определить методом газовой хроматографии. Наилучшие результаты получены с использованием колонок диаметром 3 мм,

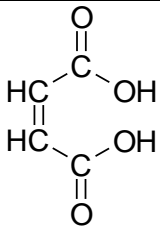
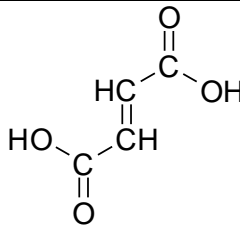
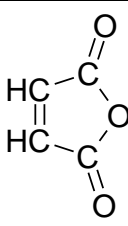
заполненных кремнийорганическим абсорбентом. Колонку прогревают при 220 °С и при этой температуре в изотермическом режиме при скорости пропускания гелия 60 мл/мин (давление на входе 2 атм) проводят анализ. Пробу фталевого ангидрида растворяют в 50 мл *o*-дихлорбензола. В хроматограф вводят пробу 10 мкл. Если раствор получается слегка мутным, часть *o*-дихлорбензола заменяют 5 мл ацетона.

## 23. Непредельные дикарбоновые кислоты

Практическое значение в синтезе полимеров имеют малеиновая и фумаровая кислоты, малеиновый ангидрид. Характеристики их свойств приведены в табл. 19.

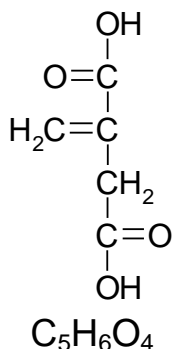
Таблица 19

Характеристика свойств непредельных кислот

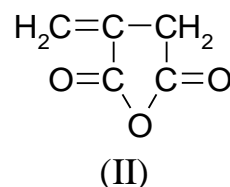
Свойства	Малеиновая кислота	Фумаровая кислота	Малеиновый ангидрид
1	2	3	4
Структурная формула			
Название	Цис-этилендикарбоновая кислота	Транс-этилендикарбоновая кислота	Ангидрид этилен-1,2-цисдикарбоновой кислоты
Молекулярный вес	116,07	116,07	98,06
Внешний вид	Бесцветные кристаллы	Бесцветные моноклинные призмы	Бесцветные кристаллы (ромбовидные иглы)
Температура кипения, °С	160	290	199,9
Температура плавления, °С	131	287	52,8
Плотность $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1590	1635	1480
Растворимость	Легко растворяется в воде – 78,8 г в 100 г воды (25 °С) и 392,6 г в 100 г воды (97,5 °С);	Трудно растворима в воде: 0,69 г в 100 г воды (17 °С) и 9,8 г в 100 г воды (100 °С);	Смешивается с диоксаном, водой (с образованием малеиновой кислоты, теплота гидратации – 8,33 кал/моль),

1	2	3	4
	легко растворима в эфире, трудно – в бензоле	трудно растворима почти во всех растворителях, несколько лучше – в эфире	со спиртами (с образованием диалкилмалеинов). Хорошо растворяется в ацетоне (70 %), этилацетате (53 %), хлороформе (34 %), бензоле (33 %). Ограниченно растворяется в четыреххлористом углеороде (0,6 %), керосине (0,25 %)
Другие свойства	Константы диссоциации: $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-6}$ . При нагревании выше 200 °С или на свету легко переходит в фумаровую кислоту	Константы диссоциации: $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 3 \cdot 10^{-5}$ . При УФ-облучении превращается в малеиновую кислоту	Вязкость, пз: 0,0153 (70 °С), 0,0099 (100 °С). Теплота сгорания 333,9 кал/моль. Теплота образования 112,2 кал/моль. Теплота кристаллизации 2,75 кал/г. Теплота парообразования 10,5 кал/г
Получение в промышленности	Окислением бензола или фурфуrolа $C_6H_6 + O_2 \longrightarrow C_4H_2O_3 + CO_2 + H_2$ ( $\Delta H = -428$ ккал/моль)	Кипячением 30...40%-го водного раствора малеиновой кислоты с HCl. Содержится во многих растениях, особенно в грибах	Парофазным каталитическим окислением бензола, а также фурфуrolа над $V_2O_5$ . При перегонке малеиновой и фумаровой кислот над $P_2O_5$
Химические свойства	Образует диметилловый эфир с $T_{кип} = 205$ °С; диэтиловый эфир с $T_{кип} = 223$ °С; имид с $T_{пл} = 93$ °С.	Образует диметилловый эфир с $T_{пл} = 70$ °С и $T_{кип} = 147$ °С (16 мм рт. ст.)	Взаимодействует с сопряженными диеновыми соединениями с образованием ангидридов циклогександикарбоновых кислот. Сополимеризуется с олефинами по свободно-радикальному механизму с образованием насыщенных полимеров линейного строения. Поликонденсация для получения ненасыщенных сложных полиэфиров
	Двойная связь в обеих кислотах легко восстанавливается, например амальгамой натрия, с образованием янтарной кислоты $HOOC-(CH_2)_2-COOH$ . Гидратация приводит к образованию рацемической яблочной кислоты $HOOC-CH(OH)-CH_2-COOH$ . Поликонденсацией с ди- и полифункциональными спиртами образуют ненасыщенные сложные полиэферы		

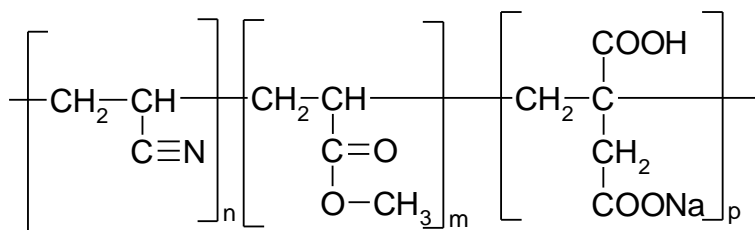
### 23.1. Итаконовая кислота



Итаконовая кислота является еще одним представителем дикарбоновых кислот, содержащих в своей структуре ненасыщенную двойную связь. Это твердое вещество с молекулярным весом 130,10 у. е., температурой плавления 167...168 °С и константой диссоциации (25 °С):  $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$  и  $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-6}$ . Итаконовая кислота присоединяет по двойной связи галогены и галогеноводороды (против правила Марковникова). При обработке итаконовой кислоты хлористым тионилем образуется ангидрид (II), с температурой плавления 68 °С.



Со спиртами образуются эфиры итаконовой кислоты, например диметилловый эфир с температурой кипения 208 °С и диэтиловый с температурой кипения 155 °С (95 мм рт. ст.). Итаконовая кислота легко при стоянии полимеризуется, а также сополимеризуется с акриловыми мономерами и со стиролом. Например, сополимер 97 % акрилонитрила, 5,7 % метилакрилата и 1,3 % натриевой соли итаконовой кислоты используется в промышленности для получения волокна нитрон:



Элементарные звенья итаконата натрия в составе сополимера облегчают окрашивание волокна.

### 23.2. Анализ непредельных дикарбоновых кислот

Анализ непредельных дикарбоновых кислот подобен анализу алифатических и ароматических дикарбоновых кислот, описанных ранее на с. 94 и с. 107.

Чистоту кислот можно оценить, определяя температуры их плавления, содержание карбоксильных групп титриметрически, содержание непредельных групп бромид-броматным способом.



## 24. Алифатические дифункциональные спирты

### 24.1. Свойства алифатических диолов

Свойства наиболее востребованных в синтезе полимеров дифункциональных спиртов приведены в табл. 20 и 21.

Таблица 20

Свойства дифункциональных спиртов

Название спирта	Строение	$M$	$\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	$T_{пл}$ , °C	$T_{кип}$ , °C	$\eta$ при 20 °C, сп
Этиленгликоль (гликоль) (ЭГ)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \end{array}$	62,07	1109	1,4346	-13,0	197,7 (760 мм рт. ст.); 105,8 (20 мм рт. ст.); 96...98 (14 мм рт. ст.); 89 (10 мм рт. ст.)	20,9
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{O} \quad \text{H}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3 \end{array}$	106,12	1116	1,4472	-7,2	287,4 (760 мм рт. ст.); 133 (14 мм рт. ст.); 128 (10 мм рт. ст.)	35
Пропиленгликоль (ПрГ)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 \end{array}$	76	1036	1,4326	-	187,3 (760 мм рт. ст.); 85 (10 мм рт. ст.)	56
Дипропиленгликоль (смесь изомеров) (ДПрГ)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3 \end{array}$	131	1023	1,4440	-	232 (760 мм рт. ст.); 116 (10 мм рт. ст.)	-
Бутандиол-1,4 (БД)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 \end{array}$	90	1019	1,4454	20,1	229 (760 мм рт. ст.); 118 (10 мм рт. ст.)	-

Таблица 21

Растворимость гликолей

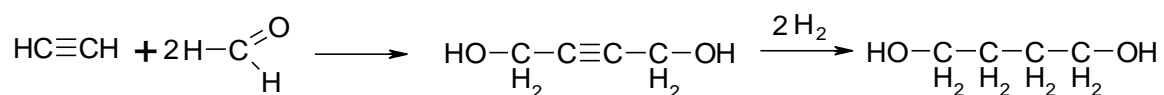
Растворитель	Растворимость при 25 °C, г в 100 г растворителя			
	ЭГ	ДЭГ	ПрГ	БД
1	2	3	4	5
Вода	Смешивается во всех соотношениях			
Этанол	То же			
Ацетон	То же			

1	2	3	4	5
Эфир	8,9	19,5	Смешивается во всех соотношениях	3,1
Бензол	6,0	45,5	23,8	0,3
Четыреххлористый углерод	6,6	35,5	30,5	0,4

## 24.2. Очистка алифатических диолов

Среди различных диолов наиболее востребованы в качестве мономеров – этилен- и диэтиленгликоли, пропилен- и дипропиленгликоли, а также бутандиол. Известны различные методы синтеза гликолей, однако основным промышленным способом их получения является гидратация соответствующих эпоксидов.

Бутандиол-1,4 получают взаимодействием ацетилена и формальдегида с последующим гидрированием образующегося в первом процессе бутиндиола водородом при 40...50 °С, давлении около 10 атм на никеле Ренея:



Гликоли – бесцветные сиропообразные жидкости сладкого вкуса, без запаха, гигроскопичны. Очищают этиленгликоль и другие гликоли перегонкой в вакууме по методике, описанной ранее для очистки стирола (с. 11), метилметакрилата (с. 27), акрилонитрила (с. 35).

Бутандиол очищают перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения 106 °С (0,7 мм рт. ст.).

## 24.3. Меры безопасности при работе с алифатическими диолами

Гликоли представляют собой стабильные вязкие жидкости или кристаллические вещества. Они не обладают корродирующим действием и даже наиболее низкокипящий из них пропиленгликоль ( $T_{\text{кип}} = 187,3$  °С) имеет точку воспламенения 107 °С (открытая чашка).

Гликоли относятся к разряду малотоксичных веществ. Поскольку они имеют низкую упругость паров, то обычно при вдыхании при комнатной температуре не возникает опасность отравления. Вредное воздействие могут оказывать пары гликолей, брызги жидких и пыль твердых гликолей. Гликоли плохо проникают через кожу, не вызывают раздражения кожи.

При однократном пероральном введении этиленгликоля  $LD_{50}$  для крыс составляет 5,5...8,5 г/кг, для человека не превышает 1,4 г/кг. При переходе к полиэтиленгликолям токсичность резко уменьшается. Пропиленгликоль практически нетоксичен.

В целях безопасности следует работать с гликолями в вытяжном шкафу, избегать нагревания на открытом огне. При попадании на кожу смыть водой или протереть спиртом.

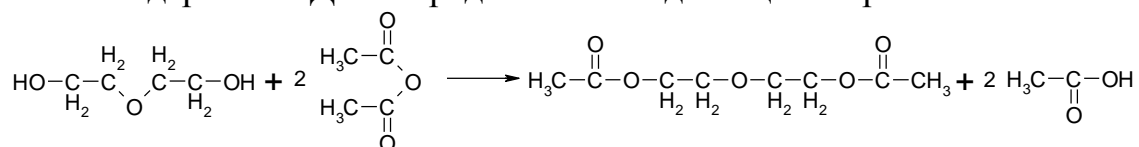
#### 24.4. Анализ алифатических диолов

Чистоту гликолей можно контролировать с помощью газовой хроматографии. В большинстве случаев методы ИК- и ПМР-спектроскопии недостаточно чувствительны для определения небольшого количества примесей. Можно также судить о чистоте гликолей посредством определения их физических констант, приведенных выше (см. с. 112).

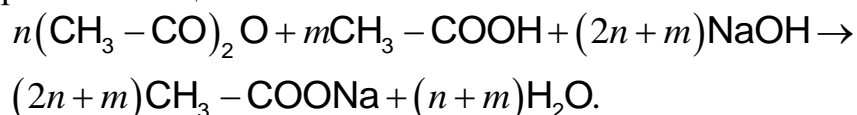
Количественный анализ гликолей основан, как правило, на этерификации их уксусным ангидридом. После гидролиза избытка ангидрида уксусную кислоту оттитровывают гидроксидом натрия.

##### 24.4.1. Количественное определение диэтиленгликоля

Содержание ДЭГ определяют методом ацетилирования:



Избыток уксусного ангидрида и выделившуюся кислоту оттитровывают щелочью:



Реакцию ацетилирования проводят в среде пиридина, который связывает выделяющуюся уксусную кислоту и предотвращает гидролиз полученного сложного эфира. Для гидролиза образовавшейся соли перед титрованием добавляют воду.

Для выполнения анализа необходимо приготовить ацетилирующую смесь. Для этого 450 мл свежеперегнанного пиридина смешивают с 250 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и хранят в темной склянке. Для получения чистого и сухого пиридина его сушат твердым NaOH или KOH в течение суток, а затем перегоняют из колбы с елочным дефлегматором над твердым NaOH или KOH. Собирают фракцию, отгоняющуюся при 115...116 °С. Для предотвращения

попадания паров воды к форштоссу или приемнику необходимо присоединить трубку с прокаленным хлористым кальцием.

Для выполнения анализа готовят также 1 *n* раствор NaOH и 1%-й спиртовой раствор фенолфталеина.

#### **Ход определения**

В 2 круглодонные колбы емкостью 300 мл с пришлифованными шариковыми холодильниками помещают навески 0,4...0,5 г диэтиленгликоля, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и приливают пипеткой по 10 мл ацетилирующей смеси. Колбы соединяют с холодильниками и содержимое колб нагревают на закрытой плитке или песчаной бане при легком кипении в течение 20 мин. После охлаждения через верх холодильников в колбы приливают по 100 мл дистиллированной воды и содержимое колб титруют 1 *n* раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления устойчивой слабо-розовой окраски.

Параллельно проводят в тех же условиях контрольный опыт (без навески диэтиленгликоля). Из полученных результатов принимают среднее значение.

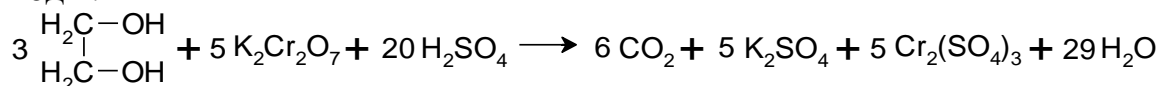
Содержание диэтиленгликоля *x* (в %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,05306 \cdot 100}{g},$$

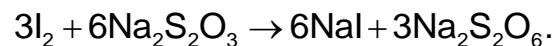
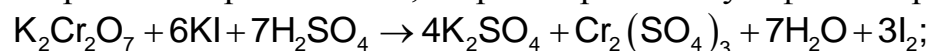
где  $V_1$  – объем 0,1 *n* раствора NaOH, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 *n* раствора NaOH, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 *n* раствора NaOH;  $g$  – навеска диэтиленгликоля, г; 0,05306 – количество диэтиленгликоля, соответствующее 1 мл точно 0,1 *n* раствора NaOH, г.

#### **24.4.2. Количественное определение этиленгликоля бихроматным методом**

Бихроматный метод основан на окислении этиленгликоля в кислом растворе бихроматом калия с образованием диоксида углерода и воды:



Избыток бихромата калия реагирует с иодистым калием, выделяя йод, который оттитровывают 0,1 *n* раствором тиосульфата натрия:



Для выполнения анализа готовят раствор бихромата калия: 76 г  $K_2Cr_2O_7$ , химически чистого, высушенного при 110...120 °С, растворяют в 250 мл дистиллированной воды, добавляют 150 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Кроме того, готовят 10%-й раствор KI, 0,1 н. раствор  $Na_2S_2O_3$ , 1%-й раствор крахмала.

#### *Ход определения*

Около 2 г этиленгликоля, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу емкостью 500 мл, растворяют в дистиллированной воде и добавляют воду до метки. 25 мл хорошо перемешанного раствора вносят пипеткой в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют пипеткой 25 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  и цилиндром 50 мл  $H_2SO_4$ . Смесь нагревают на кипящей водяной бане в колбе, закрытой вставленной в нее воронкой в течение 2 ч.

После охлаждения содержимое колбы количественно переносят во вторую мерную колбу, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. 50 мл этого раствора переносят пипеткой в колбу емкостью 750 мл, добавляют цилиндром 20 мл раствора KI и закрывают колбу пробкой. Через 5 мин смесь разбавляют 400...500 мл воды и титруют выделившийся иод раствором  $Na_2S_2O_3$ , добавляя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях, добавляя вместо исследуемого раствора гликоля 25 мл дистиллированной воды. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание этиленгликоля  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0006207 \cdot 20 \cdot 10 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $Na_2S_2O_3$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $Na_2S_2O_3$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора  $Na_2S_2O_3$ ;  $g$  – навеска этиленгликоля, г; 0,0006207 – количество этиленгликоля, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора  $Na_2S_2O_3$ , г.

### 24.4.3. Определение содержания этиленгликоля методом ацетилирования

Содержание этиленгликоля (навеска около 0,3 г) можно также определить методом ацетилирования по методике, описанной для диэтиленгликоля (с. 114).

Содержание этиленгликоля  $x$  (в %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,03104 \cdot 100}{g}$$

## 25. Полифункциональные алифатические спирты

### 25.1. Свойства полифункциональных алифатических спиртов

Свойства полифункциональных алифатических спиртов приведены в табл. 22.

Таблица 22

Свойства полифункциональных алифатических спиртов

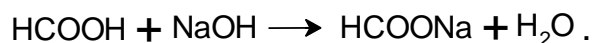
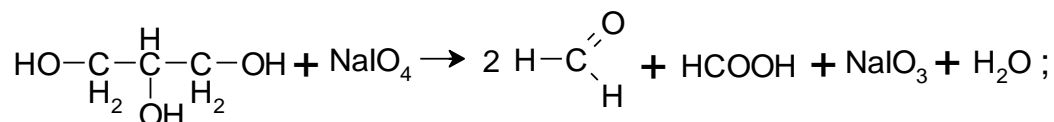
Свойства	Глицерин	Пентаэритрит
1	2	3
Строение	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{OH} \quad \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{H}_2 \\   \\ \text{OH} \\ \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4 \end{array}$
Молекулярный вес	92,09	136,15
Плотность $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1260,4	1397
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,47399	—
Температура кипения, °С	290 (с разложением); 182 (14 мм рт. ст.); 166 (9 мм рт. ст.)	276 (30 мм рт. ст.)
Температура плавления, °С	17,9	263,5
Физическое состояние	Сиропообразная бесцветная вязкая жидкость сладкого вкуса, без запаха	Бесцветные кристаллы

1	2	3
Растворимость	Глицерин смешивается во всех отношениях с водой, этиловым и метиловым спиртами, анилином, ацетоном; растворяется в смеси $\text{CHCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1 : 1); в абс. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2 : 1). Нерастворим в бензоле, жирах, бензине, $\text{CS}_2$ и др.	В воде: 7,1 % (25 °С); 19,3 % (55 °С); 76,6 % (100 °С). В этиленгликоле – 12,9 % (100 °С); глицерине – 10,3 % (100 °С); формамиде – 21 % (100 °С); пиридине – 3,7 % (100 °С). В ацетоне, эфире, бензоле и других растворителях мало растворим
Другие свойства	Теплота образования – 157,9 ккал/моль (18 °С, 760 мм рт. ст.); теплота испарения 21,1 ккал/моль (55 °С). Теплоемкость $c_p = 0,5795$ ккал/моль (26,4 °С). Вязкость 8,30 пуаз (20,3 °С)	–
Способ очистки	Перегоняют в вакууме и с перегретым паром	Перекристаллизовывают из воды
Химические свойства	Свойства глицерина определяются наличием в нем трех гидроксильных групп: образуют металлические производные – глицераты, галогенгидрины, сложные эфиры и др.	Обладает всеми свойствами полиатомных спиртов: образует ацетаты, нитраты, сульфаты, ацетали, сложные эфиры и др.

## 25.2. Анализ полифункциональных алифатических спиртов

### 25.2.2. Количественное определение глицерина периодатным методом

Метод основан на окислении глицерина периодатом натрия и определении количества выделившейся в результате окисления муравьиной кислоты:



Для количественного определения глицерина периодатным методом готовят раствор периодата натрия: 60 г  $\text{NaIO}_4$  х.ч. растворяют в дистиллированной воде, содержащей 120 мл 0,1 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и

доводят объем до 1 л. Для выполнения анализа также необходимо приготовить 0,125 н раствор NaOH и 50%-й водный раствор этиленгликоля.

### Ход определения

0,3...0,4 г глицерина, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в конические колбы емкостью 500 мл и приливают 50 мл дистиллированной воды. Добавляя по каплям раствор NaOH, доводят рН раствора до  $8,1 \pm 0,1$  (по универсальному индикатору), после чего добавляют пипеткой 50 мл раствора  $\text{NaIO}_4$ . Полученную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин, добавляют 10 мл раствора этиленгликоля и еще через 20 мин титруют раствором NaOH до  $\text{pH} = 8,1 \pm 0,1$  (по универсальному индикатору).

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт, вводя вместо раствора глицерина 50 мл дистиллированной воды. Контрольную пробу титруют до  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,1$ .

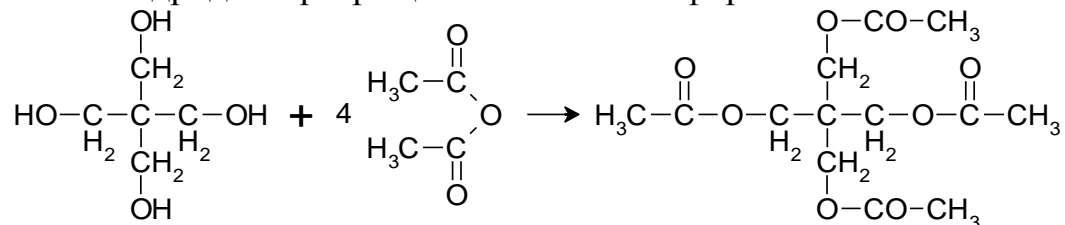
Содержание глицерина  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,01151 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,125 н раствора NaOH, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,125 н раствора NaOH, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,125 н раствора NaOH;  $g$  – навеска глицерина, г; 0,01151 – количество глицерина, соответствующее 1 мл точно 0,125 н раствора NaOH, г.

### 25.2.2. Количественное определение пентаэритрита методом ацетилирования

Методом ацетилирования можно определить в пентаэритрите содержание гидроксильных групп, которые при взаимодействии с уксусным ангидридом превращаются в сложноэфирные:



Выделившуюся уксусную кислоту и непрореагировавший уксусный ангидрид оттитровывают щелочью.



Для выполнения анализа готовят ацетилирующую смесь, 1 *n* раствор NaOH и 1%-й спиртовой раствор фенолфталеина так же, как описано при выполнении анализа диэтиленгликоля (с. 114).

### Ход определения

Навеску 0,3 г пентаэритрита, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонные колбы емкостью 250 мл с пришлифованными холодильниками, приливают пипеткой 10 мл ацетилирующей смеси и нагревают с обратным холодильником в течение 30 мин при легком кипении. Затем через верх холодильника добавляют 50 мл дистиллированной воды, охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающей розовой окраски.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески.

Содержание пентаэритрита  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,03404 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 *n* раствора NaOH, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 *n* раствора NaOH, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 *n* раствора NaOH;  $g$  – навеска пентаэритрита, г; 0,03404 – количество пентаэритрита, соответствующее 1 мл точно 0,1 *n* раствора NaOH, г.

## 26. Амины

### 26.1. Дифункциональные первичные алифатические амины

Свойства дифункциональных алифатических аминов представлены в табл. 23.

Таблица 23

Свойства дифункциональных алифатических аминов

Свойства	Этилендиамин	Гексаметилендиамин	Полиэтиленполиамин
1	2	3	4
Строение и название	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (основание) 1,2-диаминоэтан	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ $\text{C}_2\text{H}_{16}\text{N}_2$ 1,6-диаминогексан	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ Н $n = 1 \dots 4$
Молекулярный вес	60,10	116,2	103...232
Температура плавления, °С	8,5	42	–

Окончание табл.23

1	2	3	4
Температура кипения, °С	117,2 (760 мм рт. ст.)	204...205 (760 мм рт. ст.) 100 (20 мм рт. ст.)	–
Растворимость	Смешивается с водой и спиртом. Нерастворим в бензоле и эфире	Растворим в воде, спиртах, феноле, бензоле, эфире	Растворяется в воде, спиртах, бензоле, эфире
Физическое состояние	Свободное состояние – бесцветная вязкая жидкость, сильнощелочная, с запахом аммиака. На воздухе дымит	Кристаллы с резким запахом, сильно дымящие на воздухе	Вязкая жидкость с резким характерным запахом аминов
Другие свойства	$\rho_4^{20} = 892 \text{ кг/м}^3$ ; $n_D^{26} = 1,4540$ . С кислотами образует соли, хорошо растворимые в воде. Константа диссоциации $K^{25} = 8,5 \cdot 10^{-5}$ . Обладает свойствами аминов: вступает в поликонденсацию с дикарбоновыми кислотами, образуя полиамиды. Отверждает эпоксидные смолы	Возгоняется при нагревании, образуя длинные игольчатые кристаллы. Гигроскопичен. С кислотами образует соли. Хорошо поглощает углекислый газ. Обладает всеми свойствами аминов: с дикарбоновыми кислотами образует полиамиды; отверждает эпоксидные смолы	Получается при аминировании дихлорэтана водным раствором аммиака. Гигроскопичен. С кислотами образует соли. Отверждает эпоксидные смолы
Действие на организм человека	Раздражает слизистую оболочку носа. При длительном действии на кожу может вызвать ожоги. При попадании на кожу этилендиамин следует тщательно смыть водой	Ядовит, раздражает кожу. При попадании на кожу следует тщательно смыть водой	Ядовит. Вызывает раздражение верхних дыхательных путей, может вызывать дерматиты. При попадании на кожу необходимо тщательно смыть водой
Очистка от примесей	Этилендиамин очищают перегонкой из колбы с дефлегматором при нагревании на глицериновой бане. К форштоссу или приемнику следует присоединить трубку с прокаленным хлористым кальцием и натронной известью	Гексаметилендиамин перегоняют в вакууме. К форштоссу или приемнику присоединяют трубку с прокаленным хлористым кальцием и натронной известью	При перегонке в вакууме из ПЭПА отгоняются примеси этилендиамина и других низших диаминов

## 26.2. Анализ алифатических диаминов

### 26.2.1. Количественное определение этилендиамина

Метод основан на способности этилендиамина образовывать соли с кислотами:



Для выполнения анализа готовят 0,1 *n* раствор соляной кислоты и 1%-й раствор индикатора – метилового оранжевого.

#### Ход определения

Навеску 0,1...0,15 г этилендиамина, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в 15...20 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды и титруют соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого. Анализируют две пробы и из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание этилендиамина  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V \cdot F \cdot 0,003 \cdot 100}{g},$$

где  $V$  – объем 0,1 *n* раствора HCl, израсходованный на титрование, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 *n* раствора HCl;  $g$  – навеска этилендиамина, г; 0,003 – количество этилендиамина, соответствующее 1 мл точно 0,1 *n* раствора HCl, г.

### 26.2.2. Количественное определение гексаметилендиамина

Метод основан на особенности гексаметилендиамина образовывать соли с кислотами. Определение проводится по приведенной для этилендиамина методике (навеска около 0,2 г). Содержание гексаметилендиамина  $x$  (в %) рассчитывается по формуле

$$x = \frac{V \cdot F \cdot 0,00581 \cdot 100}{g}.$$

### 26.2.3. Количественное определение полиэтиленполиамина

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) представляет собой смесь этилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетрамина и других более сложных продуктов, получаемых при аминировании дихлорэтана водным раствором аммиака.

Отверждающую способность ПЭПА по отношению к эпоксидным смолам можно охарактеризовать содержанием аминогрупп, т. е. аминным числом, которое определяют титрованием навески ПЭПА 1 *n* раствором HCl. Каждая аминогруппа присоединяет 1 моль кислоты с

образованием соли, поэтому можно рассчитать содержание аминогрупп, а затем и необходимое для отверждения количество ПЭПА.

Для выполнения количественного определения аминогрупп в ПЭПА потребуется 1 *n* раствор HCl и 1%-й раствор метилового оранжевого.

#### Ход определения

Навеску 0,2...0,3 г полиэтилполиамиона, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в 15...20 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды и титруют 0,1 *n* раствором HCl в присутствии метилового оранжевого. Анализируют две пробы и из полученных результатов принимают среднее значение.

Аминное число – АЧ (в мг HCl/г) – рассчитывают по формуле

$$АЧ = \frac{V \cdot F \cdot 0,0365 \cdot 1000}{g},$$

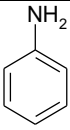
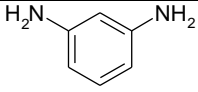
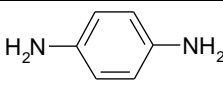
где *V* – объем 0,1 *n* раствора HCl, затраченный на титрование, мл; *F* – поправочный коэффициент 0,1 *n* раствора HCl; *g* – навеска ПЭПА, г.

### 26.3. Свойства первичных ароматических диаминов

В табл. 24 представлены свойства первичных ароматических аминов.

Таблица 24

Свойства первичных ароматических аминов

Свойства аминов	Анилин	<i>m</i> -Фенилендиамин	<i>n</i> -Фенилендиамин
1	2	3	4
Строение	 $C_6H_5NH_2$ Аминобензол (фениламин)	 $C_6H_8N_2$ <i>m</i> -Диаминобензол	 $C_6H_8N_2$ <i>n</i> -Диаминобензол
Физическое состояние	Бесцветная вязкая жидкость со своеобразным запахом	Бесцветные ромбические кристаллы (из спирта), темнеющие на свету и на воздухе	Бесцветные пластинчатые кристаллы (из эфира), темнеющие на свету и на воздухе
Молекулярный вес	93,12	108,14	108,14
Температура плавления, °С	-6,15	63...64 Сублимируется	147 Сублимируется

1	2	3	4
Температура кипения, °С	184,4 (760 мм рт. ст.); 102 (50 мм рт. ст.); 92 (33 мм рт. ст.); 71 (9 мм рт. ст.)	287 (760 мм рт. ст.); 147 (10 мм рт. ст.)	267 (760 мм рт. ст.)
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{15}^{15} = 1026,8$	$\rho_{20}^{80} = 1142,1$	–
Показатель преломления	$n_D^{20} = 1,5863$	$n_D^{57,7} = 1,6339$	–
Растворимость	Смешивается со спиртом, бензолом, эфиром, ацетоном во всех соотношениях. В 100 г воды растворяется 3,4 г (20 °С), 6,4 г (90 °С). Анилин растворяет ряд металлов (К, Na, Mg, Ca и др.) с образованием металламидов	Легко растворим в воде и спирте, меньше – в эфире	Растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле, мало растворим в воде
Очистка от примесей	Анилин очищают перегонкой при атмосферном давлении или в вакууме. Степень очистки контролируется по показателю преломления	Можно очистить перекристаллизацией из воды, из спирта. Степень очистки контролируют по температуре плавления	Очищают перекристаллизацией из эфира. Степень очистки контролируют по температуре плавления
Действие на организм человека	Ядовит. Действует на кровь, вызывая превращения оксигемоглобина в метгемоглобин. Всасывается через кожу. Предельно допустимая концентрация его в воздухе 3 мг/м <sup>3</sup> (0,005 мг/л)	Все изомеры фенилендиаминов обладают токсическим действием на центральную нервную систему, расширяют сосуды слизистых оболочек, действуют на кровь, превращая оксигемоглобин в метгемоглобин	
	Работать с аминами необходимо в вытяжном шкафу, защищать руки перчатками. При попадании на кожу тщательно смыть ватным тампоном, смоченным спиртом, а затем водой		

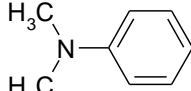
Ароматические первичные амины – реакционноспособные соединения. С минеральными кислотами они образуют соли, ацилируются, диазотируются, взаимодействуют с альдегидами. Они находят широкое применение в производстве красителей, используются для синтетических и аналитических целей, а также для получения аниноформальдегидных смол и ароматических полиамидов, противостарителей синтетических каучуков и резин.

#### 26.4. Третичные амины

Свойства третичных аминов представлены в табл. 25.

Таблица 25

Свойства третичных аминов

Свойства	Пиридин	Диметиланилин
1	2	3
Строение	 $C_6H_5N$	 $C_6H_{11}N$
Молекулярный вес	79,1	121,18
Плотность $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	981,9	956
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,5102	1,56083
Температура плавления, °С	-41,8	2,45
Температура кипения, °С	115,5 (760 мм рт. ст.)	194 (760 мм рт. ст.); 126 (100 мм рт. ст.)
Физическое состояние	Бесцветная жидкость со специфическим запахом	Желтоватая маслянистая жидкость с характерным неприятным запахом
Растворимость	Гигроскопичен. Образует с водой постоянно кипящую смесь состава $C_6H_5N \cdot 3H_2O$ с $T_{кип}$ 92...93 °С. Смешивается с водой, спиртом, эфиром и многими органическими растворителями	Нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле и кислотах
Другие свойства	Пиридин – слабое основание, образующее соли с сильными кислотами. Константа диссоциации $K^{25} = 2,4 \cdot 10^{-9}$	Перегоняется с водяным паром. Слабое основание. Константа диссоциации $K^{18} = 2,42 \cdot 10^{-10}$ . Соли минеральных кислот неустойчивы в водных растворах

1	2	3
Действие на организм человека	Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, действует на кожу. При попадании на кожу пиридин следует тщательно смыть водой. Пиридин образует с воздухом взрывоопасные смеси состава 1,8...12,4 об.%. Температура вспышки 20 °С	Обладает токсическим действием как при вдыхании паров, так и при попадании на кожу жидкого диметиланилина. Следует его немедленно смыть тампоном, смоченным спиртом или раствором борной кислоты
Очистка от примесей	Для получения чистого и сухого пиридина его сушат твердым NaOH или KOH в течение суток, а затем перегоняют из колбы с елочным дефлегматором над твердыми NaOH и KOH. Собирают фракцию, отгоняющуюся при 115...116 °С. Для предотвращения попадания паров воды к форштосу или приемнику необходимо присоединить трубку с хлористым кальцием	Диметиланилин очищают перегонкой в вакууме из колбы Кляйзена с небольшим елочным дефлегматором. О степени чистоты судят по показателю преломления

## 27. Амиды

### 27.1. Свойства мочевины и меламина

В табл. 26 представлены свойства мочевины и меламина.

Таблица 26

Свойства мочевины и меламина

Свойства	Мочевина	Меламин
1	2	3
Строение	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{H}_2 \end{array}$ <p>Карбамид</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{NH}_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}=\text{N} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>2,4,6-триамино-1,3,5-триазин; цианурамид</p>

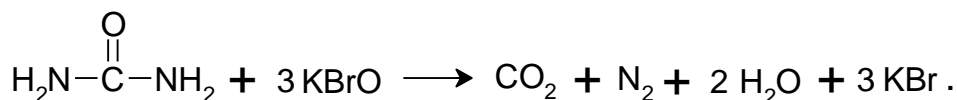
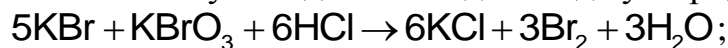
1	2	3
Молекулярный вес	60,06	126,12
Плотность, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1335	1571
Температура плавления, °С	132,7	250
Физическое состояние	Бесцветные длинные иглы или плоские призмы	Белый кристаллический порошок
Термостойкость	<p>Достаточно устойчива при <math>T_{пл}</math>, но при более высокой температуре разлагается, выделяя аммиак и биурет</p> $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ <p>При нагревании в вакууме до 120...130 °С возгоняется</p>	При сублимации (около 345 °С) разлагается
Растворимость	В 100 г воды при 20 °С растворяется 105 г мочевины; при 100 °С – 745 г; в 100 г спирта при 15 °С растворяется 20 г и при 100 °С – 100 г. Почти не растворяется в эфире, хлороформе, бензоле	Хорошо растворяется в растворах щелочей, горячей воде (хуже в холодной) и горячем спирте, глицерине, гликоле и пиридине. Не растворяется в эфире и других органических растворителях
Основность	Водные растворы мочевины имеют нейтральную на лакмус реакцию, но наличие NH <sub>2</sub> -групп обуславливают слабый основной характер: константа диссоциации $K^{25} = 1,5 \cdot 10^{-14}$	Слабое, но более сильное, чем мочевина, основание: водные растворы меламина имеют слабощелочную реакцию
Способы очистки от примесей	Мочевину очищают от примесей перекристаллизацией из воды или спирта	Меламин очищают перекристаллизацией из воды
Другие свойства	Теплоемкость 22,4 кал/(моль·К) (при 24,8 °С); теплота образования (из элементов) 79 ккал/моль; теплота сгорания 151,6 ккал/моль; теплота плавления 57,8 кал/г; теплота растворения в воде 57,8 кал/г, в спирте 50,2 кал/г	Константы диссоциации в воде: $K_1 = 1,26 \cdot 10^{-9}$ ; $K_2 = 1,58 \cdot 10^{-14}$ ; $K_3 = 1,0 \cdot 10^{-17}$ . С кислотами меламин образует соли
Опасности при работе	Аэрозоль с концентрацией до 500 мг/м <sup>3</sup> воздуха не взрывается	Пыль меламина взрывается в воздухе при концентрации 252 г/м <sup>3</sup>



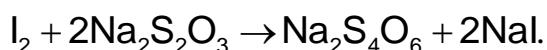
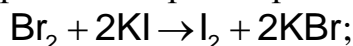
## 27.2. Анализ амидов

### 27.2.1. Количественное определение карбамида методом Бородина–Плена

Метод основан на способности бромноватисто-кислых солей разлагать мочевины с выделением диоксида углерода, азота и воды:



Избыток брома выделяет из иодистого калия иод, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



По количеству вступившего в реакцию брома определяют содержание мочевины.

Для выполнения анализа необходимо приготовить: 0,1 *n* раствор бромид-бромата калия, растворением в 1 л дистиллированной воды 10,0 г  $\text{KBr}$  х.ч. и 2,8 г  $\text{KBrO}_3$  х.ч.; раствор  $\text{HCl}$   $\rho = 1,124 \text{ г/см}^3$ ; 25%-й раствор  $\text{KOH}$ ; 10%-й раствор  $\text{KI}$ ; 0,1 *n* раствор тиосульфата натрия; 1%-й раствор крахмала.

Растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KI}$ , дистиллированную воду отмеряют цилиндром.

#### Ход определения

Примерно 1 г мочевины, взвешенной с точностью до 0,0002 г, растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в дистиллированной воде и доливают воду до метки. В конические колбы с пришлифованными пробками емкостью 500 мл наливают из бюретки 50 мл раствора бромид-бромата калия и 5 мл соляной кислоты. Смесь хорошо перемешивают и приливают 12 мл раствора  $\text{KOH}$ . Цвет раствора при этом изменяется от коричневого до светло-желтого. Колбы закрывают пробками и через 5 мин приливают 30 мл дистиллированной воды и пипеткой 10 мл раствора мочевины. После перемешивания содержимое колбы нейтрализуют несколькими каплями 1 *n* раствора  $\text{HCl}$  до желто-коричневой окраски (необходимо избегать избытка кислоты!), перемешивают и выдерживают 1 ч при комнатной температуре. Затем приливают 20 мл 10%-го раствора  $\text{KI}$  и 10 мл соляной кислоты.

Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , добавляя к концу титрования крахмал.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт, в котором вместо раствора мочевины, приливают 10 мл дистиллированной воды.

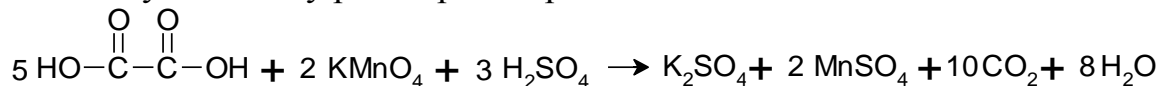
Содержание мочевины  $x$  (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,001 \cdot 50}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ;  $g$  – навеска мочевины, г; 0,001 – количество мочевины, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , г.

### 27.2.2. Количественное определение меламина оксалатным методом

Метод основан на способности меламина количественно осаждаться щавелевой кислотой в виде монооксалата меламина  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  в условиях, при которых его растворимость в воде минимальна. Высушенный осадок монооксалата меламина растворяют затем в разбавленной серной кислоте и титруют выделившуюся щавелевую кислоту раствором перманганата калия:



Для выполнения анализа потребуется: 20%-й раствор щавелевой кислоты в спирте-ректификате; этиловый спирт-ректификат, лед; 1 н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,05 н раствор  $\text{KMnO}_4$ , приготовленный растворением 1,58 г  $\text{KMnO}_4$  в 1 л дистиллированной воды.

#### Ход определения

Примерно 0,1 г меламина, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют при нагревании в конической колбе емкостью 50 мл в 20 мл дистиллированной воды до полного растворения пробы. Полученный раствор охлаждают и при непрерывном перемешивании сливают в стакан, в который предварительно налито 5 мл 20%-го раствора щавелевой кислоты. Для количественного переноса исследуемого образца колбочку тщательно ополаскивают 5 мл дистиллированной воды, которую приливают в стаканчик.

Смесь выдерживают при температуре ниже 4 °С в течение 30 мин, а затем фильтруют через фильтр Шота, используя для полного переноса осадка часть фильтрата. Осадок на фильтре промывают 5 раз порциями спирта-ректификата по 5 мл, предварительно охлажденного до температуры ниже 4 °С. Промытый осадок сушат при 105 °С в течение 30 мин, растворяют в 100 мл 1 н раствора серной кислоты, нагревают до 70 °С и титруют 0,05 н раствором  $\text{KMnO}_4$  до слабой, сохраняющейся в течение 1 мин светло-фиолетовой окраски.

Содержание меламина  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V \cdot F \cdot 0,00315}{g} \cdot 100,$$

где  $V$  – объем 0,05 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованный на титрование, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,05 н раствора  $\text{KMnO}_4$ ;  $g$  – навеска меламина, г; 0,00315 – количество меламина, соответствующее 1 мл точно 0,05 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , г.

## **28. Диизоцианаты**

---

---

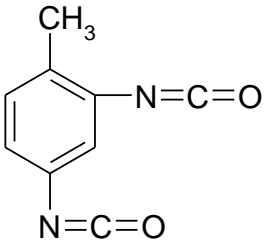
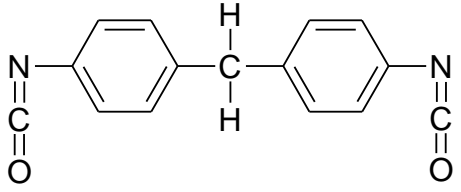
### **28.1. Свойства диизоцианатов**

Диизоцианаты – продукты взаимодействия первичных алифатических или ароматических ди- и триаминов с фосгеном. В табл. 26 приведены физические свойства некоторых диизоцианатов, применяемых при получении полиуретанов.

### **28.2. Меры безопасности при работе с диизоцианатами**

Диизоцианаты относятся к веществам раздражающего действия, поражающим слизистые оболочки органов дыхания и глаз. При попадании на кожу могут вызвать дерматиты. Алифатические диизоцианаты, например гексаметилендиизоцианат, более летучи, чем толуилендиизоцианаты, и, следовательно, более токсичны. Дифенилметандиизоцианат – твердое вещество, а потому более безопасен. В результате раздражения гортани появляется кашель, после чего наблюдается учащенное дыхание и общие симптомы астмы. После изолирования пострадавших от источника раздражения они быстро выздоравливали, но у многих оставалась повышенная чувствительность (идиосинкразия).

## Свойства диизоцианатов

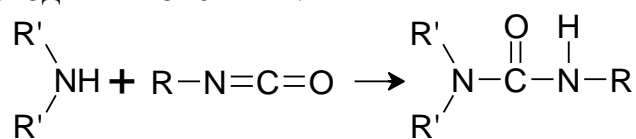
Название	Формула	М	$\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	$T_{пл}$ , °С	$T_{кип}$ , °С	$T_{всп}$ , °С
2,4-Толуилендиизоцианат		174,15	1217,8	1,5678	19,5...21,5	121 (10 мм рт. ст.)	132
1,6-Гексаметилендиизоцианат	$O=C=N-(CH_2)_6-N=C=O$	168,19	1046,0	1,4580	-67	127 (10 мм рт. ст.); 140...142 (21 мм рт. ст.)	140
4,4'-Дифенилметандиизоцианат		250	1190 <sup>50</sup>	-	37...38	194...199 (5 мм рт. ст.)	202

Все работы с диизоцианатами следует проводить в вытяжном шкафу, применяя защитные очки и перчатки. При попадании диизоцианатов на кожу следует промыть пораженное место спиртом, а затем водой с мылом. При попадании в глаза, надо немедленно промыть их водой или растительным маслом.

### 28.3. Количественное определение аминного эквивалента

Аминный эквивалент – характеристика реакционной способности изоцианатных групп – может быть определен для любого диизоцианата.

Аминным эквивалентом называют число граммов диизоцианата, вступающего в реакцию с 1 моль вторичного амина с образованием производных мочевины:



Для выполнения анализа потребуется: 0,5 н раствор HCl; 2 н раствор дибутиламина в толуоле; 0,5%-й раствор бромфенолового синего; изопропиловый спирт; толуол.

#### Ход определения

В две чистые сухие колбы Эрленмейера (конические колбы) емкостью 250...500 мл с пришлифованными пробками вносят навески диизоцианата (1...3 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, приливают пипеткой по 25 мл толуола и после растворения взбалтыванием добавляют по 20 мл 2 н раствора дибутиламина в толуоле.

Колбы закрывают пробками, хорошо перемешивают содержимое и выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Затем добавляют по 100 мл изопропилового спирта и титруют 0,5 н раствором HCl в присутствии индикатора – бромфенолового синего до появления желтой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт без навески диизоцианата.

Аминный эквивалент  $A$  рассчитывают по формуле

$$A = \frac{g}{(V_2 - V_1) \cdot F},$$

где  $V_2$  – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_1$  – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,5 н раствора HCl;  $g$  – навеска диизоцианата, мг.

## 29. Этилен

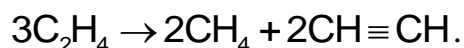
### 29.1. Свойства этилена

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$       Этилен (этен) – простейший непредельный углеводород. При нормальных условиях представляет собой бесцветный газ со слабым сладковатым запахом.

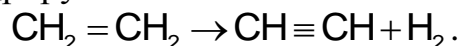
Свойства этилена характеризуют нижеследующие показатели.

Молекулярный вес	28,05
Температура плавления, °С	169,5
Температура кипения, °С	103,8
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
при –103,8 °С	569,9
при 0 °С и 760 мм рт. ст.	0,9740
	(по отношению к воздуху)
при 0 °С и 760 мм рт. ст.	1,26
Показатель преломления, $n_D^{-103,8}$	1,363
Критические параметры	
Давление, МПа (кгс/см <sup>3</sup> )	5 (50)
Температура, К (°С)	282,5 (9,5)
Плотность, кг/м <sup>3</sup> (г/см <sup>3</sup> )	220 (0,22)
Удельная теплоемкость,	
при –193 °С, кал/моль	14,8
при 15 °С, кал/моль	10,07
при 20 °С, Дж/(кг·К) (ккал/(кг·°С))	2325 (0,55)
Теплота испарения при 133,3 Па, кДж/кг (ккал/кг)	481 (115)
Теплота сгорания, ккал/моль	
при $P = const$	333,35
при $\vartheta = const$	341,4

Растворимость газообразного этилена в 1 объеме растворителя: 0,25 в воде; 3,59 в спирте. При нагревании выше 350...400 °С этилен разлагается:



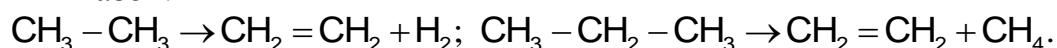
При более высоких температурах этилен преимущественно дегидрируется:



Этилен – очень реакционноспособное соединения. Его химические свойства обусловлены межуглеродной двойной связью и проявляются в большой склонности к реакциям присоединения. К числу производств, основанных на использовании этилена и получивших широкое промышленное развитие, относятся в первую очередь

полимеризация и сополимеризация этилена, его окисление в этиленоксид, гидратация в этиловый спирт. Из общего количества используемого в различных странах этилена 25...40 % расходуется в производстве полиэтилена, 20...40 % перерабатывается в спирт, до 25 % идет на получение оксида этилена, около 10 % приходится на долю производства стирола (через этилбензол), примерно столько же на дихлорэтан, хлорвинил и другие хлорпроизводные.

Основные методы получения дешевого этилена в крупном масштабе связаны с переработкой нефти и природного газа. Так, газы парофазного или жидкофазного крекинга нефтепродуктов при 700...800 °С содержит 17...20 % этилена. После разделения газов методами дробной абсорбции, глубокого охлаждения и ректификации под давлением выделяют этиленовую фракцию с 90...95 % этилена и примесью 1...3 % пропилена, 1...4 % метана и 3...6 % этана. Дешевый этилен производится также пиролизическим дегидрированием при 800...900 °С этан-пропановой смеси, выделенной из попутных нефтяных газов:



## 29.2. Анализ этилена

Концентрация этилена и допускаемые в нем примеси определяются дальнейшим его использованием. Так, при получении дихлорэтана и этиленхлоргидрина можно применять газ с 20 % этилена. Для гидратации этилена пригоден газ с 40 % этилена. Для получения полиэтилена требуется тщательно очищенный этилен, отвечающий требованиям ГОСТ 25070–87, представленным в табл. 28.

Таблица 28

Состав этилена

Компонент	Количество, % об.
Этилен, не менее	99,9
Метан и этан, не более	0,1
Пропилен, не более	0,005
Ацетилен, не более	0,001
Бугадиен, не более	0,0005
Оксид углерода, не более	0,0005
Диоксид углерода, не более	0,001
Кислород, не более	0,0002
Сернистые соединения в пересчете на серу, не более	0,001
Вода, не более	0,0001
Водород, не более	0,001
Объемная доля аммиака, не более	0,0001
Объемная доля метанола, не более	0,001

Анализ этилена на содержание основного компонента и микропримесей осуществляется хроматографическим методом.

### 29.2.1. Хроматографический метод анализа

Содержание ацетилена, диеновых углеводородов, водорода, оксида и диоксида углерода, метана в этилене и пропилене определяют методом газовой хроматографии. Для определения применяют газовый хроматограф (схема приведена на рис. 11) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

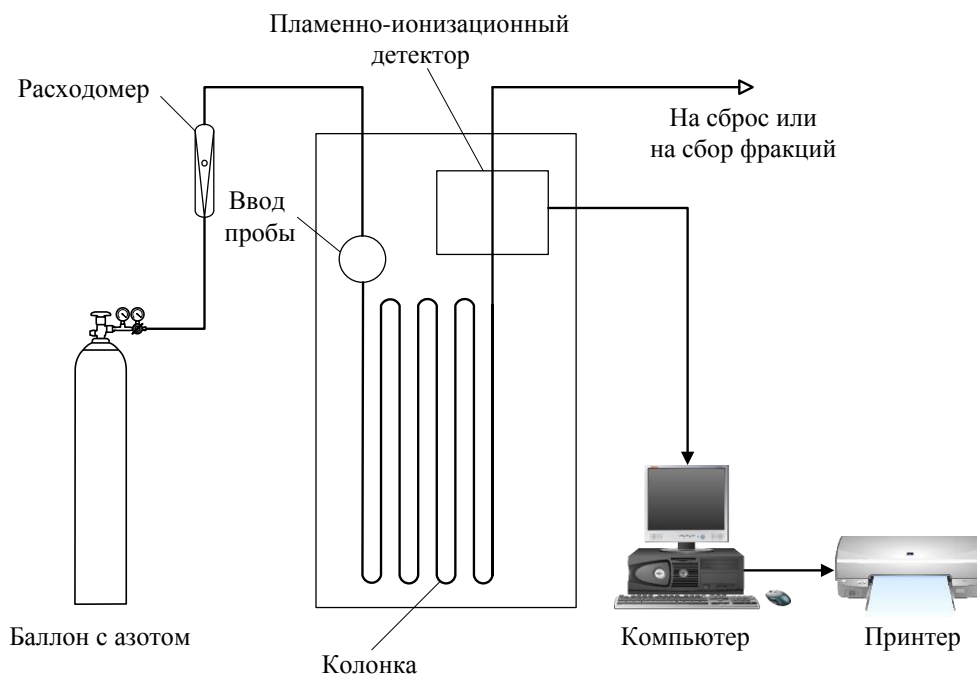


Рис. 11. Схема газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором

Хроматографическая колонка длиной 3 м заполнена сорбентом – оксидом алюминия с частицами размером 0,2...0,5 мм. Газом-носителем служит азот. В пламенно-ионизационном детекторе образующиеся при сгорании пробы ионы собираются на заряженном электроде и возникающий в результате ток измеряют с помощью электрометрического усилителя. На рис. 12 приведена схема ПИД. Газ-носитель (обычно азот), выходящий из колонки, смешивается с равным объемом водорода и сгорает в металлической форсунке в атмосфере воздуха. Форсунка (или окружающее ее кольцо) – это отрицательный электрод, а петля или цилиндр из инертного материала, окружающие пламя, – положительный электрод.

Чувствительность обнаружения органических соединений примерно пропорциональна числу атомов углерода. Чувствительность



ПВД примерно в 1000 раз выше, чем чувствительность детектора по теплопроводности. ПВД – отличный детектор многоцелевого назначения. Особенно важную роль, учитывая его высокую чувствительность, он играет в капиллярной хроматографии. Поскольку сигнал этого детектора не зависит от скорости потока, он пригоден для количественных аналитических измерений.

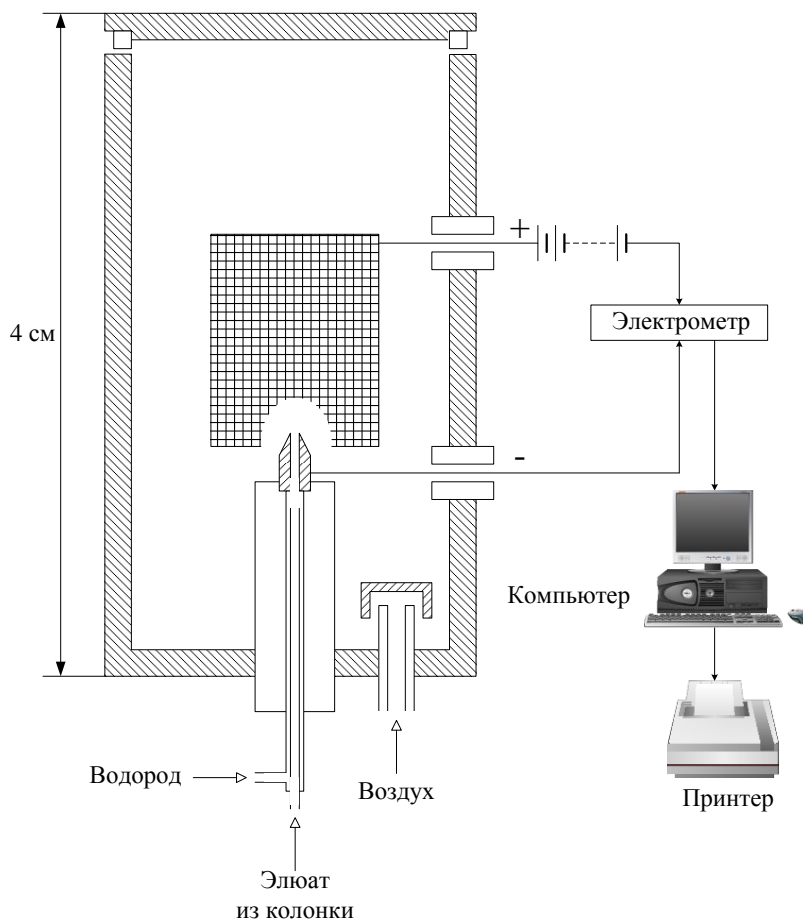


Рис. 12. Схема водородного пламенно-ионизационного детектора

Анализ выполняется при следующих условиях:

- температура термостата колонки – 50...100 °С
- скорость нагрева – 10...25 °С/мин
- время при изотермическом режиме – 0...2 мин
- расход газа-носителя – 2 ± 0,3 л/ч
- объем пробы, не более – 0,5 мл

После выхода этилена (или пропилена) температуру термостата колонки поднимают до 250 °С для регенерации сорбента.

Типовая хроматограмма пробы этилена с объемной долей метана – 0,0015 %, этана – 0,01 %, пропилена – 0,0002 % приведена на рис. 13.

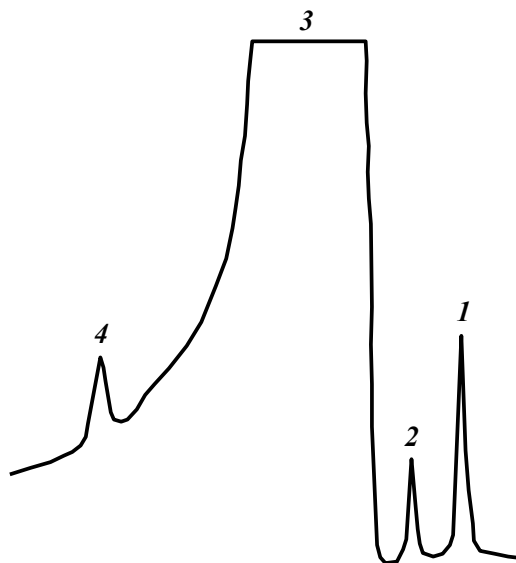


Рис. 13. Хроматограмма этилена (включение программы после ввода пробы при скорости нагрева 10...12 °С/мин):  
1 – метан; 2 – этан; 3 – этилен; 4 – пропилен

Объемную долю каждой примеси ( $x_i$ ) в процентах вычисляют по формуле

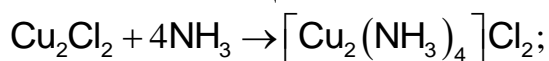
$$x_i = K_i^S \cdot S_i \cdot M_i \text{ или } x_i = K_i^h \cdot h_i \cdot M_i,$$

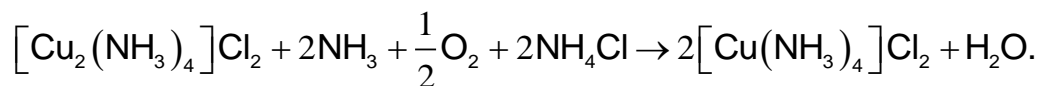
где  $K_i^S$  или  $K_i^h$  – градуировочный коэффициент;  $S_i$  – площадь пика, мм<sup>2</sup>;  $h_i$  – высота пика, мм;  $M_i$  – коэффициент записи пика.

Площади пиков в современных приборах измеряются автоматически и сразу переводятся в объемные проценты или *ppm*. Площадь пиков на хроматограмме можно вычислить путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты. Высоту пика измеряют линейкой от основания до вершины, включая толщину линии. Ширину пика измеряют от внешнего контура одной стороны до внутреннего контура другой стороны с помощью измерительной лупы или измерительного микроскопа. Результаты измерений записывают с точностью до 0,5 мм для высоты пика и с точностью до 0,1 мм для ширины пика.

### 29.2.2. Определение кислорода

Определение содержания кислорода в этилене (и пропилене) проводят колориметрически. Метод основан на взаимодействии кислорода с аммиачным раствором хлористой меди с образованием окрашенного в синий цвет комплекса:





Содержание кислорода в исходном газе  $x$  (в % об.) вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot F \cdot 0,28}{v} \cdot 100,$$

где  $a$  – количество 0,05 н раствора  $\text{CuSO}_4$ , израсходованное на титрование контрольной пробы;  $F$  – поправочный коэффициент 0,05 н раствора  $\text{CuSO}_4$ ; 0,28 – объем кислорода при нормальных условиях, соответствующий 1 мл точно 0,05 н раствора  $\text{CuSO}_4$ , мл;  $v$  – объем анализируемого газа, приведенный к нормальным условиям, мл.

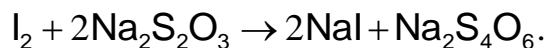
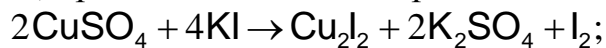
Для выполнения анализа готовят необходимые следующие растворы.

*Аммиачный раствор хлористой меди.* В колбу емкостью 1 л, заполненную чистыми медными стружками и снабженную пробкой с сифоном, наливают 800 мл дистиллированной воды, в которой растворяют 30 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 10 г  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  при нагревании на водяной бане. Затем в раствор вводят 120 мл 25%-го раствора аммиака. При этом раствор приобретает синюю окраску, которая исчезает при нагревании до 70 °С и вновь может появляться при длительном хранении раствора.

*Раствор хлористого аммония.* К 800 мл насыщенного при комнатной температуре раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  приливают 200 мл раствора аммиака.

*Раствор сернокислой меди.* Навеску 12,49 г кристаллического сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и доводят водой до метки. Раствор тщательно перемешивают.

Далее определяют поправочный коэффициент 0,05 н раствора  $\text{CuSO}_4$ , для чего 25 мл приготовленного раствора переносят в коническую колбу, прибавляют 2...3 мл ледяной уксусной кислоты и 10 мл раствора  $\text{KI}$ . Выделившийся иод титруют 0,05 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , прибавляя в конце титрования 2...3 мл раствора крахмала:



Поправочный коэффициент  $F$  вычисляют по формуле

$$F = \frac{a \cdot K}{25},$$

где  $a$  – количество 0,05  $n$  раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование, мл;  $K$  – поправочный коэффициент 0,05  $n$  раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### Ход определения

Определение кислорода проводят колориметрически в сосуде, изображенном на рис. 14.

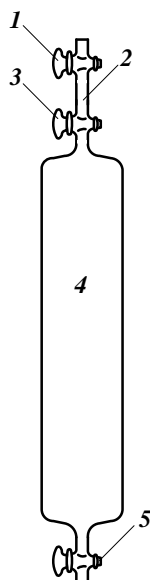


Рис. 14. Сосуд для определения содержания кислорода в этилене:  
1, 3, 5 – краны (диаметр канала 3...4 мм); 2, 4 – емкости по 10 мл и 1500 мл

Перед началом анализа тщательно смазывают краны и проверяют прибор на герметичность.

К одному из кранов 1 или 5 присоединяют емкость с газом, к другому – гидравлический затвор, изолирующий прибор от попадания в него воздуха.

Отбор пробы осуществляют продуванием через прибор исследуемого газа в количестве, в 7...10 раз превышающим объем прибора. После заполнения прибора газом краны 3 и 5 закрывают. Прибор отсоединяют и поворотом крана 5 сообщают его с атмосферой.

В емкость 2 с помощью капилляра, введенного через кран 1, быстро наливают аммиачный раствор  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , вынимают капилляр и закрывают кран. При этом газ из емкости 2 вытесняется. Если реактив в емкости 2 имеет голубоватую окраску, необходимо подобрать к нему контрольную пробу. Для этого в пробирку наливают насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и титруют раствором  $\text{CuSO}_4$  из микробюретки до получения такой же окраски раствора, как в емкости 2. Затем открывают кран 3 и энергичным встряхиванием переводят реактив в

емкость 4. Встряхивание продолжают до тех пор, пока интенсивность окраски поглотительного раствора не станет постоянной. После этого раствор снова переводят в емкость 2 и титруют контрольную пробу раствором  $\text{CuSO}_4$ , пока она не окрасится в тот же цвет, что и раствор в емкости 2. Для сравнения окраски оба раствора помещают перед освещенным экраном.

Содержание кислорода в исследуемом газе вычисляют по вышеприведенной формуле.

### 29.2.3. Определение влаги

Определение влаги производится при анализе сырья, вспомогательных материалов и готовой продукции. Влага может являться частью анализируемого вещества, входящей в его состав либо в постоянных (кристаллизационная вода), либо в переменных соотношениях (гигроскопическая вода). Требования к содержанию влаги в реагентах сильно отличаются в зависимости от характера и способа проведения процессов, в которых участвуют реагенты.

Различают методы прямого и косвенного определения влаги. К методам прямого определения влаги относится метод Дина и Старка.

#### *Определение влаги по методу Дина и Старка*

Этот метод основан на дистилляции смеси, состоящей из навески вещества и органического растворителя, не смешивающегося с водой. В качестве таких растворителей используют бензол, толуол, ксилол и другие.

Дистиллят собирают в градуированный приемник (рис. 15) и отмечают объем перегнанной воды, которая, как более тяжелая, чем органический растворитель, собирается на дне приемника. Приемник градуирован на 10 мл, причем в диапазоне от 0 до 1 мл имеет цену деления 0,05 мл, а от 1 до 10 мл – 0,2 мл.

Метод Дина и Старка позволяет определять содержание влаги во многих органических веществах (как твердых, так и жидких), нефтепродуктах и эфирных маслах. Он выполняется быстрее, чем метод высушивания в сушильном шкафу. Этим методом

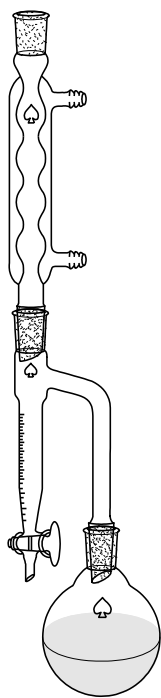


Рис. 15. Прибор Дина и Старка

пользуются при анализе веществ, содержащих более 10...15 % влаги.

Определение проводят в медной или стеклянной круглодонной колбе емкостью 500 мл, предварительно вымытой и высушенной в сушильном шкафу. В колбу вносят навеску, взвешенную с точностью до 0,1 г (в количестве, предусмотренном стандартом).

Затем в колбу приливают 100 мл растворителя (бензола, толуола или ксилола), насыщенного водой при температуре окружающего воздуха, и опускают в колбу запаянные с одного конца капилляры для равномерного кипения жидкости.

Колбу присоединяют к отводной трубке приемника (рис. 15) и нагревают на песочной или масляной бане. При кипении жидкости пары воды и растворителя попадают в холодильник, конденсируются в нем и конденсат стекает в приемник.

Перегонка считается законченной, когда объем воды в приемнике больше не увеличивается. Дав остыть прибору, стеклянной палочкой (с надетой на ее конец резиновой трубкой) сталкивают в приемник отдельные капли воды, приставшие к внутренней стенке трубки холодильника и верхним стенкам приемника.

Отсчет объема воды производят, когда слой растворителя над водой станет прозрачным.

Расчет содержания влаги  $x$  (% вес.) производят по формуле

$$x = \frac{v}{\rho \cdot a} \cdot 100,$$

где  $v$  – объем отогнанной воды в приемнике, мл;  $\rho$  – плотность воды при рабочей температуре, г/мл;  $a$  – навеска вещества, г.

Главными источниками ошибок в определении влаги в веществах методом Дина и Старка являются:

- прилипание капель воды к стенкам внутренней трубки холодильника и градуированного приемника;
- образование на границе двух слоев (вода – растворитель) эмульсии, затрудняющей измерение объема отогнанной воды.

Чтобы повысить точность определения, надо брать сравнительно большие навески испытуемого вещества.

Косвенные методы составляют основную массу производимых определений влаги.

### **Определение влаги высушиванием**

Кристаллизационную и гигроскопическую влагу определяют методом высушивания.

Гигроскопическую влагу удаляют в сушильном шкафу при температуре 100...105 °С, кристаллизационную – при 120...130 °С, а иногда и выше. Некоторые вещества сушат вначале при температуре 50...60, а затем при 110 °С до постоянной массы.

Определение гигроскопической влаги в органических веществах часто связано с рядом побочных процессов, являющихся источником ошибок в определении влаги. Например, при высушивании уменьшение массы вещества может происходить не только за счет гигроскопической влаги, но и вследствие удаления летучих составных частей вещества. Возможны также процессы разложения или окисления вещества при его высушивании.

В таких случаях гигроскопическую влагу определяют высушиванием в вакуум-эксикаторах над водоотнимающими веществами (серная кислота, фосфорный ангидрид, прокаленный хлорид кальция и т. д.). Такой способ определения влаги отнимает много времени, что является его основным недостатком.

В предварительно вымытый и высушенный до постоянной массы бюкс помещают навеску вещества, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах. Величина взятой навески определяется по разности взвешиваний бюкса с навеской и без нее.

Затем, приоткрыв крышку бюкса, помещают его в сушильный шкаф и сушат до постоянной массы. Если два последующих взвешивания в течение 30 мин дают разницу, не превышающую 0,0005 г, то масса вещества считается постоянной.

Бюкс с навеской вещества вынимают из сушильного шкафа и помещают в эксикатор на 30 мин для того, чтобы он принял комнатную температуру, затем снова взвешивают. Условия высушивания каждого вещества приводятся в стандартах. Продолжительность процесса определения влаги составляет 2...3 ч.

Содержание влаги  $x$  (% вес.) производят по формуле

$$x = \frac{a_1 - a_2}{a_3} \cdot 100,$$

где  $a_1$  – масса бюкса и исследуемого вещества, г;  $a_2$  – масса бюкса и высушенного вещества, г;  $a_3$  – масса испытуемого вещества, г.

### **Определение влаги облучением инфракрасными лучами**

Высушивание твердых веществ инфракрасными лучами основано на том, что при встрече с нагреваемым предметом последние переходят в тепловую энергию. Времени для высушивания этим способом требуется в 10...40 раз меньше, чем в обычных условиях. Техника

сушки проста. Время сушки для каждого вещества определяется экспериментально.

Прибор для сушки веществ инфракрасными лучами (рис. 16) представляет собой алюминиевый или стеклянный кожух, внутри которого на штативе укреплена лампа мощностью 500 Вт. Наблюдения производят через вырез, сделанный в нижней части кожуха. При работе следует пользоваться защитными темными очками.

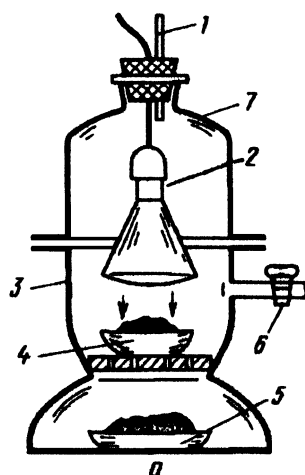


Рис. 16. Прибор для сушки веществ с помощью инфракрасного излучения:

1 – капилляр; 2 – ИК-излучатель; 3 – вакуум-эксикатор; 4 – чашка с веществом; 5 – осушитель; 6 – вакуумный кран; 7 – колпак

Вещество можно сушить в чашках Петри, алюминиевых бюксах и другой посуде. Расстояние от лампы должно быть 5...10 см. Высушиваемое вещество помещают в центр светового круга лампы. Навеску можно ставить на асбест, на кольцо штатива или на подставку штатива.

Продолжительность сушки 3...10 мин. Для сушки берут 5...10 г измельченного вещества. Расчет содержания влаги  $x$  (% вес.) производят по формуле

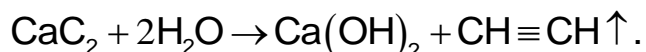
$$x = \frac{a_1}{a_2} \cdot 100,$$

где  $a_1$  – масса высушенного вещества, г;  $a_2$  – масса исследуемого вещества, взятого для высушивания, г.

### **Карбидный метод определения влаги**

В жидкостях и твердых веществах воду определяют также газометрически. Для этого анализируемое вещество смешивают с карбидом кальция и по выделившемуся объему ацетилена рассчитывают содержание воды:





По этому методу определяют содержание влаги от 0,2 до 50 %. В зависимости от содержания влаги в испытуемом веществе берут разные навески и пользуются газовыми бюретками различной емкости.

Метод нельзя использовать, если карбид кальция или выделяющийся ацетилен способны реагировать с анализируемым веществом. Продолжительность определения составляет 15...20 мин.

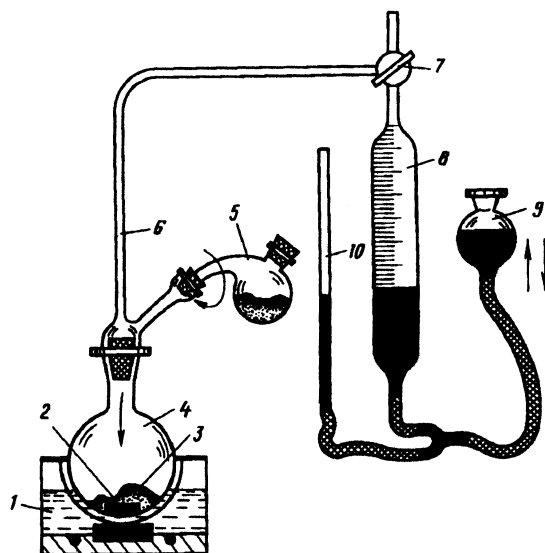


Рис. 17. Волунометрический прибор Горбаха–Юринки.

1 – масляная баня; 2 – якорь магнитной мешалки; 3 – анализируемое вещество;  
4 – реакционный сосуд; 5 – реторта с  $\text{CaC}_2$ ; 6 – соединительная трубка; 7 – трехходовый кран; 8 – градуированная газовая бюретка; 9 – уравнильный сосуд; 10 – контрольная трубка

Прибор для определения влаги в жидкостях (например, в спирте) состоит из реакционного сосуда емкостью 30 мл (рис. 17) с отростком для заполнения его карбидом кальция, газовой бюретки с ценой деления 0,2 мл емкостью 100 мл.

В сосуд 4, находящийся в масляной бане 1, совмещенной с магнитной мешалкой, помещают якорь 2 (заплавленный в стекло кусочек железа) и тонко измельченную навеску анализируемого вещества 3, из которой по расчету после реакции с  $\text{CaC}_2$  должно выделиться 10...35 мл  $\text{C}_2\text{H}_2$ . В реторту 5, имеющую пришлифованный конец, вносят 3...4-кратный (относительно массы навески испытуемого вещества) избыток  $\text{CaC}_2$  с размером частиц 0,5...0,8 мм. Сосуды 4 и 5 соединяют с помощью трубки 6 с остальной частью аппарата, а трехходовый кран 7 открывают на атмосферу. Всю установку приводят в состояние теплового равновесия с окружающей средой. Затем уровень

ртути в газовой бюретке 8 доводят при помощи уравнительного сосуда 9 до нуля и закрывают кран 7. Записывают значения давления и температуры окружающего воздуха, после чего реторту 5 переворачивают в пришлифованных поверхностях так, чтобы  $\text{CaC}_2$  попал в колбу 4, которую начинают нагревать до  $120\text{...}150\text{ }^\circ\text{C}$ , непрерывно перемешивая смесь при помощи магнитной мешалки.

В ходе реакции уравнительный сосуд 9 держат в опущенном положении, чтобы предотвратить чрезмерное возрастание давления ацетилена. Нагревание продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение  $\text{C}_2\text{H}_2$  (10...30 мин), о чем судят по прекращению понижения столбика ртути в газовой бюретке 8. После этого убирают баню и дают возможность установке прийти в тепловое равновесие с окружающим воздухом (10 мин). Затем ртуть в бюретке 8 и контрольной трубке 10 доводят до одного уровня перемещением сосуда 9.

На основании закона Авогадро количество воды, соответствующее 1 мл ацетилена при нормальных условиях, рассчитывают следующим образом:

$$g = \frac{m}{V_0} = \frac{2 \cdot 18,015}{22,41383 \cdot 1000} = 0,001607 \text{ г.}$$

Измеряют объем  $\text{C}_2\text{H}_2$  в бюретке 8 и пересчитывают его значение на нормальные условия ( $0\text{ }^\circ\text{C}$  и давление  $101325\text{ Па}$ ):

$$v_0 = \frac{v \cdot (p - b) \cdot T_0}{T \cdot p_0},$$

где  $v$  – измеренный объем газа в бюретке, мл;  $p_0, p$  – нормальное и барометрическое давления, мм рт. ст.;  $b$  – упругость насыщенного водяного пара при температуре опыта (табл. 29), мм рт. ст.;  $T_0, T$  – нормальная и опытная температуры, К.

Таблица 29

Упругость насыщенного водяного пара для температур  $10\text{...}28\text{ }^\circ\text{C}$

Температура, $^\circ\text{C}$	Упругость водяного пара $b$ , мм рт. ст.	Температура, $^\circ\text{C}$	Упругость водяного пара $b$ , мм рт. ст.
10	9,2	21	18,6
12	10,5	22	19,8
13	11,2	23	21,1
14	12,0	24	22,4
16	13,6	25	23,8
17	14,5	26	25,2
18	15,5	27	26,7
19	16,5	28	28,3
20	17,5		

Содержание воды  $x$  (% вес.) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{v_0 \cdot g}{a} \cdot 100,$$

где:  $v_0$  – объем выделившегося ацетилена, приведенный к нормальным условиям, мл;  $g$  – количество воды, точно соответствующее 1 мл ацетилена при нормальных условиях, г;  $a$  – навеска анализируемого вещества, г.

Волюмометрический метод с использованием  $\text{CaC}_2$  дает более точные результаты, по сравнению с методом высушивания порошка до постоянной массы, так как он позволяет определять только содержание воды, а не всех летучих примесей.

### **Йодометрическое определение влаги по методу Фишера**

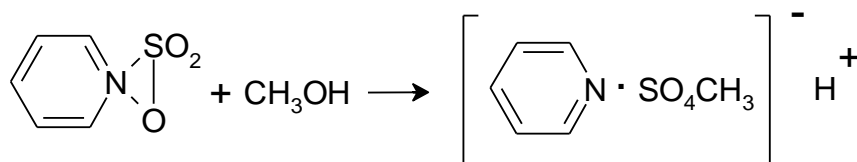
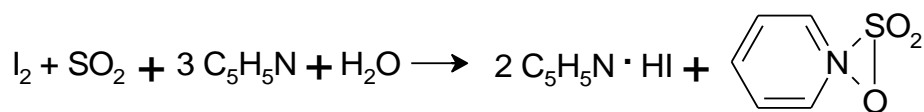
Этот метод позволяет быстро и точно определить содержание свободной воды, как в органических, так и в неорганических соединениях, в различных растворителях, а также в летучих веществах, в которых определение воды другими методами затруднено или невозможно.

Метод Фишера позволяет также определять гигроскопическую и кристаллизационную влагу.

В основе определения лежит реакция окисления сернистого ангидрида йодом в присутствии воды:



Реакция эта обратима и поэтому не может быть использована для количественных определений. Для того, чтобы связать выделившуюся йодистоводородную кислоту, а также понизить летучесть сернистого ангидрида, реакцию проводят в присутствии пиридина, как очень слабого основания:



*Реактив Фишера* представляет собой раствор сернистого ангидрида, йода и пиридина в метаноле.

Этот метод не применим к соединениям, реагирующим с одним или несколькими компонентами реактива. Так, например, альдегиды, кетоны, амины, гидрокарбонаты, карбонаты щелочных металлов и

многие другие соединения мешают прямому титрованию реактивом Фишера. В таких случаях необходимо предварительно устранить влияние мешающих титрованию веществ. Для этого, например, амины предварительно ацетируют.

Метод Фишера применим также для определения содержания влаги в газах. Для этого нужное количество газа пропускают через замеренный объем метанола, хорошо поглощающего влагу, а затем раствор титруют реактивом Фишера и рассчитывают содержание влаги в газах.

Содержание влаги в этилене (пропилене) определяют с помощью реактива Фишера электрометрически. Схема электрометрической установки приведена на рис. 18.

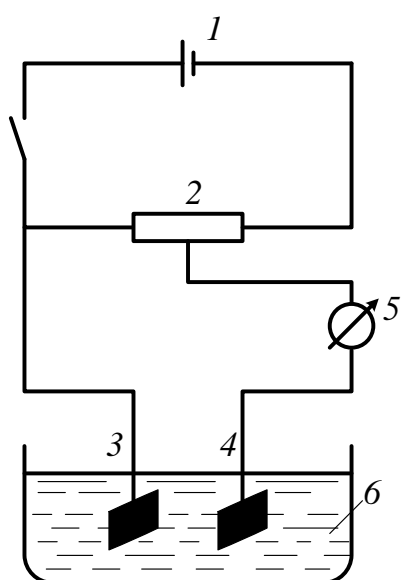


Рис. 18. Схема электрометрической установки:

- 1 – батарея напряжения (1,28...1,5 В);
- 2 – переменное сопротивление на 2000...10000 Ом;
- 3,4 – платиновые электроды;
- 5 – микроамперметр на 100...150 мА;
- 6 – сосуд для титрования

К платиновым электродам 3 и 4, погруженным в исследуемый раствор 6, прилагают небольшую разность потенциалов от батареи 1, которая уравнивается ЭДС поляризации раствора. Ток в цепи не протекает и стрелка микроамперметра 5 не отклоняется. Как только появляется избыток реактива Фишера – окислителя, катод деполяризуется, в результате чего в цепи проходит ток и стрелка прибора отклоняется. Сила тока в цепи при титровании зависит от величины поверхности платиновых электродов, расстояния между ними и напряжения, поданного на электроды.

Для выполнения анализа необходимо выполнить подготовительные операции: приготовить реактив Фишера и определить его водный эквивалент.

### **Приготовление реактива Фишера**

В сухую склянку из темного стекла вносят 85 г металлического йода и 265 мл пиридина, склянку плотно закрывают и выдерживают при комнатной температуре при периодическом взбалтывании до полного растворения йода. Затем добавляют 665 мл метанола, закрывают

склянку пробкой и тщательно взбалтывают. Помещают склянку в холодную воду со льдом и насыщают раствор сернистым газом через стеклянную трубку, доходящую до дна склянки, до тех пор пока вес склянки с содержимым не увеличится на 65...75 г.

### Определение водного эквивалента реактива Фишера

В колбу для титрования (рис. 19) наливают абсолютированный

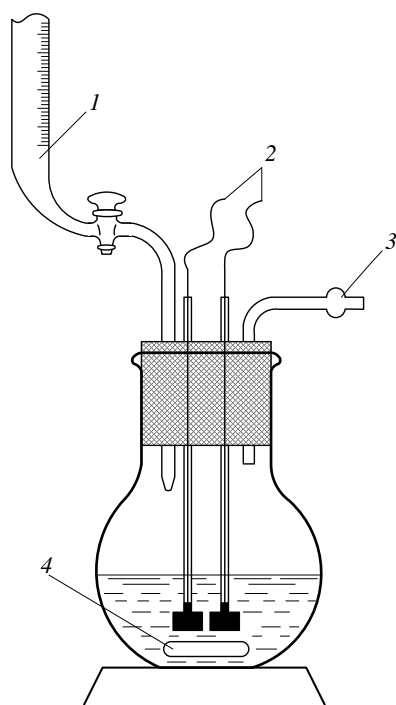


Рис. 19. Колба для титрования влаги реактивом Фишера:

1 – микробюретка; 2 – платиновые электроды; 3 – трубка, заполненная хлористым кальцием; 4 – магнитная мешалка

метиловый спирт в количестве, необходимом для погружения электродов, и титруют реактивом Фишера влагу, содержащуюся в нем (следы), и влагу, адсорбированную стенками сосуда и электродами. Титрование заканчивают, когда стрелка микроамперметра установится на определенном положении и останется в нем в течение 1...1,5 мин. Расход реактива фиксируют.

Затем через отверстие в пробке, закрытое заглушкой, вносят навеску воды из капельницы, взвешенную с точностью до 0,0002 г, и оттитровывают влагу реактивом Фишера.

Водный эквивалент реактива Фишера  $K$  (в г/мл) и содержание влаги  $x$  (в вес. %) в анализируемой пробе вычисляют по формулам:

ют по формулам:

$$K = \frac{b}{a}; \quad x = \frac{a_1 \cdot K \cdot 100}{b_1},$$

где  $b$  и  $b_1$  – навески воды и анализируемой пробы, г;  $a$  и  $a_1$  – количество реактива Фишера, израсходованное на титрование навески воды и анализируемой пробы, мл.

Для получения водного эквивалента 0,0002...0,0005 г/мл исходный реактив Фишера с водным эквивалентом 0,003...0,005 г/мл разбавляют смесью метилового спирта с пиридином в соотношении 2,5 : 1.

### Ход определения

В ловушку (рис. 20) вливают из бюретки 1 разбавленный реактив Фишера с водным эквивалентом 0,0002...0,0005 г/мл в количестве, необходимом для погружения электродов 2; при этом стрелка микроамперметра отклоняется за пределы шкалы. В это время через ловушку при включенной магнитной мешалке 5 пропускают исследуемый газ до тех пор, пока стрелка микроамперметра не остановится на заданном делении шкалы, установленном экспериментально при определении водного эквивалента разбавленного раствора Фишера. Затем в ловушку вводят из бюретки точное количество реактива Фишера (1,0...5,0 мл) и пропускают анализируемый газ до тех пор, пока стрелка микроамперметра не займет вновь прежнего положения. На газовых часах отмечают объем газа, пропущенного через ловушку. Содержание влаги в этилене  $x$  (в г/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где  $a$  – объем реактива Фишера, взятый для анализа, мл;  $K$  – водный эквивалент реактива Фишера, г/мл;  $V$  – объем анализируемого газа, приведенный к нормальным условиям, м<sup>3</sup>.

Таким образом, метод основан на абсорбции растворителей воды из анализируемой пробы продукта и титровании полученного раствора реактивом Фишера.

Допускается применять обратное титрование, добавляя избыточное количество реактива Фишера с последующим титрованием его раствором воды в соответствующем растворителе. Метод применяют для анализа продуктов, массовая доля воды в которых не менее 0,001 %.

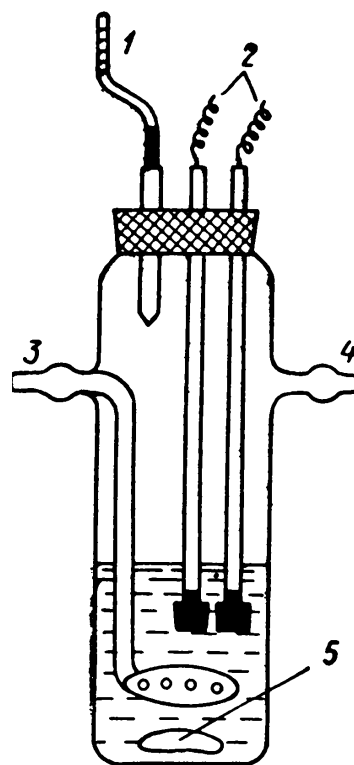


Рис. 20. Ловушка для определения содержания влаги в этилене: 1 – микробюретка; 2 – платиновые электроды; 3 – трубка для ввода анализируемого газа; 4 – трубка для вывода газа, присоединенная к газовым часам; 5 – магнитная мешалка

Титр реактива Фишера ( $T$ ) в миллиграммах воды на кубический сантиметр реактива Фишера вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V},$$

где  $m$  – масса воды в мг;  $V$  – объем реактора Фишера, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

За титр реактива Фишера принимают среднее арифметическое результатов двух определений, абсолютное расхождение между которыми при доверительной вероятности  $P=0,95$  не превышает допускаемое расхождение, равное 0,005 мг/см<sup>3</sup>. Титр свежеприготовленного реактива соответствует приблизительно 0,005 г воды.

Массовую долю воды  $x$  (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot T}{V_1 \cdot \rho \cdot 1000} \cdot 100,$$

где  $V$  – объем реактива Фишера, израсходованный на титрование воды, абсорбированной из пробы анализируемого продукта, мл;  $T$  – титр реактива Фишера, мг/см<sup>3</sup>;  $V_1$  – объем пробы анализируемого продукта, взятой для анализа, л;  $\rho$  – плотность анализируемого продукта (1,25 г/л для этилена и 1,87 г/л – для пропилена).

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух определений, абсолютное расхождение между которыми, при доверительной вероятности  $P=0,95$ , не превышает допускаемое расхождение, равное 0,0003 % для массовой доли воды от 0,001 до 0,01 % и 0,001 % для массовой доли воды свыше 0,01 до 0,02 %.

Результат анализа округляют до третьего десятичного значения. Для приготовления реактива Фишера применяют как пиридин, так и метанол с предельным содержанием влаги не более 0,1 %. Для этого их предварительно подвергают абсолютированию.

### ***Получение абсолютированного метилового спирта***

Для абсолютирования предварительно 1 л метилового спирта перегоняют, собирая отгон в сухую колбу.

150 мл полученного отгона помещают в сухую колбу емкостью 500 мл, вносят 10 г магниевой стружки и 0,6 г йода. Колбу соединяют с обратным холодильником, защищенным сверху хлоркальциевой трубкой, и оставляют стоять некоторое время. Когда начнется бурная реакция, колбу ставят в баню с холодной водой, где держат до прекращения реакции.

Затем прореагировавший спирт переносят в круглодонную колбу, приливают 850 мл перегнанного метилового спирта, вносят несколько запаянных с одного конца капилляров (для равномерного кипения жидкости) и перегоняют, собирая отгон в колбу, закрытую пробкой со вставленной в нее хлоркальциевой трубкой.

Процесс абсолютирования повторяют еще раз в том же порядке. Абсолютированный метиловый спирт содержит влаги не более 0,04 %.

### ***Получение абсолютированного пиридина***

Для абсолютирования используют пиридин, температура кипения которого 114...120 °С, или фракцию пиридиновых оснований с температурой кипения не выше 135 °С.

1 л пиридина кипятят в течение 20 ч в колбе, соединенной с обратным холодильником, над 400 г свежепрокаленного оксида кальция, взятого в кусках.

После отстаивания раствор с помощью сифона переводят в сухую склянку, содержащую 300 г свежепрокаленного оксида кальция, и оставляют жидкость стоять в течение 10 суток.

Перед употреблением пиридин берут прямо из этой склянки. Предельное содержание влаги после абсолютирования не превышает 0,04 %.

## **29.3. Меры безопасности при работе с этиленом**

Этилен обладает сильным наркотическим действием. При высоких концентрациях вызывает удушье из-за недостатка кислорода. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны составляет 50 мг/м<sup>3</sup>. В смеси с воздухом этилен образует взрывоопасные смеси с нижним пределом взрываемости 2,75 об. % и верхним – 35,0 об. % Кроме того, этилен горюч. При работе с этиленом необходима надежно работающая приточно-вытяжная вентиляция, исключение источников открытого огня, полная герметизация оборудования, контроль концентрации этилена в воздухе помещения и в реакционной среде.

## **30. Пропилен**

---

---

### **30.1. Свойства пропилена**

$$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$$
 Пропилен (препен) при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ со слабым запахом.



Свойства пропилена характеризуют нижеследующие показатели.

Молекулярный вес	42,07
Температура, К (°С)	
кипения при 0,1 МПа	225,3 (-47,7)
плавления	87,75 (-185,25)
самовоспламенения	728 (455)
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
при 0,1 МПа и 0 °С	1,915
при давлении насыщенного пара	0,5139
Удельная теплоемкость, кДж, (кг·К)	
при 298 К (25 °С)	5,57 10 <sup>-3</sup>
Теплота испарения при температуре	
кипения и давлении 0,1 МПа, кДж/кг	439,2
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,05
Критические параметры	
давление, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	4,54 (44,54)
температура, К (°С)	365 (92)
плотность, кг/м <sup>3</sup>	0,233

Пропилен содержится в значительных количествах (5...18 вес. %) в газах крекинга и пиролиза нефтепродуктов. В промышленности пропилен выделяют из пропан-пропиленовой фракции, получаемой при крекинге и пиролизе нефтяных продуктов, а также при пиролизе легких низкооктановых бензинов.

Выделенная пропиленовая фракция, содержащая около 80 % пропилена, подвергается тщательной очистке путем низкотемпературной ректификации, селективного гидрирования, дробной абсорбции. В результате получают пропилен, пригодный для полимеризации.

Пропилен очень реакционноспособен, легко присоединяет по двойной связи разнообразные соединения. Регулируемым окислением смеси пропилена с аммиаком в промышленности получают акрилонитрил. Каталитическим окислением пропилена, в зависимости от условий, получают оксид пропилена, акролеин или ацетальдегид. При 500 °С с хлором пропилен образует хлористый аллил – полупродукт в производстве глицерина и эпихлоргидрина. Действуя на пропилен формальдегидом, можно получить бутандиол и бутадиен. При полимеризации пропилена получают полипропилен. Пропилен – важное сырье в производстве пластмасс, каучуков, химических волокон, моющих средств, высокооктановых компонентов моторных топлив, растворителей.

### 30.2. Анализ пропилена

Чистота пропилена имеет для полимеризации важное значение. В промышленных условиях при полимеризации используется пропилен, отвечающий требованиям ТУ 38-10276–74 (высшая категория качества). Состав пропилена приведен в табл. 30.

Таблица 30

Состав пропилена

Компонент	Содержание	
	Согласно ТУ	Фактически
Пропилен, об. %, не более	99,8	99,8...99,94
Пропан, об. %, не более	0,2	0,2...0,06
Этилен, масс. %, не более	0,005	0,001...0,004
Оксид углерода, масс. %, не более	0,0005	Отсутствует
Диоксид углерода, масс. %, не более	0,002	Отсутствует
Метилацетилен, масс. %, не более	0,0005	Следы
Пропадиен, масс. %, не более	0,005	Отсутствует
Кислород, масс. %, не более	0,0002	0,0002...0,0005
Влага, масс. %, не более	0,001	До 0,002
Дивинил, масс. %, не более	0,0005	0,003
Сера суммарная, мг/м <sup>3</sup> , не более	1,0	0,6...1,0
Сумма бутиленов, масс. %, не более	0,002	0,0009...0,003

Анализ пропилена на содержание основного компонента и микропримесей осуществляется хроматографически, так же как описано для этилена. Аналогично с этиленом определяется содержание кислорода и влаги в пропилене.

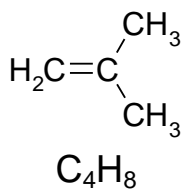
### 30.3. Меры безопасности при работе с пропиленом

Пропилен обладает более сильным наркотическим действием, чем этилен. При содержании 0,4 об. % физиологически безвреден, при высоких концентрациях вызывает удушье из-за недостатка кислорода. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочих помещений 50 мг/м<sup>3</sup>. С воздухом пропилен образует взрывоопасные смеси состава 2,0...11,1 об. % Температура самовоспламенения 455 °С. При работе с пропиленом необходимо соблюдать меры безопасности:

- герметизация оборудования, исключающая утечки газа;
- исключение искрообразования;
- наличие эффективной приточно-вытяжной вентиляции;
- наличие средств индивидуальной защиты;
- контроль за санитарным состоянием рабочих помещений, воздушной среды в них.

## 31. Изобутилен

### 31.1. Строение и свойства изобутилена



Изобутилен – непредельный углеводород класса олефинов несимметричного строения с молекулярным весом 56,108. При комнатной температуре изобутилен – бесцветный газ с температурой кипения  $-6,9\text{ }^\circ\text{C}$  и температурой плавления  $-140,35\text{ }^\circ\text{C}$  (при 760 мм рт. ст.).

В табл. 31 приведены величины плотности изобутилена, а в табл. 32 физико-химические константы изобутилена.

Таблица 31

Плотность жидкого изобутилена

Температура, $^\circ\text{C}$	Плотность жидкого изобутилена, $\text{кг/м}^3$	
	Экспериментальная	Расчетная
0,0	618,1	618,1
-17,0	636,5	636,7
-30,9	651,7	651,9
-51,4	674,5	674,4
-70,0	694,8	694,8

Таблица 32

Физико-химические константы изобутилена

Физико-химические свойства	Числовое значение и единицы измерения
Теплота образования газа при $+25\text{ }^\circ\text{C}$	$-4,04\text{ ккал}/(\text{г}\cdot\text{моль})$
Показатель преломления при $-25\text{ }^\circ\text{C}$	1,3814
Плотность при $-10\text{ }^\circ\text{C}$	$594,2\text{ кг/м}^3$
Температура воспламенения	$465\text{ }^\circ\text{C}$
Пределы взрываемости с воздухом при 760 мм рт. ст. и $20\text{ }^\circ\text{C}$	1,8...8,8 об. %
Критическая плотность	$0,234 \pm 1\text{ \% г/мл}$
Критическое давление	$39,48 \pm 0,05\text{ атм}$
Критическая температура	$144,73 \pm 0,05\text{ }^\circ\text{C}$
Критический объем	$0,240 \pm 1\%,\text{ моль}^{-1}$
Теплоемкость при $25\text{ }^\circ\text{C}$	$0,3552\text{ ккал}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
Теплота сгорания при $25\text{ }^\circ\text{C}$	$645,43\text{ ккал}/(\text{г}\cdot\text{моль})$
Скрытая теплота парообразования при температуре кипения	$5,286\text{ ккал}/(\text{г}\cdot\text{моль})$

В табл. 33 и на рис. 21 представлены значения упругости паров изобутилена в широком температурном интервале, а рис. 22 позволяет

определить удельный вес углеводородов  $C_4$  при различных температурах.

Таблица 33

Упругость паров изобутилена

Давление, мм рт. ст.	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Температура, °С
10	-81,95	250	-32,23	750	-7,238
20	-73,37	300	-28,46	760	-6,900
30	-67,90	400	-22,23	770	-6,565
40	-63,79	500	-17,13	780	-6,234
50	-60,47	600	-12,79	790	-5,906
60	-57,664	700	-8,983	800	-5,581
80	-53,05	710	-8,626	900	-2,497
100	-49,31	720	-8,274	1000	+0,333
150	-42,11	730	-7,925	1200	+5,391
200	-36,67	740	-7,580	1500	+11,88

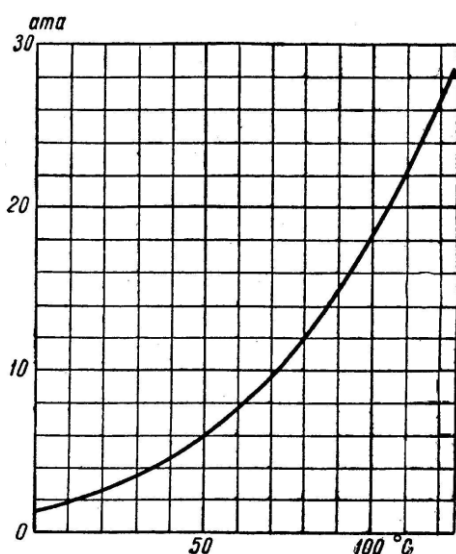


Рис. 21. Упругость паров изобутилена

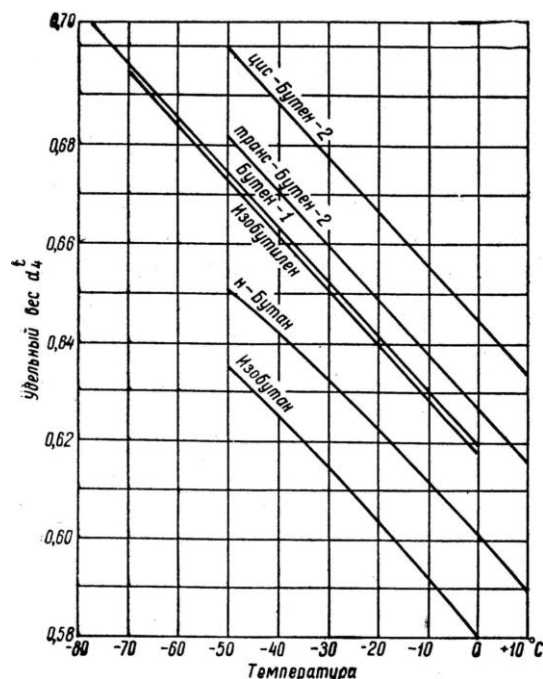


Рис. 22. Удельный вес углеводородов  $C_4$

В промышленности изобутилен получают каталитической дегидрогенизацией изобутилена на окисных катализаторах ( $Cr_2O_3$  на  $Al_2O_3$ ) при 500...600 °С, а также дегидратацией изобутанола.

Изобутилен легко полимеризуется по катионному механизму под действием протонных и апротонных кислот, сополимеризуется с различными непредельными соединениями олефинового ряда.

Изобутилен применяют также для алкилирования ароматических соединений.

### **31.2. Идентификация и количественное определение изобутилена**

Существуют разнообразные методы для качественной идентификации изобутилена. Так, изобутилен в виде желтого осадка идентифицируется с помощью серной кислоты и оксида ртути. Желтый осадок образуется также при введении изобутилена в раствор нитрита ртути. Эта реакция очень точна и специфична. Ярко-красный осадок образуется при действии на изобутилен ацетата ртути. Если пропускать хлористый водород через сжиженную бутиленовую смесь, то при низких температурах изобутилен мгновенно реагирует (с образованием третичного бутилхлорида), в то время как *n*-бутилены в реакцию не вступают.

Изобутилен может быть также идентифицирован физическими методами. Так, коэффициент преломления изобутилена при  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  равен 1,3814. Изобутилен определяется по температуре замерзания, а содержащиеся в нем примеси – криоскопически. Изобутилен может быть идентифицирован по инфракрасному спектру, а также методом парофазной хроматографии. Специальная колонка высотой 1,8288 м (6 футов) и внутренним диаметром 0,635 см (1/4 дюйма) заполняется абсорбентом. Последний пропитывается нелетучим растворителем (например, этилацетонатом, диметилформамидом), после чего через колонку пропускается исследуемая газовая смесь углеводородов  $\text{C}_4$ . Отдельные компоненты смеси проникают на различную глубину и с различной скоростью. Пропуская через колонку инертный газ, например азот с температурой  $^{\circ}\text{C}$  и скоростью 2000 мл/ч (давление газа на выходе 1 атм), компоненты смеси поочередно выдуваются из колонки и идентифицируются детектором. Состав смеси записывается в виде хроматографического спектра. В спектре каждому из компонентов соответствует свой пик, площадь которого пропорциональна концентрации данного компонента.

На рис. 23, 24 и 25 представлены данные, помогающие при количественном определении и идентификации изобутилена криоскопическим, ИК-спектроскопическим и хроматографическим методами соответственно.

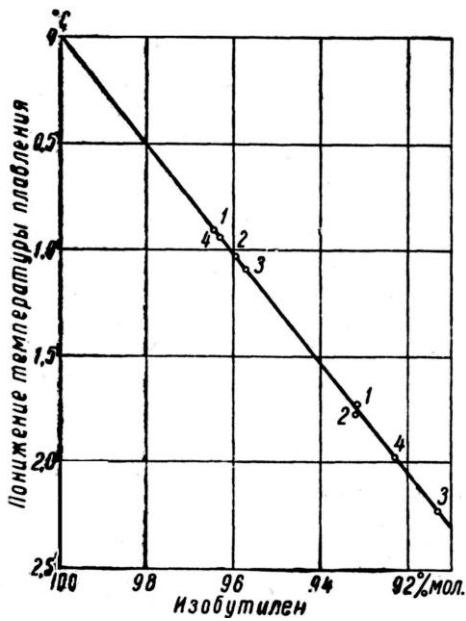


Рис. 23. Понижение температуры плавления и застывания изобутилена после добавки навесок определенных примесей:

1 – изобутан; 2 –  $\alpha$ -бутилен;  
3 – цис- $\beta$ -бутилен; 4 – транс- $\beta$ -бутилен

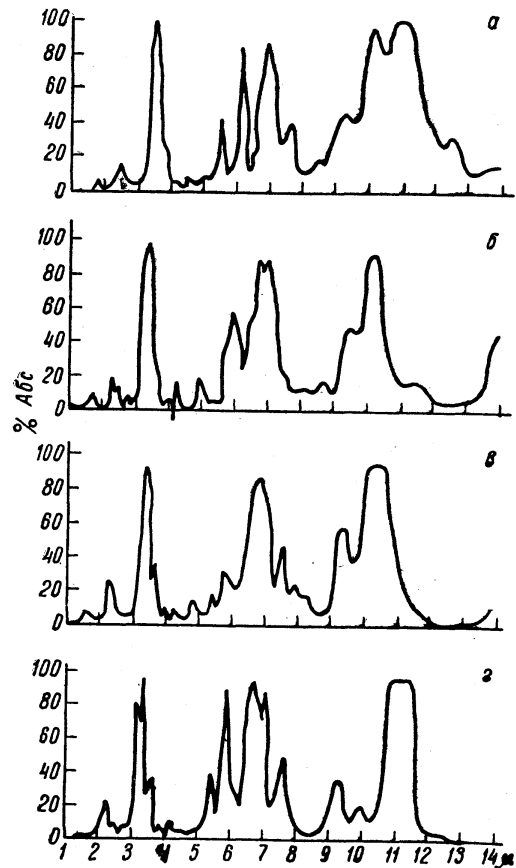


Рис. 24. Инфракрасные спектры изомеров  $C_4H_8$ :

а –  $\alpha$ -бутилен; б – цис- $\beta$ -бутилен;  
в – транс- $\beta$ -бутилен; г – изобутилен

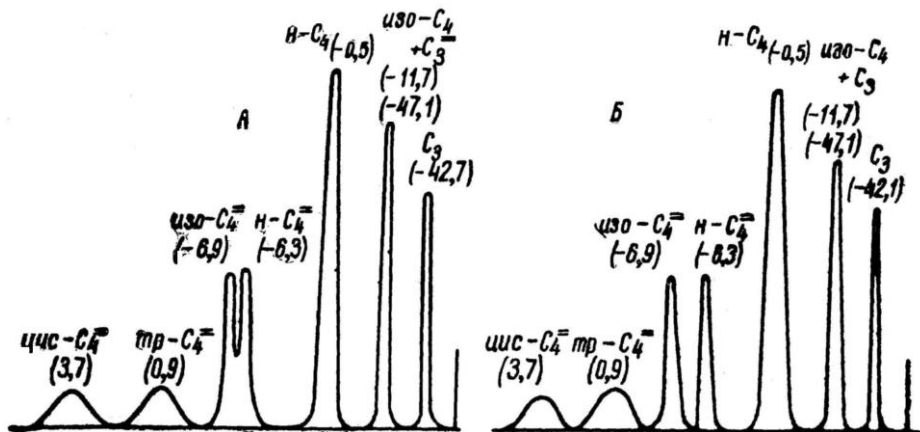


Рис. 25. Хроматографическое разделение углеводородов  $C_4$  с помощью различных жидкостей:

А – этилацетат; Б – диметилформамид

### 31.3. Меры безопасности при работе с изобутиленом

При вдыхании паров изобутилен оказывает наркотическое действие, однако физиологическое отравление организма не наблюдается.

Изобутилен взрывоопасен и образует с воздухом и кислородом взрывчатые смеси. Под давлением его можно сжижать, хранить в жидком виде и транспортировать. Хранить изобутилен необходимо при обычной температуре в стальных резервуарах и емкостях. Его можно перевозить в вагонах-цистернах под давлением, в цистернах-контейнерах под давлением и в стальных баллонах под давлением.

#### Очистка изобутилена от примесей

В результате проведения многопроходных (с рециркуляцией) ступеней изомеризации и ректификации получается изобутилен чистоты 96...97 % мол.

## 32. Хлористый винил

---

---

### 32.1. Свойства хлористого винила

$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$  Хлористый винил (винилхлорид, хлорэтилен) при комнатной температуре и атмосферном давлении представляет собой бесцветный газ с характерным эфирным запахом. Чистый хлористый винил обладает следующими физическими свойствами.

Молекулярный вес	62,5
Температура кипения	-13,9 °С
Температура замерзания	-159,7 °С
Показатель преломления	
для жидкого вещества, $n_D^{-15}$	1,38
Вязкость (сжиженного)	
при -20°С	0,281 спз
при -10°С	0,263 спз
Теплоемкость (газообр.)	12,83 кал/(моль·К)
Теплота образования	120 кал/г
Теплота полимеризации	23 кал/моль
Теплоемкость (жидкого)	0,38±0,003 ккал/(г·град)
Теплота сгорания	281,5 кал/г
Температура вспышки	43 °С
Температура самовоспламенения	545...550 °С
Критическое давление	55 атм
Критическая температура	156,5 °С

Плотность жидкого вещества  $\rho$  ( $-12,96$  °C)  $0,9692$  г/см<sup>3</sup>

Плотность хлористого винила может быть вычислена по эмпирической формуле:

$$\rho = 0,9471 - 0,001746 - 0,00000324 \cdot t^2,$$

где  $\rho$  – плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $t$  – температура, °C.

Для вычисления давления паров хлористого винила также имеется эмпирическая формула, дающая величины, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными:

$$\lg P = 0,842 + \frac{1150,9}{T} + 1,75 \cdot \lg T - 0,002415 \cdot T,$$

где  $P$  – давление, атм.;  $T$  – абсолютная температура, К.

Некоторые данные о плотности, удельном объеме, давлении паров и скрытой теплоте испарения хлористого винила приведены в табл. 34...37.

Таблица 34

Плотность хлористого винила (жидкого)

Температура, °C	Плотность, г/см	Температура, °C	Плотность, г/см
-12.96	0,9692	+39,57	0,8733
+1.32	0,9443	+48,20	0,8555
+13.49	0,9223	+59,91	0,8310
+28,11	0,8955		

Таблица 35

Удельный объем насыщенного пара хлористого винила

Температура, °C	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г	Температура, °C	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г
-30	635	+20	105,4
-20	418	+30	79,7
-10	284	+40	60,3
0	199	+50	46,3
+10	143,3	+60	36,2

Таблица 36

Давление насыщенных паров хлористого винила

Температура, °C	Давление пара, мм рт. ст.	Температура, °C	Давление пара, мм рт. ст.	Температура, °C	Давление пара, мм рт. ст.
-28,73	395,6	-1,57	1224,8	+33,53	3789
-23,02	513,0	+4,01	1490,6	+39,72	4500
-16,61	677,6	+5,53	1582	+46,80	5434
-13,61	767,5	+16,21	2258,0	+54,87	6676
-8,32	949,0	+25,72	3027	+60,34	7603



Расчет по уравнению Нернста: $\lg P = a + b/T + 1,75 \cdot \lg T + c \cdot T$ (где $a = 0,8420$ ; $b = 1150,9$ ; $c = -0,002415$ )					
Температура, °С	Давление пара		Температура, °С	Давление пара	
	мм рт. ст.	ат		мм рт. ст.	ат
-20	520	0,685	70	9670	12,71
-10	891,4	1,172	80	12200	16,05
0	1300	1,171	90	15300	20,15
10	1816	2,455	100	18900	24,85
20	2570	3,385	110	23100	30,40
30	3453	4,540	120	27900	36,70
40	4511	5,940	130	33400	43,95
50	6150	6,880	140	39700	52,25
60	7529	9,910	150	46800	61,55

Таблица 37

## Скрытая теплота испарения

Температура, °С	Скрытая теплота испарения, кал/г	Температура, °С	Скрытая теплота испарения, кал/г
-20	85,7	+20	80,2
-10	84,1	+30	78,5
0	83	+40	76,6
+10	81,7	+50	74,4

Винилхлорид растворим в обычных органических растворителях: этиловом и метиловом спиртах, дихлорэтано, трихлорэтилене, хлороформе, сольвент-нафте, керосине, ксилоле, соляровом масле, диэтиловом эфире, диоксане, бензоле, толуоле, ацетоне, тяжелых нефтяных фракциях. Лучшим растворителем является дихлорэтан. В воде хлористый винил растворяется плохо (0,25 вес. % при 0 °С). В табл. 36 приведена растворимость хлористого винила в некоторых растворителях.

Таблица 38

## Растворимость хлористого винила

(объем газа при нормальных условиях, растворяющийся в 1 объеме растворителя)

Давление пара, мм рт. ст.	Растворимость			Дихлорэтан (при 0 °С)	Этиловый спирт (при 0 °С)	Соляровое масло (при 0 °С)
	при -20 °С	при 0 °С	при +20 °С			
1	2	3	4	5	6	7
760	–	125	40	–	–	–
700	–	110	37	–	–	–
600	–	85	31	–	–	60
500	–	62	25	–	–	44

1	2	3	4	5	6	7
400	–	43	19	106	47	33
300	125	129	13,5	76	33	24
200	77	18	9	48	22	16
100	37	8	4,5	24	10	8

Винилхлорид легко присоединяет галогены (хлор, бензол) с образованием тригалогенэтанов, галогенводороды присоединяются согласно правилу Марковникова. Важнейшее свойство хлорвинила – раскрытие двойной связи при полимеризации и сополимеризации с винилацетатом, винилиденхлоридом и др. мономерами по радикально-цепному механизму.

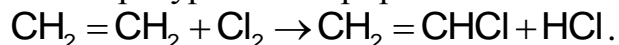
### 32.2. Получение и очистка хлористого винила

В промышленности винилхлорид может быть получен разными методами.

Из ацетилена при действии на него хлористого водорода получение винилхлорида осуществляется в жидкой или паровой фазах. Жидкофазное гидрохлорирование ацетилена и хлористого водорода при 60 °С через раствор катализатора ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) в 12...15%-й соляной кислоте. Образующийся винилхлорид выделяют из паровой смеси и ректифицируют. Наиболее распространено парофазное гидрохлорирование ацетилена  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl}$ .

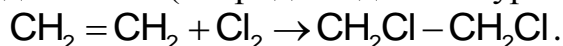
Процесс проводят при 120...180 °С над катализатором, представляющим собой активированный уголь, пропитанный раствором сулемы. Над освобождением от примесей винилхлорид ректифицируют. Конечный продукт содержит не менее 99 %. Его хранят и транспортируют в стальных емкостях без добавления стабилизаторов при температуре от –30 до –50 °С под азотом, а может быть стабилизирован гидрохиноном или *n*-третбутилпирокатехином (достаточна 0,005%-я концентрация последнего).

Разработан одностадийный способ получения винилхлорида высокотемпературным хлорированием этилена:

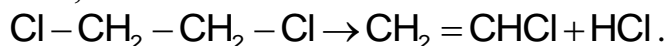


С повышением температуры хлорирование от 350 до 600 °С степень превращения этилена в винилхлорид возрастает. Концентрация мономера в продуктах реакции до 55 об. % Основной недостаток метода – выделение хлористого водорода в качестве побочного продукта (550...650 кг на 1000 кг винилхлорида).

Получение винилхлорида из этилена и хлора через дихлорэтан протекает в две стадии. На первой стадии проводят жидкофазное хлорирование этилена при 45...60 °С в присутствии катализатора – хлорида железа (хлорида меди или сурьмы) в среде дихлорэтана:



Полученный дихлорэтан подвергают пиролизу при 480...500 °С и давлении 0,15...0,20 МПа над активированным углем, оксидом алюминия, силикагелем или пемзой:



Степень превращения за цикл достигает 70 %. Дихлорэтан после отделения возвращается в цикл. При этом протекают побочные реакции, а получаемый винилхлорид недостаточно чист для полимеризации.

Дегидрохлорирование дихлорэтана проводят также под действием спиртового раствора щелочи в среде метанола при температуре около 50 °С:  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Получаемый различными методами винилхлорид необходимо подвергать тщательной очистке от ацетилена, хлористого водорода и других примесей.

Винилхлорид для получения поливинилхлорида должен содержать не менее 99,9 % мономера и минимальное количество примесей. В лабораторных условиях для полного освобождения от дихлорэтана метилового спирта сжиженный винилхлорид перегоняют при комнатной температуре, собирая газообразный мономер в сборник, охлаждаемый сухим льдом. Ректификация сырца хлористого винила проводится в непрерывно действующей насадочной колонне с выносным кипятильником. Температура в верхней части колонны при давлении 760 мм рт. ст. не должна превышать –13 °С.

### **32.3. Анализ винилхлорида**

Хотя полученный в промышленности винилхлорид является довольно чистым продуктом, его необходимо подвергнуть анализу для установления степени чистоты.

#### **32.3.1. Определение удельного веса**

Удельный вес жидкого винилхлорида определяют гравиметрически с использованием весов Мора–Вестфалья.

#### **Ход определения**

Испытуемый продукт помещают в чистый сухой цилиндр весов и с помощью термостата доводят до нужной температуры. В жидкий

мономер несколько раз погружают чистый сухой груз весов до тех пор, пока он целиком не смочится и на проволоке не будут оставаться капельки, после чего груз поднимают над поверхностью жидкости. При установленном равновесии положение разновесов на плече весов покажет удельный вес с точностью до четвертого десятичного знака.

### 32.3.2. Определение хлористого водорода

Для выполнения анализа необходимо приготовить 0,1 *n* раствор едкого натра.

#### *Ход определения*

Во взвешенную на аналитических весах круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную пробкой и отводной трубкой с зажимом, помещают около 20 г жидкого винилхлорида. Колбу закрывают пробкой и погружают в баню с жидким винилхлоридом. С помощью бани температура в колбе поддерживается около  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$  и в ней не создается давление выше атмосферного. Колбу с винилхлоридом быстро взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 г, для этого ее вынимают из охлажденной бани на очень короткое время. Отводную трубку колбы соединяют с промывной склянкой, в которой содержится дистиллированная вода, затем открывают зажим и колбу вынимают из бани. За счет тепла помещения колба постепенно нагревается, и испаряющийся винилхлорид барботирует через воду. Когда колба освободится от жидкости, осторожным нагреванием удаляют из нее оставшиеся пары. Если вода в промывной склянке имеет кислую реакцию, что указывает на присутствие хлористого водорода, последний оттитровывают 0,1 *n* раствором едкого натра, применяя в качестве индикатора фенолфталеин.

Содержание хлористого водорода  $x$  (в %) рассчитывается по формуле

$$x = 0,0036 \cdot \frac{a \cdot k}{g} \cdot 100,$$

где  $a$  – количество 0,1 *n* раствора NaOH, израсходованное на титрование, мл;  $k$  – коэффициент нормальности 0,1 *n* раствора NaOH;  $g$  – навеска винилхлорида; 0,0036 – количество хлористого водорода, соответствующее 1 мл 0,1 *n* раствора NaOH, г.

### 32.3.3. Определение содержание связанного хлора по методу Кариуса

Для выполнения анализа по методу Кариуса потребуется азотнокислое серебро, дымящая азотная кислота (удельный вес

1,5 г/мл). Сущность метода заключается в полной деструкции анализируемого вещества дымящей азотной кислотой в присутствии азотнокислого серебра в запаянной трубке при высокой температуре. Хлор, содержащийся в исследуемом продукте, взаимодействует с серебром с образованием нерастворимой соли, в которой затем определяют содержание хлора взвешиванием.

### Ход определения

Для анализа вещества по методу Кариуса, применяют тугоплавкие трубки длиной 50 см внешним диаметром 16 мм и толщиной стенок 2 мм. Подготовка трубок приведена на рис. 26.

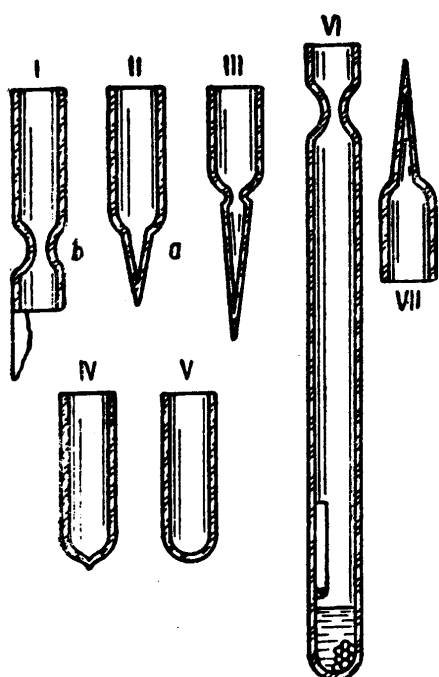


Рис. 26. Подготовка тугоплавких трубок для анализа на содержание хлора по методу Кариуса

Один конец трубки запаивают следующим образом. Трубку, вращая, нагревают в пламени паяльной горелки до тех пор, пока к ее концу можно будет припаять отрезок толстой стеклянной палочки. Продолжая вращать трубку, сильно нагревают участок ее, находящийся приблизительно на расстоянии 2,5 см от конца до тех пор, пока стенки не станут более толстыми и внутренний диаметр в этом месте не уменьшится вдвое. Трубку вынимают из пламени и, не переставая вращать, осторожно вытягивают, пока толщина стенок в оттянутой части не будет равна ~2 мм (рис. 26, I).

Вытянутый участок снова разогревают и оттягивают, конец трубки с припаянной палочкой удаляют (рис. 26, II). Затем направляют очень узкий язык пламени паяльной грелки на оттянутый участок и осторожно оттягивают конец трубки таким образом, чтобы создать в ней еще одно сужение (рис. 26, III). Операции повторяют до тех пор, пока трубка не примет вид, указанный на рис. 26, IV.

Запаянный конец трубки при непрерывном вращении нагревают на полном пламени паяльной горелки, пока стенка ее не будет практически одинаковой толщины, а дно не станет совершенно гладким (рис. 25, V). Горячий конец трубки продолжают вращать в коптящем

пламени, пока он не покроется слоем сажи, после чего трубке дают очень медленно остыть.

Совершенно остывшую трубку промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу. Из узкой стеклянной трубки приготавливают небольшую пробирку длиной около 50 мм и диаметром 8 мм. Край открытого конца пробирки оплавливают на газовой горелке. Пробирку ставят в стакан для взвешивания, взвешивают на аналитических весах тару, а затем вводят в пробирку 0,1...0,2 г анализируемого вещества и снова взвешивают.

Для анализа трубку закрепляют в вертикальном положении и устанавливают на такой высоте, чтобы острый конец ее находился несколько выше поверхности лабораторного стола. В трубку вставляют воронку с длинным отводом, через которую вводят небольшой избыток грубо измельченного азотнокислого серебра (около 0,5 г) и 1,5...2 мл (20...30 капель) дымящей азотной кислоты. Прибавление большего количества кислоты значительно повышает опасность разрыва трубки при нагревании. Воронку осторожно вынимают из трубки, так чтобы жидкость, задержавшаяся в открытом конце воронки, не соприкасалась со стенкой трубки. Затем вынимают трубку из штатива и осторожным вращением, в слегка наклонном положении, смачивают внутреннюю ее часть длиной 7...10 см. Пробирку с навеской анализируемого вещества осторожно опускают по стенке в трубку так, чтобы она задержалась на смоченной поверхности и содержимое пробирки не пришло в соприкосновение с дымящей азотной кислотой до запаивания трубки. Трубку запаивают следующим образом: первые две операции (рис. 25, VI; 25, I; 25, II) проводят аналогично ранее описанным, после чего конец оттянутой части трубки отрезают. Затем трубку нагревают на паяльной горелке, направляя огонь в середину оттянутой части до тех пор, пока ее стенки не станут более толстыми, а просвет капиллярным. Далее вынимают трубку из пламени и конец ее медленно оттягивают до образования толстого капилляра длиной около 4 см. Капилляр запаивают (рис. 25, VII) и дают трубке медленно остыть. На оттянутый капилляр надевают просверленную большую пробку, и трубку вставляют в прочный железный футляр. Пробка предохраняет капилляр от поломки и поддерживает запаянную трубку на определенном уровне, не давая ей соскользнуть вниз. Трубку помещают в горизонтальную, обогреваемую снизу печь из листового железа. Для безопасности печь рекомендуется установить в специальной кирпичной камере, закрываемой скользящими железными дверцами и имеющей небольшое окно. Горелки зажигают под печью, причем пламя регулируют так, чтобы температура в обоих концах печи достигла через

два часа 250...260 °С. Эту температуру поддерживают в течение 4...5 ч, после чего горелки гасят и трубке дают медленно остыть. Лучше всего оставить трубку в печи на ночь.

На следующий день трубку вскрывают, не вынимая из печи. Для этого капилляр сначала осторожно нагревают газовой горелкой, чтобы отогнать жидкость назад в трубку, если она скопилась в капилляре. Затем капилляр нагревают сильнее, до тех пор пока стекло не размягчится и капилляр, вследствие повышенного давления в трубке, не вскрыется. После выхода газов из трубки, через образовавшееся отверстие, капилляр отламывают щипцами. Эта предосторожность необходима для того, чтобы быть уверенным в том, что в трубке нет повышенного давления, так как часто отверстие капилляра забивается твердыми частицами и тогда возникает опасность разрыва трубки при обрезании ее конца. Далее трубку вынимают из печи. На трубке, ниже оттянутой ее части, делают глубокий надрез напильником, вызывают растрескивание трубки прикосновением раскаленного докрасна конца стеклянной палочки к краю надреза. Образовавшуюся трещину увеличивают, обводя раскаленной палочкой вокруг трубки, после этого верхнюю часть трубки снимают. Края открытой трубки необходимо тщательно вытереть чистой тряпкой, чтобы предотвратить возможность попадания осколков стекла в осадок хлористого серебра.

Содержимое трубки разбавляют дистиллированной водой и переносят в стакан. Трубку, а также находившуюся в ней пробирку с веществом многократно промывают водой, до тех пор пока все хлористое серебро не будет удалено, причем промывные воды тоже сливают в стакан. Смесь в стакане нагревают до кипения, комки осадка разминают стеклянной палочкой, чтобы полностью растворить механически задержанное осадком азотнокислое серебро.

Осадок хлористого водорода отфильтровывают дистиллированной водой, высушивают и взвешивают на аналитических весах. Осадок удобно собирать на взвешенном тигле Гуча, высушенном при 120 °С. Один и тот же тигель можно многократно применять для одинаковых анализов без удаления накопившегося осадка.

Содержание хлора в анализируемом веществе  $x$  (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{p \cdot a}{g \cdot (b + a)} \cdot 100,$$

где  $p$  – вес осадка;  $a$  – атомный вес хлора (35,46);  $g$  – навеска вещества, г;  $b$  – атомный вес серебра (109,7).

### **32.4. Меры безопасности при работе с винилхлоридом**

По физиологическому действию хлористый винил сходен с наркотическими средствами. Вначале он вызывает потерю равновесия и координации движения, а затем потерю сознания. Хлористый винил менее токсичен, чем хлороформ и четыреххлористый углерод, но более токсичен, чем хлористый этил. Максимально допустимой концентрацией хлористого винила в воздухе можно считать 0,05 %, при воздействии такой концентрации в течение нескольких часов серьезных нарушений деятельности организма не происходит. На предприятиях максимально допустимая концентрация винилхлорида в воздухе 0,03 мг/л.

В смеси с воздухом хлорвинил образует взрывоопасные смеси с пределами взрываемости от 4 до 21,7 об. %.

Максимальное давление при взрыве смеси воздуха с 15 об. % хлористого винила – 6,8 атм.

Раздражающий запах винилхлорида проявляется лишь при высоких концентрациях в воздухе, поэтому не является достаточным предостережением о его присутствии. При высоких концентрациях наркотическое действие винилхлорида проявляется очень быстро, поэтому человек не замечает начальных предостерегающих симптомов, т. к. потеря сознания и беспомощность могут наступить раньше, чем будет обнаружено его присутствие.

При хранении и во время работы с винилхлоридом должны быть созданы условия, предотвращающие утечку и потерю продукта и обеспечивающие безопасность. Такими условиями являются, с одной стороны, низкая температура, при которой винилхлорид должен находиться в жидком состоянии ( $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), с другой – хранение в герметически закрытых сосудах, выдерживающих более или менее значительное давление (баллоны, автоклавы), в лабораторных условиях – запаянные ампулы из прочного стекла. Если жидкий винилхлорид хранится в запаянных ампулах, ампулы должны быть помещены в сосуд Дьюара, наполненный сухим льдом, а сами ампулы завернуты в металлическую сетку.

Отмечен положительный лечебный эффект пахикарпина, показанного при всех формах профессионального ангионевроза (наблюдается среди рабочих производства хлористого винила).



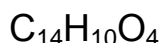
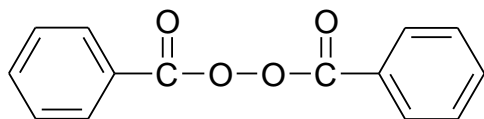
## 33. Инициаторы радикальной полимеризации

---

---

### 33.1. Перекись бензоила

#### 33.1.1. Свойства перекиси бензоила



Перекись бензоила представляет собой ромбические бесцветные кристаллы без запаха, плавящиеся при 106...108 °С с разложением. Молекулярная масса его 242, 23.

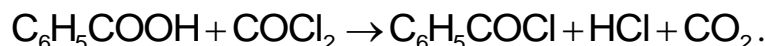
Пероксид бензоила нерастворим в воде, растворяется в ацетоне, эфире, ледяной уксусной кислоте, бензоле, толуоле, пиридине, мономерах, дихлорэтано, хлороформе и горячем спирте.

Перекись бензола бурно реагирует с крепкой серной кислотой, вспыхивая и выделяя большое количество тепла. При нагревании перекись бензоила распадается на свободные радикалы, способные к кратковременному существованию. Пероксид содержит 6,5 % активного кислорода. Период полураспада: 13 ч при 70 °С и 24 мин при 100 °С. Промышленностью выпускается в виде 66%-й пасты в диметилфталате или с содержанием 25 % воды.

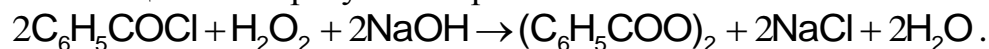
#### 33.1.2. Получение перекиси бензоила и применение

Получение перекиси бензоила включает две стадии.

Сначала фосгенированием бензойной кислоты получают хлористый бензоил:



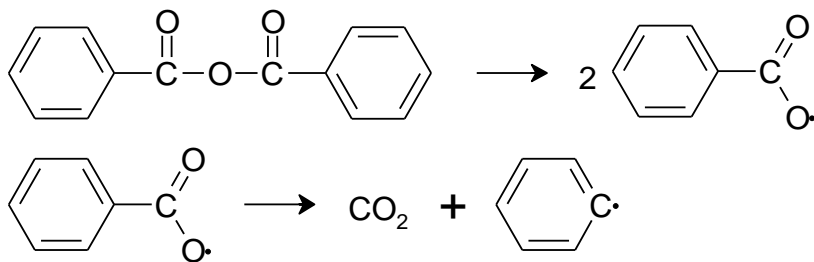
Затем при действии на хлористый бензоил перекисью водорода в присутствии щелочи образуется перекись бензоила:



Получаемая в промышленности техническая перекись бензоила должна удовлетворять следующим требованиям:

- содержание влаги в пасте 20...35 %;
- содержание перекиси бензоила в сухом продукте не менее 96 %;
- температура плавления сухого продукта не ниже 98 °С.

При нагревании в растворах перекись бензоила разлагается на два бензоатных радикала, которые в дальнейшем могут распадаться с образованием фенильного радикала и выделением диоксида углерода:



Оба типа радикалов инициируют процесс полимеризации, поэтому перекись бензоила используется главным образом в качестве инициатора в различных процессах полимеризации. Кроме того, пероксид бензоила может применяться для осветления растительных и животных жиров и масел, для обесцвечивания целлюлозы и т. п.

### 33.1.3. Очистка от примесей и контроль чистоты пероксида бензоила

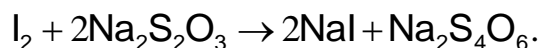
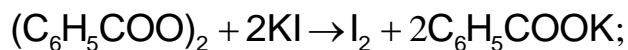
Перекись бензоила очищают от примесей перекристаллизацией. Определяют температуру плавления перекристаллизованного продукта в запаянном капилляре и анализируют очищенную перекись одним из методов. Если результаты анализа неудовлетворительны, перекристаллизацию повторяют до получения продукта необходимой чистоты одним из нижеприведенных способов.

1. Концентрированный раствор перекиси бензоила в хлороформе отфильтровывают от нерастворимых примесей, а затем тонкой стружкой при перемешивании выливают в двойной объем перегнанного и охлажденного водой со льдом этилового спирта. Выпавшие кристаллы перекиси бензоила отфильтровывают на фильтре Шотта и сушат в вакууме при комнатной температуре. Маточный раствор выдерживают при комнатной температуре в стакане, накрытом фильтровальной бумагой. Кристаллы, выпавшие из раствора, по мере испарения растворителя, отфильтровывают и сушат.

2. Концентрированный раствор перекиси бензоила в горячем этиловом спирте-ректификате (50...60 °С) отфильтровывают от нерастворимых примесей, а затем охлаждают водой со льдом. Выпавшие кристаллы перекиси бензоила отфильтровывают и сушат, как описано выше. Маточный раствор упаривают при комнатной температуре. Кристаллы, выпавшие при охлаждении раствора, отфильтровывают и сушат.

#### **Количественное определение перекиси бензоила**

Методы количественного определения основаны на способности перекиси бензоила в кислой среде выделять йод из йодистого калия:



По количеству выделившегося йода рассчитывают содержание перекиси бензоила.

Для выполнения анализа *по методу Медведева* потребуется ледяная уксусная кислота, насыщенный раствор KI и 0,1 н раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

#### ***Ход определения***

Взвешенную с точностью 0,0002 г навеску (около 0,1 г) перекиси бензоила помещают в коническую колбу и приливают цилиндром 10 мл ледяной уксусной кислоты и пипеткой 1 мл йодистого калия. Содержимое колбы выдерживают 5 мин без перемешивания, после чего выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески. Из полученных результатов вычисляют среднее значение.

Содержимое перекиси бензоила  $x$  (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,01211}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 0,01211 – количество перекиси бензоила, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;  $g$  – навеска перекиси бензоила, г.

Для выполнения анализа *по методу Германа и Гелиссена* необходимо приготовить 0,1 н раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , насыщенный раствор KI, 1%-й раствор крахмала, а также потребуется ацетон и ледяная уксусная кислота.

#### ***Ход определения***

Взвешенные с точностью 0,0002 г навески (около 0,2 г) перекиси бензоила растворяют в двух конических колбах емкостью 150 мл с пришлифованными пробками в 10 мл ацетона и добавляют в обе колбы по 3 мл раствора йодистого калия. Раствор слегка подкисляют несколькими каплями уксусной кислоты, и после добавления 15 мл дистиллированной воды, выделившийся йод титруют 0,1 н раствором

тиосульфата натрия в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески. Из полученных результатов принимают средний. Содержание перекиси бензоила рассчитывают по приведенной выше формуле (см. *метод Медведева*).

#### 33.1.4. Меры безопасности при работе с перекисью бензоила

Сухая 98%-я перекись бензоила взрывается при трении и ударах, горюча, бурно разлагается при температуре плавления. При работе с перекисью бензоила необходимо строго соблюдать меры предосторожности:

- взвешивание, очистку, сушку необходимо проводить в отдалении от нагревательных приборов, избегая трения и ударов;
- для очистки следует брать не более 2 г перекиси;
- хранить ее следует в темноте и вдали от нагревательных приборов, во влажном состоянии;
- при попадании на кожу следует смыть спиртом.

### 33.2. Перекись водорода

#### 33.2.1. Свойства перекиси водорода и ее источники в промышленности

Пероксид водорода – бесцветная жидкость с молекулярным весом 34,02, смешивается с водой во всех соотношениях, растворима в эфире.

Чистая (100 %) перекись водорода обладает следующими физическими свойствами.

Относительная плотность, кг/м<sup>3</sup>

$\rho_4^0$  1464,9

$\rho_4^{20}$  1450

$\rho_{7,5}^0$  1463,7

$\rho_{7,5}^{18}$  1446,5

Показатель преломления

$n_D^{22}$  1,6139

$n_D^{25}$  1,4067

$n_D^0$  1,4087

Температура плавления, °С –0,43

Температура кипения, °С	151,4 (760 мм рт. ст.) 80,2 (47 мм рт. ст.)
Теплота плавления (-0,43 °С)	2,987 ккал/моль
Теплота парообразования (25 °С)	12,33 ккал/моль
Теплота растворения жидкой перекиси водорода в воде	460 кал/г
Вязкость	
при 20 °С	1,245 сПз
при 19,6 °С	0,01272 сПз

Занимая по степени окисления промежуточное положение между молекулярным кислородом и водой, перекись водорода обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Она окисляет нитрит в нитрат, выделяют йод из йодида, окисляет бензол в фенол, анилин в азоксибензол, расщепляет ненасыщенные соединения по месту двойной связи и т. д. С другой стороны, перекись водорода восстанавливает соли золота и серебра, перманганат калия в кислой среде и т. п. Окисление органических веществ во многих случаях идет через стадию образования органических перекисей.

Широкое применение в качестве инициатора для процессов эмульсионной полимеризации получила перекись водорода в виде 28...30%-го водного раствора. Применяют также перекись водорода для отбеливания шелка, шерсти, меха, древесной массы и т. д. Этому способствует сочетание в ней высокого окислительного потенциала с эффективностью и специфичностью действия, а также безвредность продуктов реакции. Кроме того, перекись применяется как в чистом виде, так и в виде водных растворов в аналитической химии, в медицине, в качестве пенообразователя при производстве пористых материалов (губчатая резина, пенопласты и т. д.), для получения органических перекисей, для иницирования процессов полимеризации и других реакций с участием свободных радикалов. Являясь сильным окислителем, перекись водорода получила применение в реактивной технике.

Из многочисленных методов получения перекиси водорода наиболее экономичным является способ электролиза сернокислого раствора бисульфата аммония с получением в качестве промежуточного продукта персульфата аммония. При окислении изопропилового спирта получают в промышленности пероксид водорода и ацетон.

### **33.2.2. Очистка от примесей и оценка чистоты перекиси водорода**

Несмотря на тщательную очистку растворов, поступающих на электролиз, и последующую дистилляцию электролита, в товарных

растворах перекиси водорода всегда содержатся небольшие количества примесей. Раствор перекиси водорода может загрязняться также и во время хранения. Примеси каталитически ускоряют разложение перекиси водорода и потерю активного кислорода. Особенно вредны примеси солей меди, железа, хрома.

Повышение температуры хранения (выше 30 °С) также способствует разложению перекиси водорода. Большое значение для предупреждения разложения перекиси водорода имеет рН ее раствора. Так, 25%-й раствор перекиси водорода с рН = 5 разлагается при 25 °С в течение 2 лет, а с рН = 11 – в течение 9 ч.

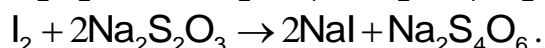
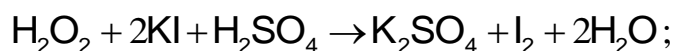
Для повышения устойчивости перекиси водорода ее получают очень чистой, а также вводят стабилизаторы. Перекись водорода выпускается в водных растворах двух сортов: техническая и медицинская, содержание перекиси водорода в которых должно быть в пределах 27,5...31 вес. % и 3 %, соответственно. Наибольшие количества допустимых примесей в растворах перекиси водорода показаны ниже

Допустимые примеси	Медицинская перекись водорода	Техническая перекись водорода
Свободные кислоты в пересчете на серную кислоту, %	0,3	0,6
Нелетучий остаток, %	0,6	1,65
Остаток после прокаливании, %	0,25	0,55
Механические примеси, %	0,01	1,0

Для растворов технической перекиси водорода, разлитых в стеклянные бутылки, допускается содержание до 1 г/л свободных кислот (в пересчете на серную). Водный раствор перекиси водорода стабилизируют смесью салициловой кислоты с пирофосфатом натрия. Общее количество стабилизаторов не должно превышать 1,0 г/л. В случае хранения и транспортировки перекиси водорода в алюминиевых емкостях в нее добавляют также ингибитор коррозии – нитрат аммония – в количестве не более 0,2 г/л.

### **Количественное определение перекиси водорода**

Метод количественного определения основан на способности перекиси водорода в кислой среде выделять йод из раствора йодистого калия:



По количеству выделившегося йода рассчитывают содержание перекиси водорода.

Для выполнения анализа потребуется 2%-й раствор KI, 0,1 н раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 1 %-й раствор крахмала и серная кислота с плотностью 1,5 г/см<sup>3</sup>.

#### **Ход определения**

Около 2 г пергидроля, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и добавляют дистиллированную воду до метки. В коническую колбу емкостью 250 мл с пришлифованными пробками вносят 100 мл раствора йодистого калия и 30 мл серной кислоты, а затем 10 мл тщательно перемешанного раствора перекиси водорода. Через 5 мин выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют 2 пробы. Параллельно проводят контрольный опыт, в котором вместо раствора перекиси водорода добавляют 10 мл дистиллированной воды. Из полученных результатов для расчета берут средний.

Содержание перекиси водорода  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0017}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 0,0017 – количество перекиси водорода, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;  $g$  – навеска пергидроля, г.

#### **33.2.3. Меры безопасности при работе с перекисью водорода**

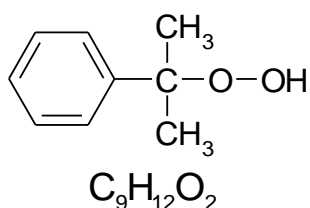
При наличии примесей, ускоряющих разложение (щелочи, соли тяжелых металлов и многие органические соединения), перекись водорода взрывается. Благодаря способности выделять кислород, является сильным окислителем. Различные органические вещества самовозгораются при действии водных растворов с концентрацией перекиси водорода выше 70 %. При попадании на кожу вызывает жжение и зуд, кожа белеет, действие усиливается с повышением концентрации перекиси.

При работе с большим количеством пергидроля следует надевать защитные очки или маску из органического стекла. При попадании перекиси водорода на кожу или глаза пораженные места следует обильно промыть водой, болезненные явления после этого скоро

исчезают. Применение корковых и резиновых пробок при хранении растворов с концентрацией выше 10 % не допускается.

### 33.3. Гидроперекись изопропилбензола

#### 33.3.1. Свойства гидроперекиси изопропилбензола и ее источники в промышленности

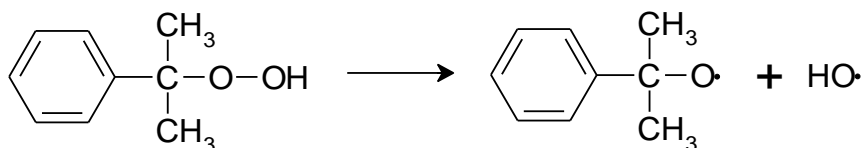


Гидроперекись изопропилбензола (гидроперекись кумола, гипериз) – бесцветная маслянистая жидкость, хорошо растворимая в органических растворителях, плохо – в воде. Свойства гипериза характеризуются ниже следующими показателями.

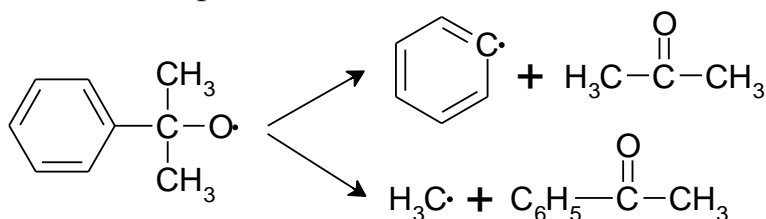
Молекулярный вес	152,19
Плотность $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1062
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,5231
Температура кипения, при 0,2 мм рт. ст., °С	60
Период полураспада $\tau_{1/2}$ при 145 °С, ч	29

Катализаторы окисления (нафтенат кобальта и др.) и повышенная температура ускоряют распад гидроперекиси. Следы кислот вызывают бурное экзотермическое разложение с образованием главным образом фенола и ацетона. Обладает слабыми кислотными свойствами. С гидроксидами щелочных и щелочно-земельных металлов образует соли, растворимые в воде.

При нагревании в растворах распадается с образованием двух радикалов:



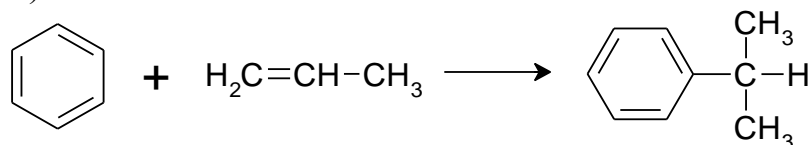
Разложение протекает далее с образованием фенильных или метильных радикалов и в качестве побочных стабильных продуктов – ацетона или ацетофенона:



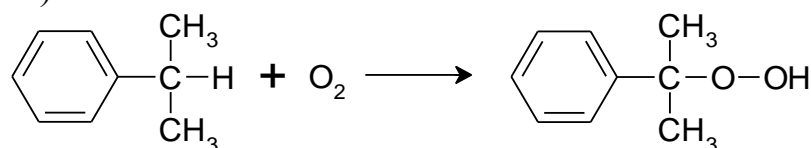
Образующиеся радикалы инициируют процесс полимеризации. Используется гипериз также в окислительно-восстановительных



инициирующих системах в присутствии небольшого количества восстановителей (промоторов), ускоряющих процесс распада гидроперекиси. Гидроперекись изопропилбензола получают в промышленности из бензола и пропилена. На первой стадии алкилируют бензол пропиленом с образованием изопропилбензола (кумола):



При жидкофазном каталитическом окислении изопропилбензола кислородом воздуха получают гидроперекись изопропилбензола (гипериз):



Разложением гипериза серной кислотой получают в промышленности фенол и ацетон.

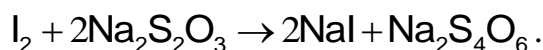
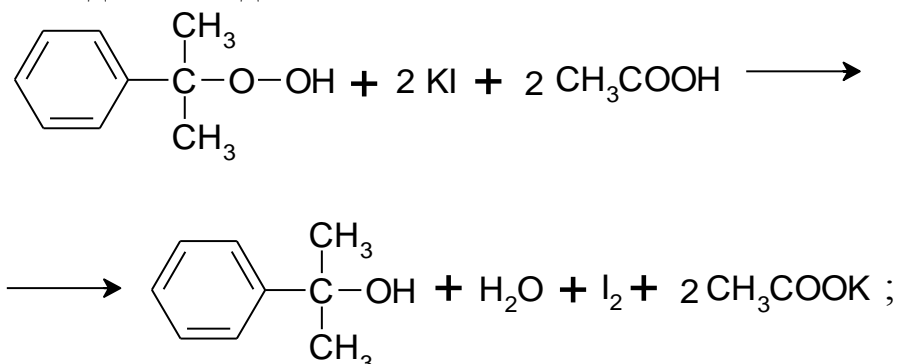
### 33.3.2. Очистка гидроперекиси изопропилбензола и контроль ее чистоты

Из технического продукта, содержащего около 70 % гидроперекиси изопропилбензола, последняя может быть выделена и очищена по изложенному ниже методу.

Для выделения чистого продукта 120 мл технической смеси разбавляют 240 мл петролейного эфира и перемешивают. К охлажденному до 5 °С раствору прибавляют по частям 30 г концентрированного раствора едкого натра. Выделившиеся кристаллы натриевой соли отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством воды (20...30 мл) и петролейным эфиром (около 50 мл). Затем кристаллы суспендируют в воде, суспензию охлаждают до 5 °С и соль гидроперекиси разлагают 2 н соляной кислотой до слабокислой реакции по метиловому оранжевому. Масляный слой разбавляют петролейным эфиром, отделяют от воды в делительной воронке, промывают 2 раза водой (по 50 мл), 1%-м раствором бикарбоната натрия и снова водой до нейтральной реакции. После сушки раствора прокаленным сульфатом натрия петролейный эфир отгоняют при остаточном давлении 100...200 мм рт. ст. Оставшуюся после отгонки петролейного эфира гидроперекись перегоняют под вакуумом и анализируют.

### Количественное определение гипериза

Метод основан на способности гидроперекиси изопропилбензола при взаимодействии с йодистым калием в присутствии уксусной кислоты выделять йод:



По количеству выделившегося йода рассчитывают содержание гидроперекиси изопропилбензола в исследуемой пробе.

Определение проводят по методу Медведева (с. 170). Перед титрованием добавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют в присутствии крахмала.

Содержание гидроперекиси изопропилбензола  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,0076095}{g} \cdot 100,$$

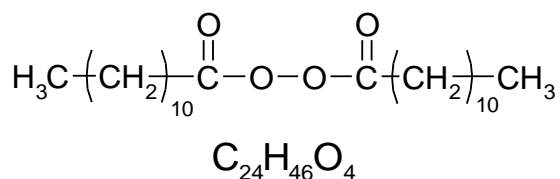
где 0,0076095 – количество гидроперекиси изопропилбензола, соответствующее 1 мл точно 0,1  $n$  раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г.

### 33.3.3. Меры безопасности при работе с гидроперекисью изопропилбензола

Гидроперекись изопропилбензола взрывоопасна. Температура воспламенения 80 °С, температура взрываемости 170 °С. Гипериз обладает общим токсическим действием. Вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Глаза при поражении необходимо немедленно обильно в течение 10...15 мин промыть проточной водой (лучше 2%-м раствором бикарбоната натрия или 5%-м раствором аскорбината натрия с последующим промыванием водой). При попадании на кожу – удалить тампоном, смоченным спиртом, затем промыть водой с мылом и смазать ланолином.

Категорически запрещается проводить взвешивание и загрузку гидроперекиси изопропилбензола вблизи открытого огня, а также вводить гидроперекись в нагретую реакционную смесь. Хранить гидроперекись следует в темноте и вдали от нагревательных приборов.

### 33.4. Перекись лаурила



Перекись лаурила, или лаурилпероксид, является более активным инициатором, чем перекись бензоила. Молекулярная масса 398.

Достоинством перекиси лаурила является также то, что остатки лауриновой кислоты, входящие в состав макромолекул получаемого полимера, например поливинилхлорида, оказывают стабилизирующее действие.

Техническая перекись лаурила выпускается в виде гранул или белого порошка со слабым запахом. Она должна отвечать следующим требованиям.

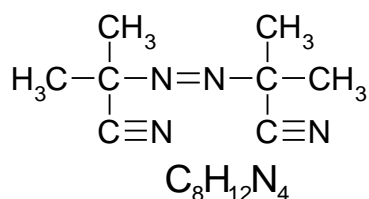
Содержание перекиси лаурила, % не менее	94 (остальное – лауриновая кислота)
Содержание активного кислорода, вес. %	3,8
Температура плавления, °С	48...50
Период полураспада, ч:	
при 70 °С	3,4
при 100 °С	0,1

Продукт должен быть свободен от солей тяжелых металлов.

Количественное определение перекиси лаурила проводят тем же способом, что и перекиси бензоила. Меры безопасности при работе с бензоилпероксидом и лаурилпероксидом также аналогичны.

### 33.5. Динитрил азобисизомасляной кислоты

#### 33.5.1. Свойства динитрила азобисизомасляной кислоты и ее источники

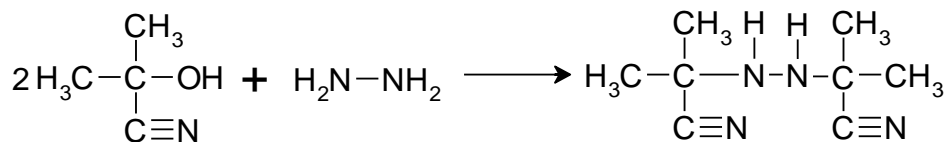


Динитрил азобисизомасляной кислоты (2,2-азо-бис-изобутиронитрил, диниз, ДАК, порофор-N) – белый мелкокристаллический порошок с молекулярным весом 164,20 и температурой плавления 105...106 °С.

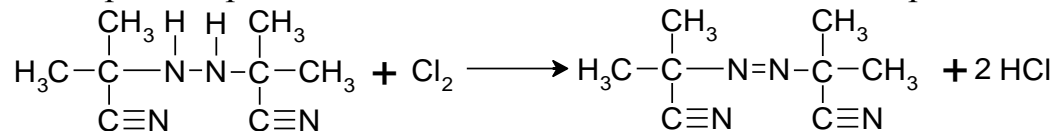
ДАК почти нерастворим в воде, растворим в большинстве органических растворителей, полярных и неполярных (например, в спирте, эфире, ацетоне).

Динитрил азобисизомасляной кислоты получают по схеме:

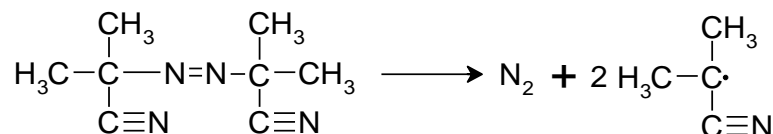
- действием гидразина на ацетонциангидрин получают динитрил гидразодиизомасляной кислоты:



- динитрил гидразодиизомазляной кислоты окисляют хлором:



При температуре плавления динитрил азодиизомазляной кислоты распадается с образованием двух радикалов и выделением азота по уравнению:



Поэтому ДАК используется в качестве инициатора радикальной полимеризации многих непредельных мономеров, а также в качестве вспенивающего агента при получении пенообразующих полимерных композиций и пенопластов на их основе.

### 33.5.2. Очистка от примесей и контроль чистоты динитрила азобисизомазляной кислоты

ДАК, применяемый в качестве инициатора полимеризации, должен удовлетворять следующим требованиям.

Внешний вид	Белый кристаллический порошок
Температура плавления, °С, не ниже	98
Влажность, %, не более	4 (но может поставляться в виде пасты, содержащей около 30 % воды)
Газовое число (число миллилитров приведенного к нормальным условиям газа, выделяемое одним граммом вещества)	136
Период полураспада, ч:	
при 50 °С	75,9
при 80 °С	1,28

Очистку динитрила от примесей проводят следующим образом. ДАК растворяют при нагревании на водяной бане до 40...50 °С в перегнанном этиловом спирте до получения насыщенного раствора. Горячий раствор фильтруют для отделения нерастворимых примесей и оставляют в стакане, покрытом фильтровальной бумагой, или охлаждают ледяной водой. Выпавшие из раствора, по мере испарения спирта или охлаждения, кристаллы отфильтровывают и сушат в вакууме при комнатной температуре.

О чистоте перекристаллизованного динитрила азобисизомасляной кислоты судят по его температуре плавления, определенной по стандартной методике (с. 47).

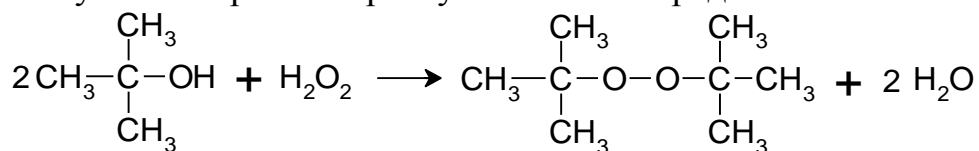
### 33.5.3. Меры безопасности при работе с динитрилом азобисизомасляной кислоты

ДАК огнеопасен и очень чувствителен к повышенным температурам. При температуре выше 112 °С спонтанно разлагается с обильным газовыделением, но не является взрывчатым веществом.

При работе с ДАК следует избегать открытого огня и нагревания до температур выше 112 °С.

### 33.6. Перекись третбутила

Получение перекиси третбутила можно представить схемой:



Молекулярная масса третбутила 146,2.

#### *Методика синтеза*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 мл, снабженную механической мешалкой, помещают 148 г (2 моль) третбутилового спирта и 90 г (0,6 моль) 70%-й серной кислоты. После охлаждения содержимого колбы на бане с охлаждающей смесью до -2 °С из двух капельных воронок одновременно при энергичном перемешивании в течение 90 мин приливают по каплям 256 г (2,5 моль) концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и 84 г (0,66 моль) 27%-й перекиси водорода. Содержимое колбы перемешивают еще 2 ч, переносят в делительную воронку емкостью 1 л, отделяют верхний слой, трижды промывают его водой (по 25 мл) и сушат безводным сернокислым магнием.

Выход сырого продукта 80...85 г (50...58 % от теоретического в пересчете на третбутиловый спирт). Полученный сырой продукт достаточно чист для применения в качестве инициатора полимеризации.

При необходимости полученная после синтеза перекись третбутила может быть очищена перегонкой. Перегонку можно осуществлять при пониженном давлении на водяной бане при 30...35 °С, отбирая фракцию с температурой кипения 12...13 °С при 20 мм рт. ст. При этом приемник должен охлаждаться охлаждающей

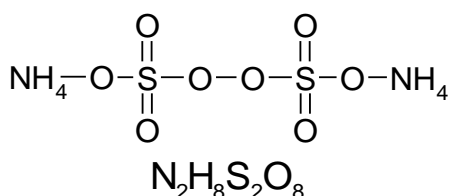
смесью и через холодильник необходимо пропускать воду, охлаждаемую льдом.

Перекись третбутила относительно устойчива, и чистый продукт, не содержащий гидроперекиси, можно разогнать даже при атмосферном давлении (температура кипения 109...109,2 °С при 760 мм рт. ст.). О чистоте перекиси третбутила можно судить также, определив физические константы. Например, для чистого вещества должна быть  $\rho^{20} = 795 \text{ кг/м}^3$ , а  $n_D^{20} = 1,3863$ .

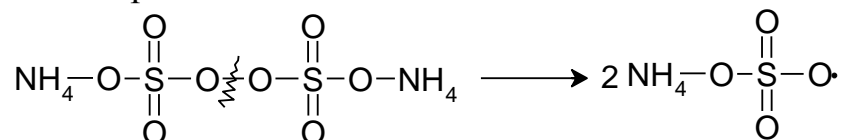
Перекись третбутила не дает реакции, характерной для перекисей.

### 33.7. Персульфат аммония

#### 33.7.1. Свойства персульфата аммония



Персульфат аммония (аммоний надсерноокислый) – бесцветные, иногда слегка зеленоватые пластинчатые кристаллы с молекулярным весом 228,21, плотностью  $\rho = 1982 \text{ кг/м}^3$  и температурой разложения 120 °С. В 100 г воды при 0 °С растворяется 58,2 г персульфата аммония. В органических растворителях не растворяется. В водных растворах персульфат аммония распадается на два свободных радикала уже при комнатной температуре, однако при нагревании процесс разложения протекает интенсивнее:

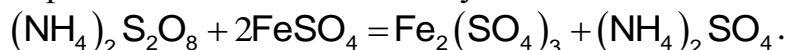


Образующиеся радикалы способны инициировать полимеризацию, поэтому персульфат аммония широко применяется при эмульсионной полимеризации различных непредельных мономеров.

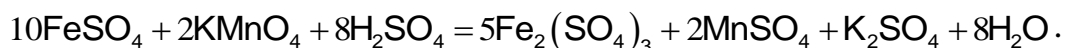
#### 33.7.2. Очистка персульфата аммония от примесей и контроль его чистоты

Персульфат аммония очищают перекристаллизацией из воды. Для этого 70 г соли растворяют в 70 мл теплой (40...45 °С) дистиллированной воды, быстро фильтруют через складчатый фильтр и охлаждают фильтрат льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат при температуре не выше 40 °С. Маточный раствор можно использовать для перекристаллизации следующих порций.

В основе количественного определения лежит способность персульфата аммония окислять двухвалентное железо в трехвалентное:



Избыток сульфата железа (II) оттитровывают раствором перманганата калия:



Для выполнения анализа необходимо приготовить 0,1 н раствор  $\text{KMnO}_4$  (готовят растворением 3,16 г  $\text{KMnO}_4$  х.ч. в 1 л дистиллированной воды), 25%-й раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,2 н раствор соли Мора (готовят растворением 7,8432 г соли в 1 л дистиллированной воды). Соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – смешанная соль, зеленоватые растворимые кристаллы, устойчивое соединение Fe(II).

### *Ход определения*

В коническую колбу с точностью до 0,0002 г отвешивают 0,3 г персульфата аммония, растворяют в 10...12 мл воды и добавляют 5 мл серной кислоты и 30 мл раствора соли Мора. Воду и серную кислоту отмеряют цилиндром. Раствор соли Мора наливают из бюретки. Затем приливают 100 мл нагретой до 70...80 °С дистиллированной воды и избыток соли Мора титруют 0,1 н раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Анализируют две пробы. В тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение. Содержание персульфата аммония  $x$  (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,01141}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора  $\text{KMnO}_4$ ; 0,01141 – количество персульфата аммония, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , г;  $g$  – навеска персульфата аммония, г.

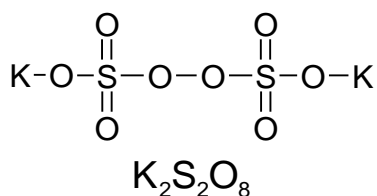
### **33.7.3. Меры безопасности при работе с персульфатом аммония**

В чистом сухом состоянии персульфат аммония устойчив в течение многих месяцев, сохраняясь без разложения неограниченное время. В присутствии влаги разлагается с выделением кислорода, содержащего озон. Персульфат аммония отличается сильным окислительным действием. При 120 °С сухой персульфат аммония

распадается с образованием пироксернокислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  и выделением кислорода. При работе с персульфатом аммония следует избегать высоких температур, а при хранении – воздействия влаги. При попадании на кожу – протереть ваткой смоченной спиртом, после чего тщательно промыть водой.

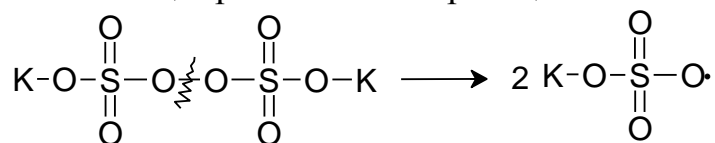
### 33.8. Персульфат калия

#### 33.8.1. Свойства персульфата калия



Персульфат калия (калий надсернокислый) – мелкие триклинические призмы или, при медленной кристаллизации, большие пластинчатые кристаллы с молекулярной массой 270,33 и плотностью  $\rho = 2480 \text{ кг/м}^3$ . В 100 г воды при 20 °С растворяется 4,5 г персульфата калия, при 40 °С – 11 г. В органических растворителях не растворяется.

При нагревании в водных растворах распадается на два радикала, способных инициировать полимеризацию:



Персульфат калия нашел поэтому широкое применение в процессах эмульсионной полимеризации.

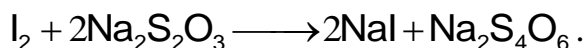
#### 33.8.2. Очистка персульфата калия и контроль его чистоты

Персульфат калия очищают перекристаллизацией из воды. Подвергаемую очистке соль растворяют в горячей (55...60 °С) дистиллированной воде до получения раствора, близкого к насыщенному (20 г соли на 100 мл воды). Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат при 50 °С.

Количественное определение основано на способности персульфата калия выделять в кислой среде свободный йод из раствора йодистого калия:



Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:





По количеству выделившегося йода рассчитывают содержание персульфата калия.

Для выполнения анализа необходимо приготовить 20%-й раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,1 н раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,5%-й раствор крахмала.

#### *Ход определения*

Взвешенную с точностью до 0,0002 г навеску (0,25...0,3 г) анализируемой соли растворяют в конической колбе в 20...30 мл воды, добавляют 2 г KI и приливают 15 мл 20%-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Колбу закрывают пробкой и ставят в темное место на 3 ч. Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют две пробы, одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание персульфата калия  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0135165}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 0,0135165 – количество персульфата калия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;  $g$  – навеска персульфата калия, г.

#### **33.8.3. Меры безопасности при работе с персульфатом калия**

При нагревании, уже при температуре близкой к 100 °С, персульфат калия начинает выделять кислород. При действии на растворы солей некоторых металлов происходит разложение на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{O}_2$ , причем металлы, способные окисляться до перекисей (Mn, Ni, Co, Pb), в присутствии щелочей образуют черные осадки перекисей. В сухом виде срок хранения неограничен.

При работе с персульфатом калия следует избегать высоких температур, контакта с легкоокисляющимися металлами. При попадании на кожу следует протереть пораженное место ваткой, смоченной спиртом, а затем тщательно промыть водой с мылом.

## 34. Катализаторы Циглера–Натта

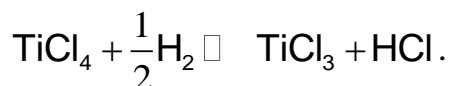
В настоящее время известно свыше 250 катализаторов стереоспецифической полимеризации, однако в промышленной практике чаще всего используют комплексы на основе треххлористого титана и алюминийорганических соединений.

### 34.1. Треххлористый титан

#### 34.1.1. Получение треххлористого титана

Исходным веществом для получения треххлористого титана –  $\text{TiCl}_3$  служит четыреххлористый титан –  $\text{TiCl}_4$ , который можно восстановить водородом, металлами (алюминием, кремнием, титаном, натрием) и металлоорганическими соединениями (диэтилалюминийхлоридом, этилалюминийдихлоридом, триэтилалюминием или их смесями).

Восстановление  $\text{TiCl}_4$  водородом происходит по реакции:



Реакция восстановления четыреххлористого титана водородом с достаточно высокой скоростью протекает лишь при температуре 1073...1273 К (800...1000 °С) и более. Равновесие реакции в нормальных условиях полностью смещено в сторону образования  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{HCl}$ , однако реакция идет очень медленно. С повышением температуры скорость реакции возрастает, но равновесие смещается в сторону образования  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{TiCl}_2$ . По мере повышения температуры возрастает содержание  $\text{TiCl}_2$ , который образуется из  $\text{TiCl}_3$  по уравнению



Смесь  $\text{TiCl}_4$  с водородом пропускают через нагретые трубки и подают на раскаленные палладиевые и вольфрамовые сетки, решетки или пластины.

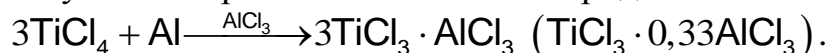
Водородный способ получения  $\text{TiCl}_3$  имеет существенные недостатки:

- применение при синтезе высоких температур;
- использование высокой очистки водорода;
- использование большого избытка  $\text{TiCl}_4$ ;
- использование специальных кислотостойких материалов.

Это привело к необходимости поиска других путей получения  $\text{TiCl}_3$ . В качестве восстановителей  $\text{TiCl}_4$  были использованы

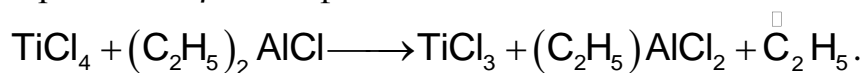
тонкоизмельченный (пудра) алюминий и алюминийорганические соединения.

При восстановлении  $\text{TiCl}_4$  порошком алюминия в присутствии  $\text{AlCl}_3$  получают сокристаллизованные хлориды титана и алюминия:

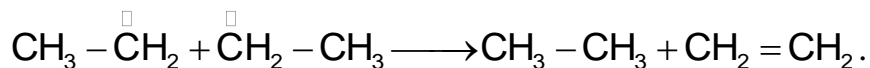


Роль треххлористого алюминия в процессе синтеза сводится к снятию оксидной пленки с порошкообразного алюминия и активации процесса восстановления. Процесс восстановления проводят в среде углеводородного растворителя или в среде самого  $\text{TiCl}_4$  при температуре 373...473 К (100...200 °С) и давлении до 1 МПа (до 10 кгс/см<sup>2</sup>) в течение 3 600...10 800 с (1...3 ч). Высушенный продукт подвергается активации (переводится из  $\alpha$  и  $\gamma$ -структур в  $\delta$ -структуру) путем дробления в шаровых или вибрационных мельницах при атмосферном давлении и температуре 293...323 К (20...50 °С) в течение 4...24 ч. Разные структуры  $\text{TiCl}_3$  ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) отличаются друг от друга взаимным расположением ионов хлора и титана в кристаллической решетке. Активированный треххлористый титан после гомогенизации (усреднения) затаривают во взвешенные контейнеры и направляют на полимеризацию.

Восстановлением  $\text{TiCl}_4$  алюминийорганическими соединениями (например, диэтилалюминийхлоридом) получают микросферический  $\text{TiCl}_3$  коричневой  $\beta$ -модификации:



При взаимодействии этильных радикалов образуются этилен и этан:



Восстановление проводится при температуре 270...253 К (от -3 до -20 °С) в течение 2...6 ч при соотношении  $\text{TiCl}_4 : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} = 1 : 1$  в среде углеводородного растворителя (гептана, гексана, изогексана и т. д.). Обработка  $\text{TiCl}_3$  диизоамиловым (дибутиловым) эфиром проводится при 308 К (35 °С) в течение 1 ч и при соотношении  $\text{TiCl}_3 : \text{эфир} = 1 : 1$ . Получение фиолетового  $\text{TiCl}_3$  повышенной эффективности достигается обработкой полученного продукта в атмосфере очищенного азота (содержание кислорода и влаги в азоте до 0,0005 масс. %)  $\text{TiCl}_4$  при 333...339 К (60...65 °С) в течение 2 ч.

### 34.1.2. Свойства треххлористого титана

Треххлористый титан – кристаллический порошок темно-фиолетового цвета или фиолетового цвета с насыпной массой 1000 кг/м<sup>3</sup>. Под действием влаги и кислорода воздуха он разлагается с выделением хлористого водорода. Растворяется в соляной кислоте, спиртах, кетонах, не растворяется в эфире и углеводородах (растворимость TiCl<sub>3</sub> в алифатических углеводородах: гексане, гептане или их фракциях – 0,002...0,003 кг/м<sup>3</sup>). Молекулярный вес TiCl<sub>3</sub> 154,25; плотность при 25 °С – 2656 кг/м<sup>3</sup>; температура плавления при 20 °С (760 мм рт. ст.) – 730 °С и 920 °С под давлением газообразного TiCl<sub>4</sub>; теплота плавления – 327,6 кДж/кг; температура кипения – 750 °С. Размеры кристаллитов 3TiCl<sub>3</sub> · AlCl<sub>3</sub> – 120...180 Å, микросферического TiCl<sub>3</sub> – 10...30 Å. Удельная поверхность соответственно (20...40)·10<sup>3</sup> и (40...200)·10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг. Свойства TiCl<sub>4</sub> представлены в табл. 39.

Таблица 39

Состав треххлористого титана

Компонент	Количество, масс.%	
	TiCl <sub>3</sub> · 0,33AlCl <sub>3</sub>	Микросферический TiCl <sub>3</sub>
Титан треххлористый	23,2...24,0	26,0...28,5
Хлор	67,0...72,0	57,9...69
Алюминий	4,5...4,9	0,09...1,2
Железо (свободное)	0,04...0,2	до 0,005
Углерод	0	3...5
Водород	0	0,7...1,2
Титан четыреххлористый, не более	0,8	1,0

### 34.1.3. Меры безопасности при работе с треххлористым титаном

В мелкодисперсном состоянии сухой порошок TiCl<sub>3</sub> способен воспламеняться на воздухе. Треххлористый титан под действием влаги и кислорода воздуха, как уже упомянуто выше, разлагается с выделением хлористого водорода. Поэтому при соприкосновении с кожей треххлористый титан вызывает ожоги вследствие образования соляной кислоты. Пары хлористого водорода при вдыхании вызывают поражение органов дыхания. Предельно допустимая концентрация паров хлористого водорода в воздухе производственных помещений не более 3 мг/м<sup>3</sup>. Все работы с треххлористым титаном проводятся в среде инертного газа (азота) в помещениях с надежно работающей приточно-вытяжной вентиляцией. Обязательной также является защита рук и органов дыхания.

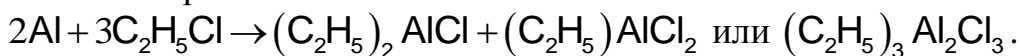
## 34.2. Диэтилалюминийхлорид

### 34.2.1. Получение диэтилалюминийхлорида

Диэтилалюминийхлорид ( $(C_2H_5)_2AlCl$ , ДЭАХ) является вторым компонентом каталитической системы для полимеризации олефинов (этилен, пропилен). ДЭАХ в промышленности может быть получен сесквихлоридным двухстадийным методом или методом прямого синтеза.

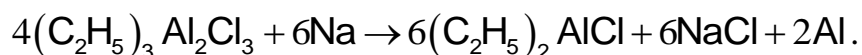
Реакции получения ДЭАХ сесквихлоридным методом описываются нижеследующими уравнениями.

1. Получение сесквихлорида взаимодействием порошкообразного алюминия с хлористым этиленом:

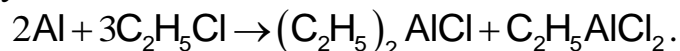


Реакцию проводят в растворителях (гексановой или гептановой фракциях) при температуре 90...100 °С в течение 5...6 ч с интенсивным перемешиванием.

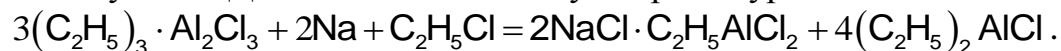
2. Полученную смесь диэтилалюминийхлорида с этилалюминийдихлоридом (сесквихлорид) обрабатывают расплавленным металлическим натрием и небольшим количеством хлористого этила при 120...145 °С в течение 4...5 ч:



3. Для связывания алюминия добавляют хлористый этил, образующий дополнительное количество сесквихлорида:



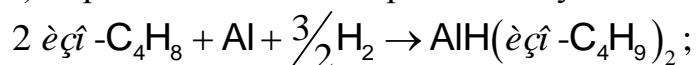
Образовавшийся этилалюминийхлорид взаимодействует с хлористым натрием с выделением комплексов  $NaCl \cdot C_2H_5AlCl_2$ . Реакция получения ДЭАХ описывается суммарным уравнением:



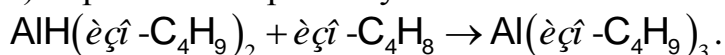
Полученный ДЭАХ отделяют от шлама центрифугированием, разбавляют растворителем до 10%-й концентрации, после чего дополнительно очищают от примесей фильтрованием.

Прямой синтез ДЭАХ позволяет получать более чистый продукт взаимодействием триэтилалюминия с треххлористым алюминием. Процесс включает ряд стадий.

- Синтез триизобутилалюминия:
  - а) образование моногидридиизобутилалюминия:



б) образование триизобутилалюминия:



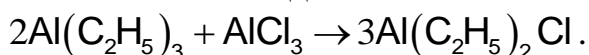
Процесс осуществляют при давлении 16 МПа (160 кгс/см<sup>2</sup>) и температуре 155 °С.

- Синтез триэтилалюминия и регенерации изобутилена:  

$$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 + 3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3 \text{i-C}_4\text{H}_8.$$

Эту стадию проводят при давлении 1,2 МПа (12 кгс/см<sup>2</sup>) и температуре 100 °С в присутствии катализаторов на основе соединений никеля в среде вазелинового масла. Образующийся изобутилен собирают в отдельной секции и используют вновь.

- Синтез и очистка диэтилалюминийхлорида:



Синтез осуществляют при атмосферном давлении и температуре 100 °С с последующей вакуумной дистилляцией продукта при 120 °С и давлении 1,13·10<sup>3</sup>...0,66·10<sup>3</sup> Па (1...5 мм рт. ст.). Полученный ДЭАХ разбавляют растворителем до 10%-й концентрации.

### 34.2.2. Свойства диэтилалюминийхлорида

Диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) – прозрачная, слегка желтоватая жидкость.

Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	974
Температура кипения, °С:	
при 0,1 МПа	208
при 133,3 Па	44
Динамическая вязкость при 23 °С, Па·с	1,45·10 <sup>-3</sup>

Таблица 40

Состав диэтилалюминийхлорида

Компонент	Количество, масс. %	
	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl прямого синтеза	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl сесквихлоридного синтеза
Диэтилалюминийхлорид (в растворе по алюминию)	8...10	8...10
Этилалюминийхлорид, не более	Отсутствует	2
Шлам, не более	Отсутствует	0,05
Соотношение хлора к алюминию	1,29...1,35	1,24...1,35
Механические примеси	Отсутствуют	Отсутствуют

### 34.2.3. Меры безопасности при работе с триэтилалюминием и диэтилалюминийхлоридом

Концентрированные растворы ДЭАХ (более 20 %) при контакте с кислородом воздуха мгновенно самовоспламеняются. Малоконцентрированные растворы дымят на воздухе. Область воспламенения 2,17...12,1 об. %. ДЭАХ с веществами, содержащими гидроксильные группы (вода, спирты и т. д.), реагируют со взрывом.

При попадании на кожу ДЭАХ вызывает сильные ожоги, степень которых понижается с уменьшением концентрации раствора. Образующиеся при горении на воздухе продукты при вдыхании вызывают тяжелые поражения легких.

Раствор триэтилалюминия (ТЭА) в гептане относится к вредным веществам II класса опасности. ТЭА оказывает на организм человека наркотическое действие. При вдыхании его паров возникают тяжелые поражения легких, а при попадании на кожу вызывает труднозаживающие ожоги. ТЭА легко воспламеняется на воздухе, с водой взаимодействует со взрывом.

Для исключения вредного влияния алюминийалкилов на организм человека необходимо не нарушать правил работы, следить за герметичностью оборудования, использовать индивидуальные средства защиты: противогаз марки БКФ, перчатки, спецодежда с огнезащитной пропиткой.

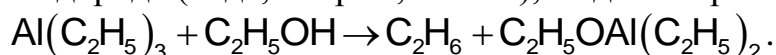
Все операции с ТЭА и ДЭАХ проводят в атмосфере сухих инертных газов – азота, аргона и др.

## 34.3. Триэтилалюминий

### 34.3.1. Свойства триэтилалюминия

Триэтилалюминий (ТЭА) – бесцветная прозрачная жидкость, самовоспламеняющаяся на воздухе, с молекулярным весом 114,17; температурой плавления  $-52,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; температурой кипения  $185,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  (при 760 мм рт. ст.),  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  (при 20 мм рт. ст.),  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (при 1 мм рт. ст.); плотностью  $\rho_4^{20} = 0,837\text{ г/мл}$ ; показателем преломления  $n_D^{6,5} = 1,480$  и вязкостью (при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $9,56\text{ спз}$ .

ТЭА реагирует со всеми соединениями, содержащими подвижные атомы водорода (вода, спирты, амины), выделяя при этом этан:



С эфиром и другими электронодонорными молекулами ТЭА образует прочные комплексные соединения, например  $(C_2H_5)_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$ .

С солями переходных металлов (Ti, Cr, V и др.) ТЭА образует смешанные катализаторы Циглера–Натта.

Применяют ТЭА при получении полиолефинов, спиртов, карбоновых кислот и различных элементоорганических соединений.

### 34.3.2. Количественный анализ триэтилалюминия

Согласно ТУ 6-02-1-371–86 ТЭА имеет следующий состав.

Массовая доля ТЭА, %, не менее	93
Массовая доля общего алюминия, %, не менее	22
Массовая доля механических примесей	отсутствие
Массовая доля гидрата алюминия, %, не более	1
Массовая доля три- <i>n</i> -бутилалюминия, %, не более	2
Массовая доля триэтоксидалюминия, %, не более	2

Определение массовой концентрации ТЭА ведут по массовой концентрации общего алюминия расчетным методом. Диапазон измерения массовой концентрации общего алюминия составляет от 0,02 до 10,0 г/л включительно.

Пипетки и мерные колбы вместимостью 250 мл, предназначенные для разложения раствора ТЭА, высушивают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 200 °С, продувают азотом не менее 5 мин. Из двугорлой колбы в токе азота отбирают пипеткой объем пробы, определенной для данного интервала.

Измеряемый диапазон концентраций общего алюминия, г/л	Объем пробы ТЭА, необходимый для разложения, мл
От 0,02 до 0,10	100
От 0,1 до 0,4	50
От 0,4 до 2,0	50
От 2,0 до 10,0	10

Пробу переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, куда предварительно помещено 50 мл диэтилового эфира, отмеренного цилиндром. Осторожно по каплям в колбу добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты 1 : 3. После появления хлопьевидного осадка или помутнения раствора приливают 50 мл дистиллированной воды. Пробу нагревают на песчаной бане до полного испарения эфира и гептана, о чем судят по отсутствию верхнего органического слоя. Содержимое колбы охлаждают под струей водопроводной воды до комнатной температуры и перемешивают.



Из колбы с разложенной пробой отбирают пипеткой объем аликвоты в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют пипеткой 10 мл трилона Б с концентрацией 0,05 моль/л, цилиндром приливают 20 мл буферного раствора, кипятят раствор в колбе в течение 3 мин, добавляют около 0,1 г индикаторной смеси. Горячий раствор титруют раствором сернокислого цинка ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) с концентрацией 0,1 моль/л до перехода окраски раствора из желтой в устойчиво розовую.

Расчет массовой концентрации общего алюминия  $x$  (в г/л) проводят по формуле

$$x = \frac{(V_1 \cdot F_1 - V_2 \cdot F_2) \cdot 0,001349 \cdot 250 \cdot 1000}{V_3 - V_4},$$

где  $V_1$  – объем раствора трилона Б с концентрацией 0,05 моль/л, используемый для анализа, мл;  $V_2$  – объем раствора сернокислого цинка с концентрацией 0,05 моль/л, израсходованного на титрование, мл;  $V_3$  – объем пробы раствора ТЭА, взятый на анализ, мл;  $V_4$  – объем аликвоты разложенной пробы, взятый для титрования, мл;  $F_1$  – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора трилона Б к точной его концентрации, равной 0,05 моль/л;  $F_2$  – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  к точной его концентрации, равной 0,05 моль/л; 0,001349 – молярная масса эквивалента алюминия, г/моль; 250 – вместимость мерной колбы, взятой для разложения данной пробы, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое, если сходимость признана удовлетворительной.

Массовую концентрацию раствора ТЭА  $y$  (в г/л) вычисляют по формуле

$$y = x \cdot \frac{114,19}{26,98},$$

где 114,19 – молекулярная масса ТЭА; 26,98 – молекулярная масса алюминия;  $x$  – массовая концентрация общего алюминия, г/л.

## **35. Катализаторы катионной полимеризации**

---

### **35.1. *Четыреххлористый титан и четыреххлористое олово***

Сведения о тетрахлоридах олова и титана приведены в табл. 41.

Таблица 41

## Сведения о тетрахлоридах олова и титана

Сведения	Четыреххлористый титан	Четыреххлористое олово
1	2	3
Строение	$TiCl_4$	$SnCl_4$
Физическое состояние	Легкоподвижная жидкость с резким запахом	Бесцветная жидкость с резким запахом
Плотность, $\rho^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1727	2230
Молекулярный вес	189,7	142
Температура плавления, °С	-23	-32
Температура кипения, °С	136	114
Теплота образования, $\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	-191,4	-130,3
Молярная теплоемкость, кал/(моль·К) (14...98 °С)	32,76	38,45
Растворимость	В воде гидролизуеться с образованием оксихлорида – $TiOCl_2$ или гидроокиси (метатитановой кислоты): $TiCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2TiO_3 + 4HCl$	Легко растворяется в воде, но подвергается гидролизу. Растворяется в четыреххлористом углероде, дихлорэтане
Химические свойства	Способен реагировать с аммиаком, с трех- и пятихлористым фосфором, с хлорокисью фосфора, образуя соответствующие продукты присоединения: $TiCl_4 \cdot 6NH_3$ , $TiCl_4 \cdot 8NH_3$ , $TiCl_4 \cdot PCl_3$ , $TiCl_4 \cdot PCl_5$ , $TiCl_4 \cdot POCl_3$ . Растворяясь в концентрированной соляной кислоте, образует комплексную хлортитановую кислоту $H_2TiCl_6$ , при добавлении к которой хлористого аммония образует осадок соли хлортитаната аммония $(NH_4)_2 TiCl_6$	Галогениды $Sn^{4+}$ образуют комплексные соединения с $H_2O$ , $NH_3$ , $PCl_5$ , спиртами, эфирами и другими органическими веществами. С галогеноводородными кислотами галогениды Sn (VI) образуют прочные комплексы типа $H_2(SnX_6)$ и их соли, хорошо растворимые в воде, например $(NH_4)_2 [SnCl_6]$

1	2	3
Получение и очистка	<p>В промышленности <math>\text{TiCl}_4</math> получают хлорированием тонкоизмельченного титанового шлака или рутила с углем в шахтной электропечи при <math>800\text{ }^\circ\text{C}</math>:</p> $\text{TiO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2 + 49 \text{ ккал};$ $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO} + 78 \text{ ккал}.$ <p>Очищают <math>\text{TiCl}_4</math> от хлоридов примесей (Al, Fe, V, Si и др.) в конденсационной системе. Полученный технический <math>\text{TiCl}_4</math> далее подвергают ректификации с получением чистого <math>\text{TiCl}_4</math></p>	<p>Получают <math>\text{SnCl}_4</math> действием сухого хлора на жидкое олово. Очищают <math>\text{SnCl}_4</math> перегонкой в вакууме или предварительно перегоняют при атмосферном давлении, а затем в вакууме</p>
Меры безопасности при работе	<p>При контакте с влажным воздухом происходит гидролиз <math>\text{TiCl}_4</math>, сопровождающийся выделением хлористого водорода. Поэтому <math>\text{TiCl}_4</math> дымит на воздухе, при вдыхании раздражает слизистую органов дыхания, а при попадании на кожу вызывает ожоги.</p> <p>Хранить следует в герметически закрытой таре, в атмосфере инертного газа или в среде растворителей, не содержащих влаги (бензин и др.). Работать с <math>\text{TiCl}_4</math> следует в вытяжном шкафу, в резиновых перчатках</p>	<p>На воздухе <math>\text{SnCl}_4</math> дымит, выделяя хлористый водород. При попадании на кожу вызывает ожоги, раздражает органы дыхания, вызывает удушье. Хранить рекомендуется в темной склянке без доступа влаги. Применяют в виде разбавленного раствора в четыреххлористом углероде. Работать с <math>\text{SnCl}_4</math> следует в вытяжном шкафу, в резиновых перчатках</p>

### 35.2. Другие катализаторы катионной полимеризации

Сведения о других катализаторах катионной полимеризации представлены в табл. 42.

Таблица 42

## Характеристики катализаторов катионной полимеризации

Характеристика	Трихлоруксусная кислота	Трифторуксусная кислота	Эфират трехфтористого бора
1	2	3	4
Строение	$\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Молекулярный вес	163,35	112,03	–
Физическое состояние	Бесцветные кристаллы	Прозрачная жидкость с острым запахом	$\text{BF}_3$ при нормальных условиях – газ с удушливым запахом, поэтому в качестве катализатора применяют эфират трехфтористого бора; представляет собой дымящую жидкость
Плотность, $\rho^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1630	1485	–
Температура плавления, °С	59,2	–15,25	–
Температура кипения, °С	196,5	72,4	126...127
Константа диссоциации	$1,76 \cdot 10^{-5}$	0,586	–
Растворимость	Растворяется в хлорированных углеводородах, спиртах, сложных эфирах, диэтиловом эфире	Растворяется в хлорированных углеводородах, сложных эфирах, диоксане, спиртах, диэтиловом эфире. Смешивается с водой	Растворим в органических растворителях
Получение и очистка	Получают как побочный продукт при синтезе монохлоруксусной кислоты путем хлорирования уксусной кислоты. Основной способ получения – окисление хлорала азотной кислотой. От примесей очищается перегонкой в вакууме	Получают электрохимическим фторированием уксусного ангидрида (5...10%-й раствор в жидком HF) при 20 °С и анодной плотности тока 0,02 А/см <sup>2</sup>	Получают насыщением абсолютного эфира фтористым бором: $\text{BF}_3 + \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Насыщенный раствор обрабатывают $\text{P}_2\text{O}_5$ и перегоняют при атмосферном давлении и температуре 126...127 °С. При перегонке конденсат собирают в ампулы

1	2	3	4
Меры безопасности при работе	При попадании на кожу вызывает ожоги. Очень гигроскопична. Дозируется в токе сухого воздуха или азота, преимущественно в виде раствора. Пораженные места следует немедленно промыть водой, а затем 5%-м раствором соды. Работать следует в вытяжном шкафу, в перчатках	На воздухе дымит. При попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Пораженные места следует немедленно промыть водой, а затем 5%-м раствором соды. Работать в вытяжном шкафу и в перчатках	На воздухе дымит. Возгорается с разложением, выделяя при этом HF. Эфират $\text{BF}_3$ сильно ядовит, при попадании на кожу вызывает ожоги. Используют в виде раствора в инертном растворителе. Ампулы вскрывают в растворителе в атмосфере аргона. Работать в вытяжном шкафу и в перчатках

## 36. Поверхностно-активные вещества

### 36.1. Эмульгаторы ионогенного типа

Обязательным компонентом при эмульсионной полимеризации является эмульгатор. Все применяемые эмульгаторы являются поверхностно-активными веществами, способными адсорбироваться на границе раздела фаз, что приводит к существенному снижению межфазного натяжения. Назначение эмульгатора состоит в увеличении устойчивости эмульсии мономеров в воде и стабилизации коллоидной дисперсии образующегося полимера (латекса). Накопление и ориентация в адсорбционном слое молекул или ионов эмульгатора связано с наличием в их составе олеофильной и гидрофильной частей. По типу гидрофильных групп эмульгаторы делятся на ионогенные и неионогенные. Первые диссоциируют в растворителе на ионы, причем если адсорбционно активны анионы, эмульгаторы называют анионоактивными, в противоположном случае – катионоактивными. Неионоактивные эмульгаторы не диссоциируют на ионы и носителями гидрофильности в них являются полярные группы. В большинстве промышленных эмульсионных процессов используют доступные и дешевые анионоактивные эмульгаторы. Наиболее эффективно стабилизируют эмульсионные системы эмульгаторы, в молекулах которых имеется достаточно длинная олеофильная часть (не менее

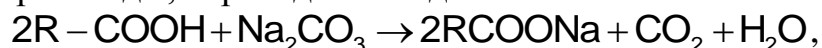
9...11 углеродных атомов), что обуславливает создание прочного адсорбционного слоя.

### 36.1.1. Мыла карбоновых кислот

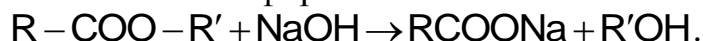
Мыла карбоновых кислот могут представлять собою индивидуальные вещества – натриевые, калиевые, аммонийные соли олеиновой (например,  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COONa}$ ), стеариновой (например,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} - \text{COOK}$ ) и других кислот, но чаще они являются сложными смесями на основе природных или синтетических продуктов. Широкое применение нашли мыла синтетических жирных кислот фракции  $\text{C}_{10}\dots\text{C}_{16}$  (парафины). При окислении парафина, состоящего из углеводородов со средним числом атомов углерода около 30, выход карбоновых кислот достигает 80 %. Образующаяся смесь кислот различной молекулярной массы имеет следующий состав (в %):

$\text{C}_1\dots\text{C}_4$ –	5...10	$\text{C}_{10}\dots\text{C}_{16}$ –	25...28
$\text{C}_5\dots\text{C}_6$ –	3...5	$\text{C}_{17}\dots\text{C}_{20}$ –	15...20
$\text{C}_7\dots\text{C}_8$ –	8...10	$>\text{C}_{20}$ –	20...25

Для мыловарения используют фракцию  $\text{C}_{10}\dots\text{C}_{20}$ , в том числе фракцию  $\text{C}_{10}\dots\text{C}_{16}$  для туалетного мыла и фракцию  $\text{C}_{17}\dots\text{C}_{20}$  для хозяйственного мыла. Низшие водорастворимые кислоты ( $\text{C}_1\dots\text{C}_4$ ) не используются и теряются с промывными водами. Нерастворимые в воде кислоты ( $\text{C}_7\dots\text{C}_9$ ) применяются для получения высших спиртов и далее – пластификаторов. Высшие кислоты ( $>\text{C}_{20}$ ) частично применяют для приготовления мыла. Жидкофазное окисление парафина проводят при температуре 125...130 °С в присутствии катализатора 0,2...0,3 % масс.  $\text{KMnO}_4$  (около 0,1 % масс. в пересчете на Mn). Окисление ведут в течение 15...20 ч. При этом глубина окисления парафина не более 30...35 %, что соответствует кислотному числу около 70 мг KOH на 1 г оксидата. Оксидат после завершения реакции охлаждают до 80...90 °С, отделяют от катализаторного шлама, отмывают водой от низших водорастворимых кислот. Далее оксидат обрабатывают водным раствором соды, переводя свободные кислоты в соли:



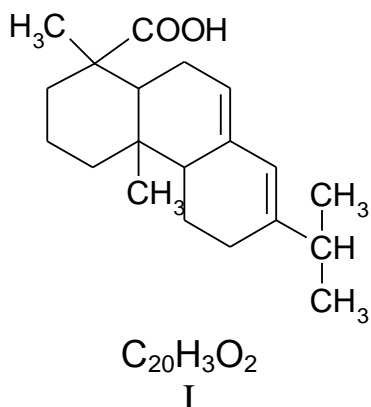
и водным раствором щелочи для гидролиза образующихся на стадии окисления сложных эфиров и лактонов:



Мыла синтетических жирных кислот фракции  $\text{C}_{10}\dots\text{C}_{16}$  используют не только в качестве моющих средств, но и в качестве

эмульгаторов в процессах полимеризации, проводимых эмульсионным способом.

### 36.1.2. Канифолевые мыла

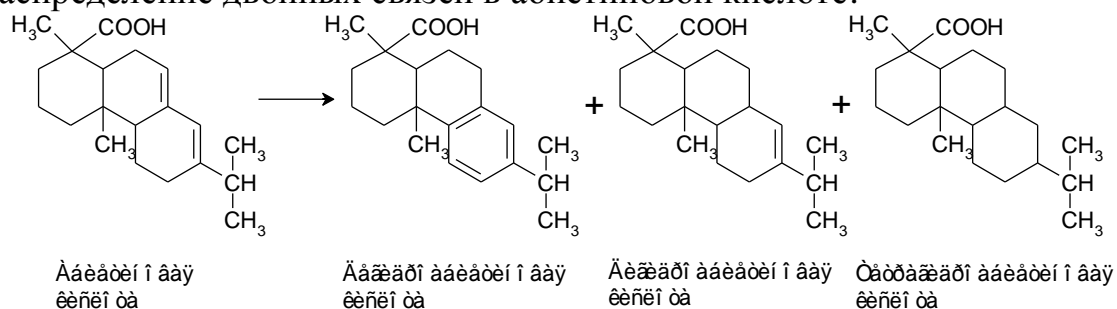


Одним из широко используемых типов промышленных эмульгаторов являются мыла на основе канифоли. Древесная канифоль содержит около 90 % смоляных кислот, основной из которых является абиетиновая кислота (I), имеющая молекулярную массу 302,44, температуру плавления 174...175 °С и температуру кипения 248...250 °С при давлении 9,5 мм рт. ст.

Канифоль легко растворима в эфире, спирте, бензоле, метаноле, ацетоне, плохо – в петролейном эфире и нерастворима в воде. Легко окисляется. Термически мало устойчива.

Наличие системы сопряженных двойных связей, способных участвовать в радикальных процессах, приводит к замедлению процесса полимеризации, поэтому практическое применение получили мыла на основе модифицированной канифоли: гидрированной, галогенированной, диспропорционированной (резинаты). Одним из способов стабилизации канифоли против окисления является диспропорционирование, заключающееся в нагревании канифоли до 270 °С в течение длительного времени в присутствии йода, серы, некоторых металлов или минеральных кислот.

При диспропорционировании канифоли происходит перераспределение двойных связей в абиетиновой кислоте:

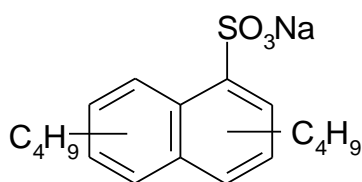


Соли канифоли, называемые резинатами, производят в промышленном масштабе. Выпускаются, например, резинаты натрия, кальция, цинка, алюминия, свинца, кобальта и др. металлов. Их получают тремя методами: осаждением, обработкой в растворителях и сплавлением. Осажденные резинаты металлов образуются по реакции двойного обмена между водным раствором резината натрия и

водорастворимой солью металла. Резинаты, полученные в растворителях, образуются при кипячении углеводородного раствора канифоли с реакционноспособным соединением металла в круглодонной колбе, соединенной с обратным холодильником. Плавленые резинаты металлов получают непосредственным сплавлением канифоли с ацетатом, гидроокисью, окисью или основным карбонатом металла. Резинат натрия широко применяется в качестве эмульгатора эмульсионных процессов полимеризации. Резинаты тяжелых металлов, особенно кобальта, свинца и марганца, широко применяются как сиккативы для масляных лаков и красок. Эти резинаты, добавляемые в небольших количествах, катализируют поглощение кислорода маслом и таким образом ускоряют затвердевание или «высыхание» пленки.

Канифоль применяется также для модификации фенолоформальдегидных смол с целью снижения их полярности и улучшения растворимости в растительных высыхающих маслах. Продукты модификации используются для получения масляных лаков.

### 36.1.3. Мыла на основе сульфокислот

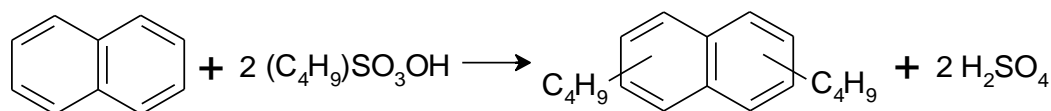
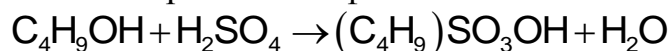


Из солей сульфокислот наиболее известны мыла на основе дибутилнафталинсульфокислот (некаль). Некаль представляет собой смесь натриевых солей моно-, ди- и тривторбутилнафталинсульфокислот. Основным компонентом его является диалкилпроизводное. Сульфогруппа

находится преимущественно в  $\alpha$ -положении, а  $C_4H_9$ -радикалы в разных положениях ароматических ядер. Молекулярный вес – 342,4.

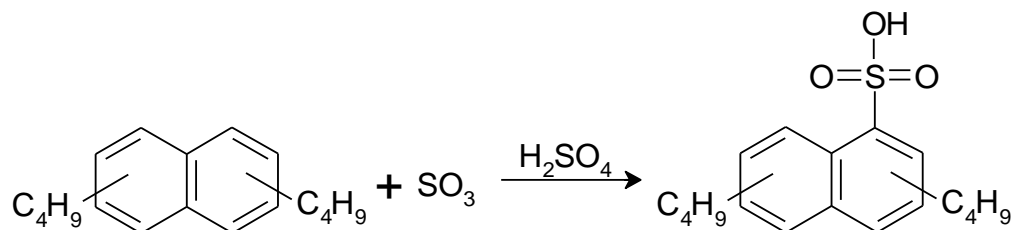
Некаль выпускается с содержанием активного вещества 65 % (некаль 65) и около 75...80 % (некаль 80). Производство некаля состоит из следующих стадий.

1. Алкилирование нафталина:

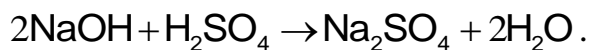
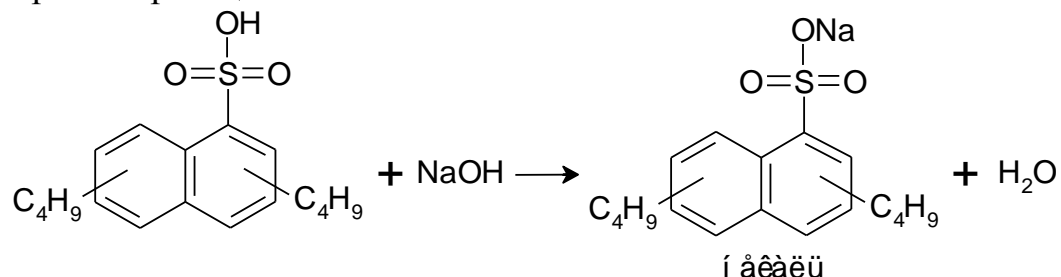


2. Сульфирование алкилнафталина олеумом:





3. Нейтрализация алкилнафталинсульфокислот раствором NaOH до нейтральной реакции:



Некаль выпускается в разных товарных формах: в виде желто-серого порошка, хорошо растворимого в воде и спирте, в виде пасты с содержанием воды не выше 20 % и в виде раствора. Раствор некаля должен удовлетворять следующим требованиям.

Содержание активного вещества, растворимого в бутаноле, %:

в водном растворе	16...20
в пересчете на сухой продукт	69...72
Содержание хлористого натрия, %, не более	0,7
Содержание едкого натра, %, не более	0,1
Содержание гидроксида железа (в пересчете на железо), %, не более	0,002

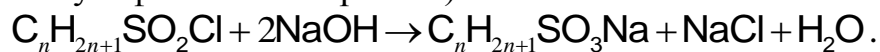
Раствор некаля транспортируется в гуммированных железнодорожных цистернах.

Практическое применение нашли также *натриевые соли алкилсульфонатов*, получаемые при омылении продуктов сульфохлорирования синтетических парафинов или газойлевой фракции нефти. Соли смеси нефтяных сульфокислот известны как стандартный эмульгатор контактный, получивший название СТЭК или *контакт Петрова*.

Некаль и СТЭК обладают высокой эмульгирующей способностью, применяются также в качестве смачивателей. Основным недостатком некаля и СТЭК является высокая устойчивость к биологическому окислению, что сильно затрудняет очистку сточных вод.

Представителями эмульгаторов на основе алкилсульфонатов являются эмульгаторы МК и Е-30 – *натриевые соли мепазинсульфокислоты* (сульфонаты).

Исходным сырьем для производства МК и Е-30 служит фракция получаемого по методу Фишера–Тропша синтетического бензина (C<sub>12</sub>...C<sub>18</sub>), называемая *когазином*. Название когазин составлено из начальных слогов Kohlenwasserstoff Gaser Syntese. Когазин очищают путем гидрирования от непредельных и оксисоединений. Очищенная таким образом фракция носит название *мепазин* (Mersenburgen Parafinen Syntese). Мепазин сульфохлорируют при облучении ультрафиолетовым светом, вводя в него 30 % сульфохлоридных групп. Полученный продукт, называемый мерзол-30, омыляют 10%-м раствором NaOH. При этом образуется натриевая соль мепазинсульфокислоты (мепазинсульфонат или мерзолят):



В табл. 43 приведены показатели мепазинсульфоната, выпускаемого под марками МК и Е-30.

Таблица 43

Показатели мепазинсульфоната

Основные показатели	Эмульгатор МК	Эмульгатор Е-30
Содержание мепазинсульфоната, %	65,0	не менее 92,0
Содержание NaCl, %, не более	5,0	5,0
Содержание Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %, не более	2,0	0,5
Содержание воды, %	20	2,0

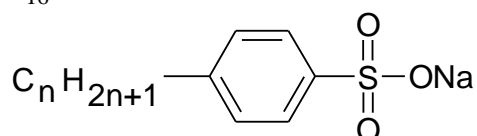
Эмульгатор Е-30 представляет собой в обычных условиях чешуйки светло-желтого цвета, плавящиеся при 60...80 °С. В нем содержатся (в %):

моносulфонаты, не менее	92
хлористый натрий, не более	5
нейтральное масло, не более	1
смесь натриевых солей серной и сернистой кислот, не более	1
вода, не более	2
NaOH (свободный), не более	0,1
железо, не более	0,05
цериовое число, не более	150

Цериовое число характеризует содержание восстановителей, главным образом сульфитов и двухвалентного железа, которые при полимеризации вызывают непроизводительный расход инициатора на их окисление, что приводит к замедлению процесса полимеризации.

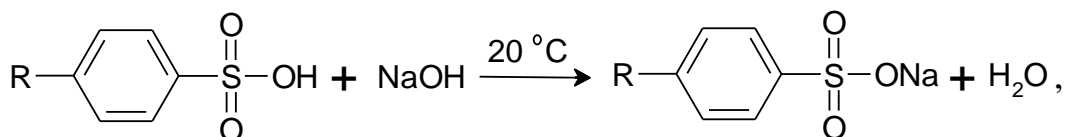
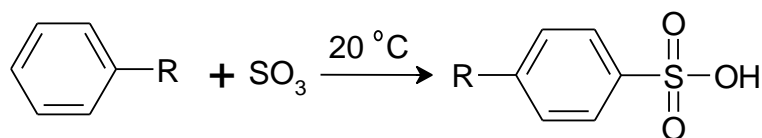
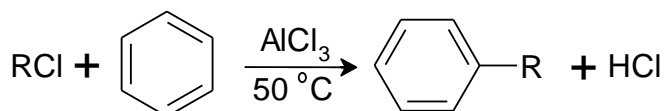
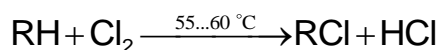
Для удаления NaCl к мепазинсульфонату добавляют небольшое количество метанола и выпавшие кристаллы соли отфильтровывают. Дальнейшая очистка продукта состоит в добавлении метанола и воды (20 % CH<sub>3</sub>OH, 15 % H<sub>2</sub>O), отстаивании (для отделения слоя несulfированных углеводородов и остатков NaCl) с последующей отгонкой метанола. Мепазинсульфонат выпускается в виде 65%-го продукта (эмульгатор МК) или в виде дополнительно упаренного 92%-го концентрата (эмульгатор Е-30).

Сульфенол представляет собой натриевую соль алкилбензолсульфокислоты со средним числом углеродных атомов в боковой цепи C<sub>12</sub>...C<sub>16</sub>:



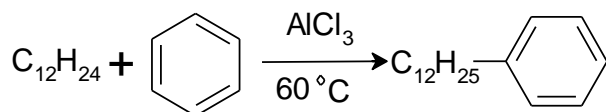
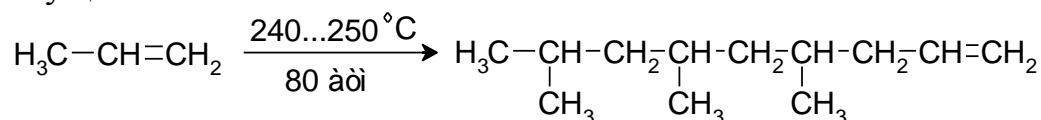
В промышленности применяют два метода получения сульфенола – через хлорпроизводное керосина и из тетрамера пропилена.

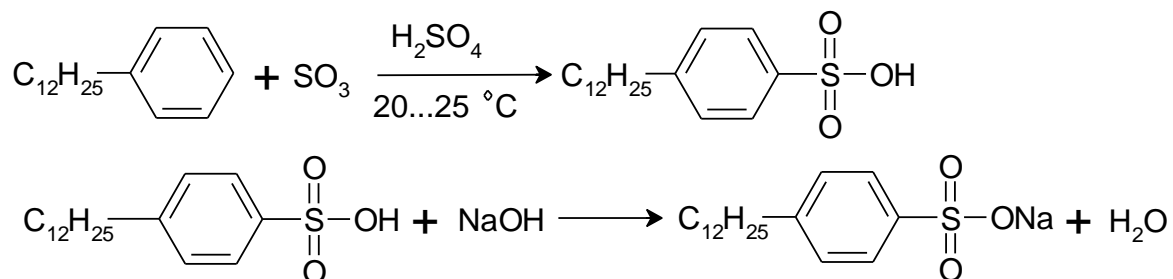
Первый метод, так называемый «хлорный», осуществляется по следующей схеме:



где R – алкил со средним содержанием углеродных атомов C<sub>12</sub>...C<sub>16</sub> (фракция керосина с температурой кипения 200...240 °C).

Получение сульфенола из тетрамеров пропилена и бензола осуществляется по схеме:





Сульфенол выпускается в виде порошка или чешуек от светлосерого до желтого цвета, а также в виде пасты от серого до коричневого цвета.

Сульфенол-паста применяется для технических целей в меховой, кожевенной, текстильной промышленности. Твердый сульфенол используется для приготовления синтетических моющих средств. Товарный сульфенол должен отвечать требованиям, представленным в табл. 44.

Таблица 44

Требования товарного сульфенола

Основные требования	Твердый	Паста
Содержание основного вещества, %, не менее	80	–
Содержание влаги, %, не более	2	30
Содержание сульфата натрия, %, не более	15	15
Содержание керосина, %, не более	3	3
Поверхностное натяжение водных растворов сульфенола, дин/см:		
0,5%-го	–	30
0,05%-го	–	45

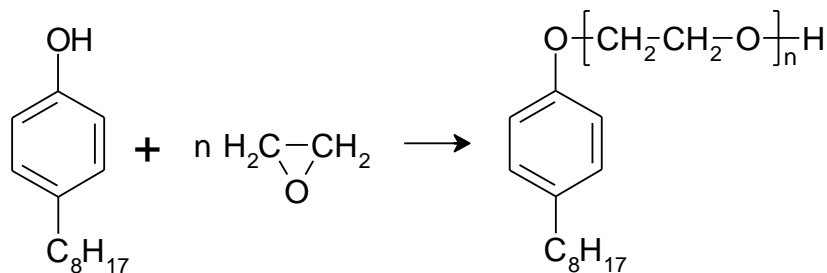
## 36.2. Неионогенные поверхностно-активные вещества

### 36.2.1. Получение, свойства и применение неионогенных поверхностно-активных веществ

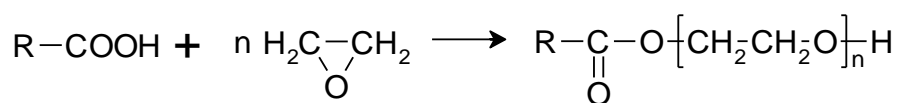
Производство неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) началось с 30-х годов XX века и в настоящее время достигло значительных размеров. В качестве исходного вещества, составляющего исходную часть молекулы, можно использовать разнообразные соединения, способные реагировать с оксидом этилена и содержащие достаточно длинные цепи углеродных атомов (высшие спирты, карбоновые кислоты, алкилфенолы). В зависимости от исходного сырья для оксиэтилирования неионогенные ПАВ классифицируют на следующие основные группы.

1. Полиоксиэтилированные алкилфенолы (изооктил-, нонил-, додецилфенолы), называемые ОП с цифрой, отвечающей числу

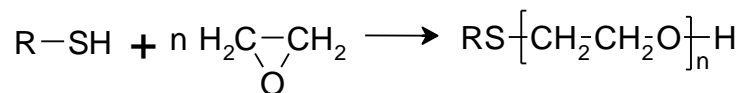
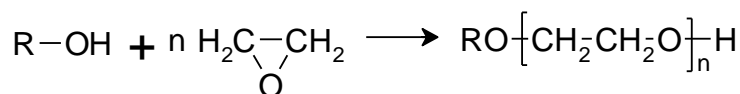
введенных оксиэтильных групп (самые широко известные – ОП-7 и ОП-10), например:



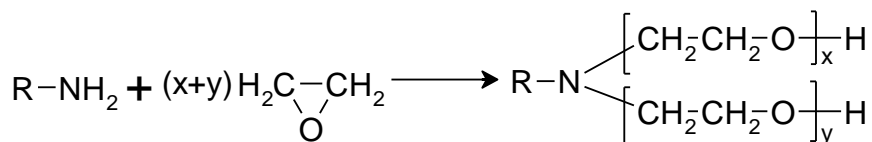
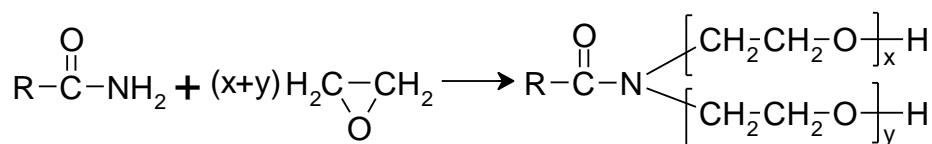
2. Продукты полиоксиэтилирования высших карбоновых кислот (стеариновой, олеиновой или смесей высших жирных кислот, получаемых окислением парафина):



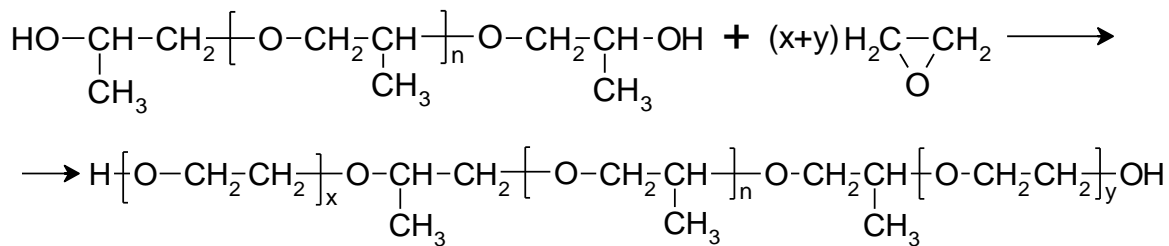
3. Продукты полиоксиэтилирования высших спиртов (олеилового, стеарилового, спиртов оксосинтеза или гидрирования высших жирных кислот, полученных окислением парафинов) и соответствующих меркаптанов:



4. Продукты полиоксиэтилирования амидов высших кислот, сульфамидов и аминов:



5. Полимерные неионогенные моющие вещества, где гидрофобной группой служат полипропиленгликоли, которые при молекулярной массе от 800 до нескольких тысяч в результате наличия метильных групп обладают достаточным действием. При их оксиэтилировании по концевым гидроксильным группам получают моющие вещества:



Все перечисленные выше продукты являются вязкими жидкостями, пастами или воскообразными веществами, растворимыми в воде.

Их физические и химические свойства можно изменять в широких пределах, выбирая гидрофобную часть молекулы и число оксиэтильных звеньев в гидрофильной цепочке. По химическому составу они неоднородны: при постепенном росте оксиэтилированной цепи образуется смесь продуктов с различным числом оксиэтильных звеньев. Так как в этой последовательно-параллельной реакции скорости отдельных стадий довольно близки друг к другу, то содержание соединений разной степени оксиэтилирования соответствует функции распределения Пуассона. Типичная кривая распределения неионогенных ПАВ по числу оксиэтильных групп изображена на рис. 27.

Моющие вещества характеризуют средним числом оксиэтильных звеньев (например, ОП-7, ОП-10, стеарокс-6), которое приблизительно соответствует максимуму на кривой распределения.



Рис. 27. Кривая распределения оксиэтилированных неионных ПАВ по числу оксиэтильных групп

Пенообразующая способность неионогенных моющих веществ, как правило, меньше, чем у ионогенных (например, у алкиларилсульфонатов), и зависит от природы гидрофобной части и длины оксиэтилированной цепочки. Так, для оксиэтилированных изонилфенолов максимум пенообразующей способности наблюдается при введении 15...20 оксиэтильных групп, причем удлинение или введение второй алкильной группы в фенол уменьшает пенообразующую способность. К тому же результату приводит удлинение гидрофобной части молекулы и для других неионогенных ПАВ.

Моющая способность неионогенных ПАВ является высокой даже без добавок фосфатов или кабоксиметилцеллюлозы. Они сохраняют моющие свойства в жесткой воде и отличаются от ионогенных веществ способностью препятствовать обратному оседанию загрязнений на ткань и совместимостью с большинством красителей и прочих реагентов, используемых в текстильной промышленности. Благодаря этому неионогенные ПАВ находят все расширяющееся применение для стирки разных тканей (чаще в виде смесей с ионогенными веществами), мойки и обработки шерсти, в качестве компонентов косметических препаратов, в кожевенной промышленности, в качестве смачивателей и моющих средств при подготовке поверхностей деталей перед склеиванием, подготовке поверхностей перед нанесением покрытий, в качестве компонента в составе различных полимерных композиций, в качестве стабилизаторов суспензий.

Все неионогенные ПАВ на основе оксида этилена получают при 150...250 °С в присутствии оснований в качестве катализаторов (около 0,3 % NaOH или метилата натрия) при атмосферном или повышенном давлении (до 2 МПа). Сходство условий обусловлено тем, что основная стадия наращивания оксиэтильной цепочки всегда одна и та же: последовательное присоединение оксида этилена к спиртовым группам первичного оксиэтилированного продукта. Однако стадии присоединения первой молекулы оксида этилена к карбоновым кислотам, алкилфенолам или меркаптанам (и двух молекул оксида этилена к аминам и амидам) специфичны для каждого типа исходного вещества. Скорость этих начальных стадий обычно более низкая.

Производство неионогенных ПАВ имеет достаточно большие масштабы. Например, их производство в США составляет более 500 тыс.т/год (25 % от общего объема производства синтетических ПАВ).

### 36.2.2. Анализ неионогенных поверхностно-активных веществ

Определение гидроксильного эквивалента с помощью хлорангидрида уксусной кислоты.

Для выполнения анализа потребуются реагенты:

ацетон марки ч. д. а.

диоксан марки ч. д. а.

раствор хлорангидрида уксусной кислоты в толуоле (1,5 н)

пиридин марки х. ч.

толуол марки ч. д. а.

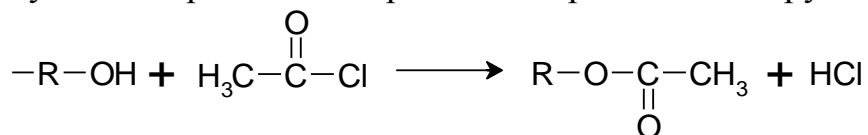
раствор NaOH в спирте (0,5 н)

индикатор (0,1%-й раствор крезолового красного в 50%-м этаноле)

#### Ход определения

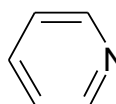
Навеску 1...2 г неионогенного ПАВ растворяют в 10 мл диоксана, нагретого до 60 °С, после чего раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 10 мл хлорангидрида уксусной кислоты, перемешивают пробу и быстро охлаждают до 0 °С, после чего добавляют 2 мл пиридина. Колбу закрывают пробкой, энергично встряхивают и помещают на водяную баню с температурой 60±1 °С. Для снижения давления в колбе пробку медленно вытаскивают. Смесь выдерживают при указанной выше температуре в течение 1 ч, энергично встряхивая через каждые 10 мин. Затем колбу охлаждают в водяной бане со льдом и добавляют 25 мл охлажденной дистиллированной воды, энергично встряхивают и оставляют на ледяной бане на 30 мин. Для разложения избытка реагента колбу время от времени встряхивают. Во избежание образования эмульсии добавляют 25 мл охлажденного ацетона, а затем несколько капель индикаторного раствора и титруют раствором щелочи до появления фиолетовой окраски. Медленное исчезновение окраски индикатора по окончании титрования не принимается во внимание. В идентичных условиях проводят два контрольных определения.

Разница в количестве щелочи, израсходованной на титрование контрольной пробы (среднее из двух определений) и пробы с навеской, используется для расчета содержания гидроксильных групп:





Пиридин связывает выделившуюся кислоту в виде соли



$\text{N} \cdot \text{HCl}$ , что устраняет возможность гидролиза образовавшегося

ацетата. Соль устойчива в безводной среде и быстро разлагается при добавлении воды.

Процентное содержание гидроксильных групп ( $x$ ) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a - \hat{a}) \cdot F \cdot 0,0085}{g} \cdot 100,$$

где  $a$  – количество 0,5 н раствора NaOH, израсходованное в контрольном опыте, мл;  $\hat{a}$  – количество 0,5 н раствора NaOH, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл;  $F$  – поправочный коэффициент к титру 0,5 н раствора NaOH; 0,0085 – количество гидроксильных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора NaOH;  $g$  – навеска испытуемого вещества, г.

### 37. Защитные коллоиды

---

---

Для предотвращения преждевременного выделения мономера или полимера из эмульсии и особенно для предотвращения слипания липких, частично заполимеризовавшихся продуктов, образующихся на промежуточных стадиях полимеризации, в реакционную систему добавляют защитные коллоиды (стабилизаторы).

Сравнительно большие капли мономера удерживаются во взвешенном состоянии при непрерывном перемешивании. Система является динамической, а не статической, т. к. отдельные капельки отталкиваются, сливаются, а в результате интенсивного перемешивания вновь диспергируются. На стадии частичной полимеризации эти капли, состоящие из мономера, растворенного в полимере, становятся очень вязкими и липкими. Чтобы не допустить агломерации частиц, необходимы соответствующие меры. Стабилизатор суспензии предотвращает слипание частиц или, изменяя поверхностное натяжение жидкости, мешает их слипанию.

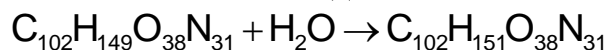
Распространенными стабилизаторами являются неорганические оксиды, гидроксиды и водонерастворимые соли (например, бентонит, гидроксид или хлорид магния), а также органические водорастворимые полимеры (например, поливиниловые спирты, метилцеллюлоза, желатина, металлические соли карбоксиметилцеллюлозы и

полиакриловых кислот). Применяются такие стабилизаторы, которые легко удаляются с поверхности гранул полимера простой промывкой.

### 37.1. Желатина

#### 37.1.1. Свойства желатины и ее применение

Желатина представляет собой белковый продукт гидролиза коллагена – главной межклеточной белковой составной части, из которой состоит белая соединительная ткань кожи и костей животных:



êî ёёããí

æãëàðèí à

Молекулы желатины, подобно молекулам большинства белков, очень велики и имеют сложное строение. Средний молекулярный вес желатины имеет значение от 10 000 до 250 000. При полном гидролизе из желатины образуется большое число аминокислот известного строения, однако расположение их в молекуле желатины неизвестно.

По аминокислотному и элементному составу желатина близка к коллагену. Аминокислотный и элементный состав желатины приведен в табл. 45.

Таблица 45

Аминокислотный и элементный состав желатины

Аминокислотный состав			Элементный состав	
Аминокислота	Строение	% max	Элемент	% масс.
1	2	3	4	5
Глицин	$H_2N-CH_2-COOH$	27	C	48,7...51,5
Пролин	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\   \quad   \\ H_2C-N-CH-COOH \\   \\ H \end{array}$	16	H	6,5...7,2
			N	17,5...18,8
Оксипролин	$\begin{array}{c} OH \\   \\ HC-CH_2 \\   \quad   \\ H_2C-N-CH-COOH \\   \\ H \end{array}$	14	O	24,2...26,8
			S	0,3...0,7
Глутаминовая кислота	$HO-C(=O)-(CH_2)_2-\overset{NH_2}{ }CH-COOH$	12	H <sub>2</sub> O	15
Аргинин	$H_2N-C(=NH)-N(H)-\overset{NH_2}{ }(CH_2)_3-CH-COOH$	9	Зола	1
Лизин	$H_2N-(CH_2)_4-\overset{NH_2}{ }CH-COOH$	5	Зола	1

Лучшие сорта желатины бесцветны или слабо окрашены в желтый цвет и имеют плотность в интервале  $\rho = 1300 \dots 1400 \text{ кг/м}^3$  и показатель преломления  $n_D = 1,5$ .

Желатина набухает в воде и при нагревании растворяется. При охлаждении раствор желатины образует студень (гель), который при нагревании опять переходит в раствор. В концентрированных растворах некоторых веществ (например, роданистого калия, бензолсульфоната натрия и др.) желатина растворяется на холоде. Эти вещества препятствуют образованию студня. Продажная желатина – хрупкое твердое, прозрачное вещество, не имеющее ни вкуса, ни запаха. Основные технические достоинства желатины – способность к образованию геля, легкость обратимого перехода из геля в золь, высокая вязкость, бесцветность, прозрачность, нетоксичность и высокая эффективность при использовании в качестве защитного коллоида. Этим и объясняется широкое применение желатины в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности, а также в фотографии.

Основным сырьем для производства желатины служат кости крупного рогатого скота, отходы кожевенного производства (обрезки шкур, мездра и сухожилия). В зависимости от степени чистоты и качества различают фотографическую, пищевую и техническую желатину. Первую используют в производстве фото- и киноплёнок, фотопластинок и фотобумаги. Пищевую желатину используют в производстве желе, леденцов, кондитерских изделий, мороженого и других молочных продуктов, в виноделии и пивоварении, кулинарии. Техническая целлюлоза применяются в бумагоделательной и полиграфической промышленности, в производстве полимеров. В фармацевтической промышленности желатину используют при изготовлении капсул, мазей, косметических средств, суппозиторий, пилюльной массы, препаратов для прекращения кровотечений, заменителей плазмы крови, оболочек для таблеток и эмульсий, в качестве питательной среды для культивирования бактерий.

### **37.1.2. Критерий чистоты желатины**

Основными критериями качества желатины являются вязкость раствора, прочность студня, температура его плавления и застудневания, измеренные в определенных условиях. Требования, предъявляемые к разным товарным типам желатины, приведены в табл. 46.

Требования к разным типам желатины

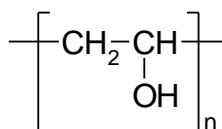
Основные критерии	Пищевая	Техническая	Фото-эмульсионная
Внешний вид и размер листка	Гибкие, прозрачные листки шириной 7...8 мм, длиной 22...24 мм	–	Гибкие, прозрачные листки размером 200 мм <sup>2</sup> ± 10 % или белый до слегка желтого порошок
Крепость 10%-го раствора студня (нагрузка в г, вызывающая разрыв в стандартном приборе)	500...900	200...400	700...1 100
Вязкость водного раствора при 40 °С, условные градусы, не ниже	6...10 (17,75%-й раствор)	3...5 (14,33%-й раствор)	7...9
Температура плавления 10%-го студня, °С, не ниже	27...32	23...26	28...32
Зольность, %, не более	2	2,5...3	1,5
pH 1%-го раствора	5,0...7,0	5,5...6,5	5,5...7,0

## 37.2. Поливиниловый спирт

### 37.2.1. Свойства поливинилового спирта и его применение

Поливиниловый спирт – карбоцепной полимер, представляющий собой порошок от белого до кремового цвета, свойства которого в большой степени зависят от метода получения (условий получения исходного поливинилацетата и условий его омыления), а также от содержания в поливиниловом спирте остаточных ацетатных групп.

Получают поливиниловый спирт (ПВС) методом полимераналогичных превращений – омылением поливинилацетата (ПВА), растворенного в метиловом спирте или метилацетате, в присутствии щелочи или кислоты, полученный таким образом ПВС еще содержит ацетатные группы. Выпускаются разные марки ПВС, отличающиеся по содержанию остаточных ацетатных групп, и следовательно по свойствам. В табл. 47 приведены данные о растворимости продуктов омыления с разным остаточным содержанием ацетатных групп.



## Растворимость продуктов омыления ПВС

Содержание ацетатных групп в продуктах гидролиза ПВА, %	Растворимость продуктов гидролиза ПВА
70...85	Продукты нерастворимы в воде, но растворяются в ароматических углеводородах и алифатических сложных эфирах
Около 35	Продукт теряет растворимость в органических растворителях; растворяется в холодной воде, из которой выпадает при нагревании
Около 15...25	Продукт растворяется и в холодной, и в горячей воде
1...5 (полное омыление)	Набухает в холодной воде и растворяется при нагревании

Наиболее распространенные технические продукты содержат 1...15 % остаточных ацетатных групп.

Физико-механические свойства ПВС, полученного при полном омылении ПВА в среде метанола, характеризуются следующими показателями.

Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1200...1300
Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,53...1,49
Температура стеклования, °С	85
Температура плавления, °С	228
Температура деструкции, °С	230
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,68
Теплота плавления, кДж/моль	6,87
Энтропия плавления, Дж/(моль·К)	13,8
Теплостойкость (по Мартенсу), °С	135...145
Теплостойкость (по Вика), °С, не более	160
Температурный коэффициент линейного расширения при 0...50 °С, °С <sup>-1</sup>	(7...12)·10 <sup>-5</sup>
Разрушающее напряжение при растяжении (20 °С, ММ = 80 000...200 000), МПа	60...120
Относительное удлинение (сухой, непластифицированный), %	0...5
Газопроницаемость по водороду, м <sup>2</sup> /(с·Па)	7,49·10 <sup>-13</sup>
Диэлектрическая проницаемость	40

Поливиниловые спирты обладают комплексом ценных технических свойств. Наиболее важным свойством ПВС технических

марок с малым содержанием ацетатных групп является растворимость в воде, в разбавленных водных растворах солей.

Водные растворы поливиниловых спиртов используются для получения пленок, волокон, клеев, а также в качестве эффективных эмульгаторов и стабилизаторов в процессах синтеза полимеров. Поливиниловые спирты растворяются в воде, но очень устойчивы к действию масел, жиров, смазок, углеводов, кислородсодержащих и хлорированных органических растворителей.

Пленки из ПВС прочны, способны поляризовать свет. Растворы ПВС используют в текстильной промышленности (для шлихтовки нитей), для упрочнения бумаги во влажном состоянии, а также для придания прозрачности кальке (в бумажном производстве). Водные растворы ПВС по многим свойствам напоминают растворы крахмалов, однако, в отличие от крахмала, поливиниловый спирт стоек к действию бактерий и грибков. Покрытия и пленки из ПВС обладают почти полной непроницаемостью. ПВС образует клеящие композиции для бумаги и картона. Волокна из поливинилового спирта находят применение в качестве хирургических ниток, в производстве кружев.

Поливиниловые спирты отличаются высокой реакционной способностью, что используется для получения из них поливинилацеталей, для придания, например, нерастворимости поливинилспиртовым полимерным материалам.

### **37.2.2. Анализ поливинилового спирта**

#### ***Определение растворимости в воде***

Небольшое количество ПВС (около 0,5 г) помещают в колбочку, заливают восьмикратным количеством дистиллированной воды и нагревают при температуре не выше 50 °С при помешивании.

Раствор не должен содержать взвеси, нерастворимого остатка и набухших частиц.

#### ***Определение летучих веществ***

Точную навеску вещества 1...2 г помещают в тарированный бюкс (диаметром 6...8 см) и ставят в вакуум-сушильный шкаф. При температуре 40...45 °С выдерживают бюкс с навеской ПВС в течение 2 ч, после чего охлаждают и взвешивают. Затем снова ставят бюкс с веществом в вакуум-сушильный шкаф на 20...30 мин, охлаждают, как в первом случае, в эксикаторе над хлористым кальцием и взвешивают. Сушку повторяют до установления постоянного веса.

Содержание летучих веществ  $x$  (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P - P_1}{P - P_0} \cdot 100,$$

где  $P_0$  – вес пустого бюкса, г;  $P$  – вес бюкса с навеской до сушки, г;  $P_1$  – вес бюкса с навеской после сушки, г.

### **Определение содержания ацетатных групп**

Для выполнения анализа необходимо приготовить 0,5 н раствор едкого натра и 0,5 н раствор соляной кислоты.

#### **Ход определения**

В коническую колбу емкостью 200...250 мл берут точную навеску вещества 2...2,5 г, растворяют ее в небольшом количестве дистиллированной воды и определяют кислотное число, титруя 0,5 н раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина до нейтральной среды. Затем к нейтрализованной пробе прибавляют 15...20 мл 0,5 н раствора едкого натра и нагревают колбу с обратным холодильником 2 ч при кипении. После охлаждения до комнатной температуры избыток щелочи оттитровывают 0,5 н соляной кислотой, добавив несколько капель фенолфталеина. Одновременно проводят контрольный опыт (без навески).

Содержание ацетатных групп  $x$  (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0295}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,5 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,5 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование пробы с навеской ПВС, мл;  $F$  – поправочный коэффициент к титру 0,5 н раствора соляной кислоты; 0,0295 – количество ацетатных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора соляной кислоты, г;  $g$  – навеска вещества, г.

### **37.2.3. Токсикологическая характеристика поливинилового спирта**

Растворимость ПВС в воде, высокая адгезия покрытий, способность взаимодействовать с лекарственными препаратами и другие ценные свойства делают этот полимер перспективным для применения в медицине, пищевой и парфюмерной промышленности. Однако, успешное использование ПВС для указанных целей возможно лишь в случае его безвредности для организма человека.

Установлено, что ПВС безвреден при контакте с кожей. Однако растворы ПВС, не содержащие звеньев винилацетата, не могут быть

использованы для внутреннего введения в организм вследствие их интенсивного старения (нарастания вязкости и помутнения).

Полностью лишены токсичности сополимеры винилового спирта с винилацетатом, синтезированные щелочным омылением ПВА в среде этанола. Биологическая активность сополимеров винилового спирта и винилацетата, полученных разными методами, приведена в табл. 48.

Таблица 48

Биологическое действие сополимеров винилового спирта и винилацетата различного строения и состава при однократном внутрибрюшном введении белым крысам в дозе 5 г/кг массы животного

Блочные сополимеры		Статистические сополимеры		Сополимеры, полученные в метаноле			Сополимеры, полученные в этаноле		
Содержание звеньев ВА, % мол.	Летальность, %	Содержание звеньев ВА, % мол.	Летальность, %	Содержание звеньев ВА, % мол.	Поражение глаз, %	Летальность, %	Содержание звеньев ВА, % мол.	Поражение глаз, %	Летальность, %
1,0	0	–	–	–	–	–	–	–	–
3,5	60	3,1	0	2,0	0	80	3,5	0	0
5,5	100	4,4	100	5,0	60	20	8,5	0	0
10,0	100	10,0	100	11,0	100	0	11,0	0	0
15,0	100	–	–	16,0	80	20	–	–	–
17,3	100	17,4	100	–	–	–	17,4	0	0

При омылении ПВА щелочью в среде этанола реализуется наиболее благоприятное распределение звеньев винилацетата и винилового спирта в сополимере, исключая поражение органов животных. При увеличении степени полимеризации ПВС, полученного щелочным этанолизом, выше 2 500, полимеры проявляют выраженные токсические свойства.

### 37.3. Крахмал

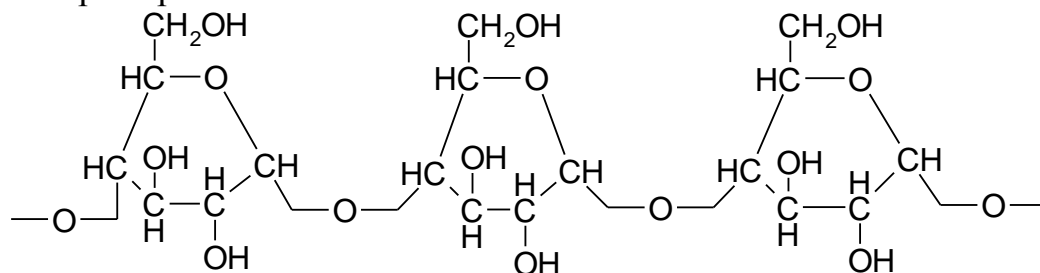
#### 37.3.1. Свойства крахмала и его применение

Крахмал – естественно образующийся полисахарид, широко распространенный в природе. Наиболее важное промышленное значение имеют крахмалы, получаемые из зерна (например, кукурузный), из клубней растений (например, картофельный).

Большинство сортов крахмала содержит полимеры двух типов, различающиеся по молекулярному весу и химическому строению. Линейный полимер амилоза состоит из глюкопиранозных звеньев,

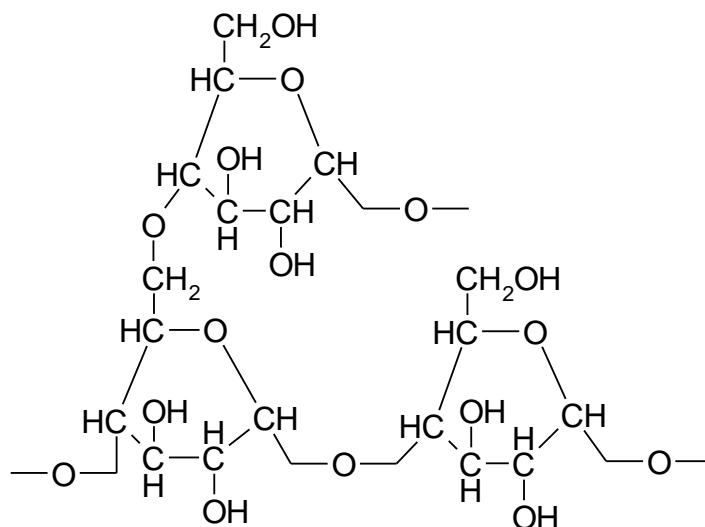


соединенных  $\alpha$ -1,4-глюкозидными связями. Его молекулярный вес 10 000...400 000. Обычно применяемые в промышленности крахмалы содержат примерно 15...30 % амилозы.



#### Амилопектин

Разветвленный полимер – амилопектин – образуется из глюкопиранозных звеньев (молекулярный вес иногда выше 100 000), соединенных не только  $\alpha$ -1,4-глюкозидными связями, но и  $\alpha$ -1,6-связями.



#### Амилопективная разветвленная цепь

Крахмал и его компоненты образуют ряд сложных и простых эфиров. Амилоза легко образует нерастворимые комплексы со спиртами, жирными кислотами, фенолами, нитропарафинами, пиридином. Амилопектин образует нерастворимый комплекс с гидроокисью алюминия.

Получают крахмал в промышленности из картофеля и кукурузы, реже для этих целей используют пшеницу, рис и другие растения.

Крахмал имеет чрезвычайно широкое применение в различных отраслях промышленности. Его перерабатывают в патоку и глюкозу, используют для приготовления кулинарных и кондитерских изделий, колбас. В пищевых продуктах (хлебе, крупах, картофеле) содержится основная потребность человека в углеводах. Крахмал является сырьем

для производства спирта, ацетона, молочной и лимонной кислот, а также других продуктов. Крахмал применяется в составе питательных сред в производстве антибиотиков и витаминов. Крахмал используется для шлихтования тканей, загустки красок, для проклейки бумаги и картона, производства декстринов и клеев.

При нагревании в воде происходит клейстеризация крахмала, представляющая собой сложный процесс, идущий в три основные стадии. Сначала крахмальные зерна набухают, присоединяя небольшое количество воды. При повышении температуры присоединяется большое количество воды, сопровождающееся сильным набуханием зерен с увеличением их объема в сотни раз и повышением вязкости раствора. Эта стадия обратима. Набухание происходит вследствие разрыва водородных связей и гидратации макромолекул полисахаридов. На последней стадии растворимые полисахариды извлекаются водой, зерна теряют форму, превращаясь в мешочки, суспендированные в растворе.

Одна из областей применения крахмала в технике – стабилизация реакционной системы в процессах полимеризации.

### **37.3.2. Анализ крахмала**

Крахмал окрашивается йодом в синий цвет. Амилоза с йодом дает интенсивное синее окрашивание с максимумом поглощения при 620...650 нм, а амилопектин – красно-фиолетовое с максимумом поглощения при 520...580 нм. Для качественного обнаружения крахмала используют йодную реакцию (микроскопическое исследование).

Количественное определение крахмала производят негидролитическими и гидролитическими методами.

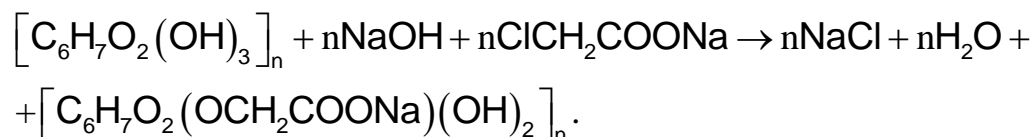
*Негидролитические методы* основаны на определении крахмала, извлеченного растворителями. В качестве растворителей используют холодную соляную кислоту, надхлорную, трихлоруксусную, сульфосалициловую кислоты, растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , щелочи, глицерин, формамид и др. Крахмал осаждают спиртом и определяют весовым путем, поляриметрически или йодометрически. Крахмал осаждают также в виде производных, например в виде комплекса с йодом.

*Гидролитические методы* основаны на определении восстанавливающих веществ (глюкозы), образующихся при гидролизе крахмала кислотами или ферментами.

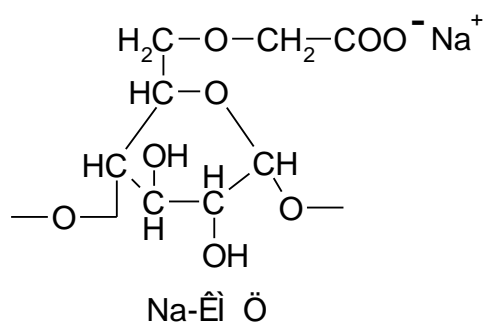
## 37.4. Карбоксиметилцеллюлоза

### 37.4.1. Строение и свойства карбоксиметилцеллюлозы

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) представляет собой простой эфир целлюлозы и оксиуксусной (гликолевой) кислоты. Для получения КМЦ в промышленности целлюлозу обрабатывают щелочью, а затем алкалицеллюлоза взаимодействует с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью:



Теоретически реакция должна заканчиваться введением трех карбоксиметильных групп в ангидроглюкозное звено целлюлозы. Фактически же в любой молекуле замещающие группы распределены вдоль цепи неупорядоченно – одни при первичных, а другие при вторичных гидроксильных группах (при полном отсутствии звеньев с обоими замещенными вторичными гидроксилами). Ангидроглюкозное звено натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) со степенью замещения, равной единице, может быть представлено приведенной ниже структурной формулой:



Оптимальное сочетание физических свойств технической натриевой соли достигается при замещении от 0,4 до 1,4 (чаще всего 0,7) и степенью полимеризации  $n = 200 \dots 3000$ . Свободная кислота (КМЦ) со степенью замещения 1,4 и ниже не растворяется в воде, тогда как натриевая соль (Na-КМЦ) уже при степени замещения 0,3 или выше – растворима. Таким образом, при подкислении водных растворов Na-КМЦ свободная кислота выпадает в осадок. Кислотная форма КМЦ не плавится и не может быть растворена без нейтрализации, поэтому продукт не имеет широкого применения.

Na-КМЦ растворяется в воде, 50%-м водном этаноле, 40%-м ацетоне; в других органических растворителях не растворяется.

Продукт замещения ниже 0,4 растворяется в водных растворах щелочей. Na-КМЦ – порошкообразный или волокнистый продукт

белого или кремового цвета с насыпной плотностью 400...800 кг/м<sup>3</sup>. КМЦ совмещается с водорастворимыми смолами, например с гуммиарабиком, казеином, крахмалом, желатиной, пектином, а также с глицерином, некоторыми гликолями и их производными.

Важным свойством Na-КМЦ является способность образовывать высоковязкие водные растворы при перемешивании сухого порошка в воде. Вязкость водных растворов можно регулировать в широких пределах, поэтому они применяются в качестве загущающих, диспергирующих и стабилизирующих агентов.

В водных растворах Na-КМЦ является полиэлектролитом и проявляет свойства защитных коллоидов, а также имеет высокую биологическую устойчивость, физиологическую инертность.

Области применения КМЦ и Na-КМЦ многочисленны: производство моющих веществ, нефтяная, фармацевтическая, текстильная, пищевая, бумажная и другие отрасли.

Производство синтетических моющих средств потребляет Na-КМЦ в качестве ресорбента.

Возможность использования Na-КМЦ в составе моющего средства связана с адсорбцией полимерного аниона на целлюлозном волокне, что увеличивает отталкивание от волокна грязевых частиц, в большинстве случаев также несущих отрицательный заряд. Стабилизация глинистых суспензий при введении Na-КМЦ (основное направление ее использования при бурении скважин в нефтяной и горнодобывающей промышленности) осуществляется за счет образования структурированной защитной пленки. К глинистому раствору при бурении нефтяных скважин добавляют менее 1 % КМЦ, что повышает вязкость раствора, облегчает закупоривание пористых образований в скважине и предупреждает потерю воды из раствора.

В текстильной промышленности Na-КМЦ используют для шлихтования нитей основы, а также как загуститель для печатных красок. Очищенные сорта этого продукта можно добавлять в пищу, а также в косметические и фармацевтические препараты. Например, Na-КМЦ является очень хорошим стабилизатором для мороженого. Она препятствует образованию кристаллов льда и тем самым облегчает взбивание, необходимое для введения мельчайших пузырьков воздуха, улучшающих консистенцию мороженого и понижающих плотность его в упаковке.

Na-КМЦ – ценный продукт для приготовления водорастворимых клеевых составов, нашедших применение как клеящая основа паст для обоев, для стабилизации латексов. В керамической промышленности Na-КМЦ служит в качестве связующего и в качестве диспергатора,

облегчающего сохранение керамических глазурей в состоянии суспензии. В бумажной промышленности она используется для повышения прочности плотной прокладочной бумаги, для увеличения глянца мелованного картона, идущего на изготовление коробок, а также как средство, облегчающее диспергирование печатных красок и чернил при их удалении.

Крупным потребителем Na-КМЦ является химическая промышленность. Например, карбоксиметилирование хлопчатобумажных тканей применяется для модифицирования их свойств (с целью придания ионообменных свойств). Наконец, Na-КМЦ используется в качестве стабилизатора суспензий при получении в промышленности полимеров суспензионным методом.

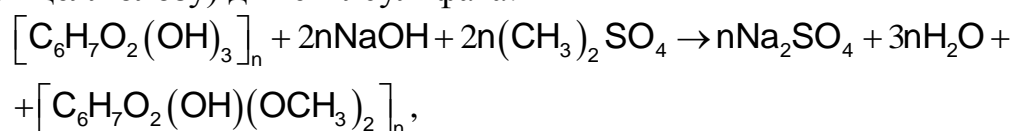
#### 37.4.2. Контроль карбоксиметилцеллюлозы

Определение степени замещения в Na-КМЦ проводят путем осаждения медной соли КМЦ с последующим определением связанной меди, а также титрованием (потенциометрическим или в присутствии индикатора). Na-КМЦ и КМЦ отличаются растворимостью в воде, а потому для их определения возможно проверить растворимость в воде.

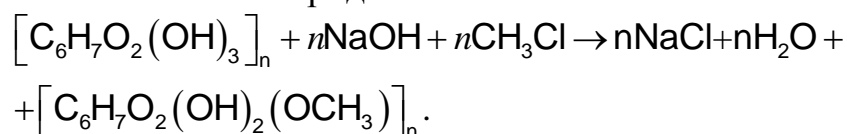
### 37.5. Метилцеллюлоза

#### 37.5.1. Строение, свойства метилцеллюлозы и ее применение

Метилцеллюлоза – простой эфир целлюлозы и метилового спирта. Получают метилцеллюлозу действием на щелочную целлюлозу (алкалицеллюлозу) диметилсульфата:



или действием метилхлорида:



Метилхлорид менее токсичен и имеет более низкую стоимость, а потому применяется чаще.

В промышленности производят метиловые эфиры целлюлозы различной степени замещения, имеющие общую формулу  $\left[ \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_3)_x \right]_n$ . Практический интерес представляют продукты метоксилирования со степенью замещения 1,27...1,54 (22...26 % метоксильных групп), известные как водорастворимая

метилцеллюлоза. В холодной воде растворима метилцеллюлоза, содержащая от 14 до 33 % метоксильных групп. Гигроскопичность метилцеллюлозы увеличивается с повышением содержания метоксильных групп:

содержание метоксильных групп, %	0	2,55	9,6	13,6
гигроскопичность, вес. %	7,9	8,2	10,3	10,5

В горячей воде растворима лишь низкомолекулярная метилцеллюлоза. Вязкость растворов метилцеллюлозы изменяется с увеличением температуры: сначала вязкость падает, а затем резко возрастает и в температурном интервале между 40 и 70 °С застудневает. Температура застудневания зависит от молекулярного веса и концентрации метилцеллюлозы. При растворении 6...7 % метилцеллюлозы в воде получают полезные загустители и диспергаторы.

Метилцеллюлоза с содержанием 3...4 % метоксильных групп нерастворима в воде и известна как щелочерастворимая метилцеллюлоза.

По внешнему виду метилцеллюлоза – порошкообразный или волокнистый продукт белого или кремового цвета с плотностью 1290...1310 кг/м<sup>3</sup>.

Наибольшее техническое применение имеют водные растворы метилцеллюлозы. Водорастворимая метилцеллюлоза применяется в качестве клеящих и аппретирующих составов, как пенообразователь и эмульгатор в текстильной, фармацевтической, лакокрасочной, бумажной, пищевой и других отраслях промышленности. Чистую метилцеллюлозу или метилцеллюлозу в смеси с гидрофильными белками или крахмалом используют в качестве клея. Водные растворы метилцеллюлозы вводят в состав печатных красок для текстильных товаров, а также косметических препаратов и зубных паст. Пленки из растворов метилцеллюлозы бесцветны и прозрачны, их применяют для покрытия бумаги (мелирование бумаги). Добавляя к водным растворам метилцеллюлозы водорастворимую мочевиноформальдегидную или меламиноформальдегидную смолу, можно приготовить водостойкие пленки. Тонкие пленки из метилцеллюлозы обладают высокой стойкостью к жирам и маслам.

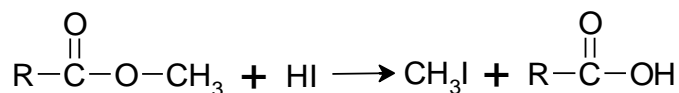
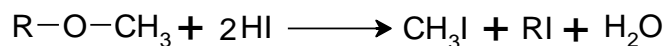
Метилцеллюлоза безвредна для организма человека, нетоксична, а потому используется в заправках к салатам и как загуститель пищевых продуктов.

Наконец, метилцеллюлоза – неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в процессах синтеза полимеров.

### 37.5.2. Анализ метилцеллюлозы

#### Определение метоксильных и этоксильных групп

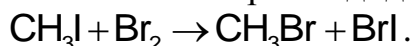
При действии кипящей йодистоводородной кислоты, соединения, содержащие спиртовой радикал (простые и сложные эфиры), разлагаются с образованием йодистых алкилов:



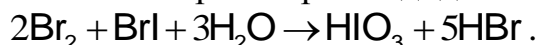
Образовавшийся йодистый метил (этил) может быть удален из реакционной массы и количественно определен объемным или весовым методами.

#### Объемное определение по методу Фибока

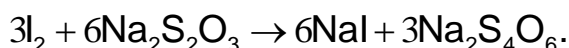
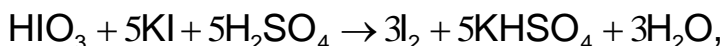
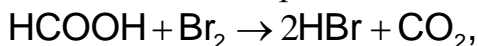
При взаимодействии йодистого алкила с бромом образуется бромистый алкил и бромид йода:



Избытком брома бромид йода окисляется в йодноватую кислоту:



Непрореагировавший бром восстанавливают муравьиной кислотой, а выделившийся после добавления йодистого калия и подкисления йод оттитровывают тиосульфатом натрия:



Этот метод отличается большой точностью, даже при очень малых количествах вещества, так как одна метоксильная группа (или этоксильная группа) выделяет шесть эквивалентов йода.

Для выполнения анализа потребуются реактивы:

- HI,  $\rho = 1700 \text{ кг/м}^3$ ;
- фосфор красный;
- бром;
- $CH_3COONa$ , 10%-й раствор в ледяной уксусной кислоте;
- $Pb(CH_3COO)_2$ , 5%-й раствор;
- углекислый газ;
- муравьиная кислота, 80...100 %;
- $H_2SO_4$ , 10%-й раствор;
- фенол;

– метиловый красный, 0,1%-й раствор в 60%-м спирте.

Для анализа применяют йодистоводородную кислоту с концентрацией 55...57 % ( $\rho = 1700 \text{ кг/м}^3$ ; температура кипения  $127 \text{ }^\circ\text{C}$ ). С целью очистки от летучих примесей кислоту нагревают 2 ч с обратным холодильником в токе углекислого газа или азота, а затем перегоняют из колбы с дефлегматором с небольшим количеством фосфора в токе инертного газа, отбирая фракцию с  $T_{\text{кип}} 127 \text{ }^\circ\text{C}$ . Хранят кислоту в темной склянке с пришлифованной пробкой.

50...60 г красного фосфора обрабатывают на кипящей водяной бане 200...250 мл 15%-го водного раствора аммиака в течение 30 мин. Затем фосфор отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса, промывают горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому.

Осадок обезвоживают спиртом-ректификатом, сушат на воздухе и хранят в склянке с пришлифованной пробкой. Для приготовления взвеси красного фосфора в воде в колбу помещают 10 г высушенного фосфора и приливают 200 мл воды. Перед употреблением воду сливают, заливают новую порцию воды, энергично встряхивают и через 10...15 мин нужное количество взвеси вливают в промывной сосуд.

#### **Ход определения**

На рис. 28 представлен прибор Фибока для выполнения количественного определения алкоксильных групп объемным методом.

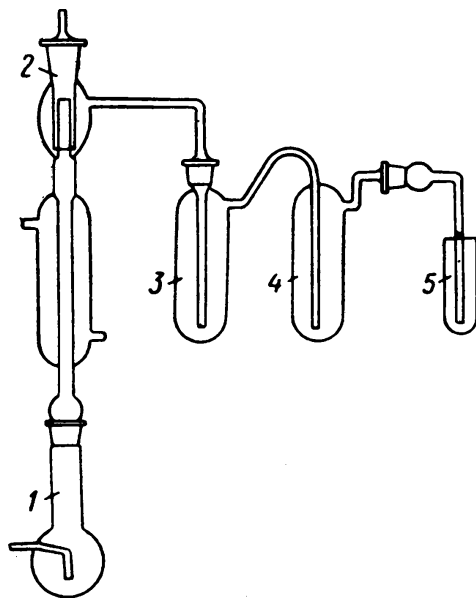


Рис. 28. Прибор Фибока:

1 – реакционная колба; 2 – промывная склянка; 3, 4 – поглотительные сосуды; 5 – пробирка



В промывную склянку 2 помещают небольшое количество взвеси красного фосфора в воде для поглощения йода и йодистоводородной кислоты. В поглотительную склянку 3 заливают 12 мл раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в ледяной уксусной кислоте, прибавляют 15...20 капель брома и смесь хорошо перемешивают. Наклоняя склянки, переливают в поглотительную склянку 4 примерно третью часть жидкости. Поглотительные склянки присоединяют к прибору, предварительно смазав шлиф. В пробирку 5 наливают 3...5 мл раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и добавляют 5 капель брома.

В реакционную колбу 1 помещают навеску измельченного и высушенного вещества (0,05...0,06 г), взвешенного с точностью до 0,0001 и 1,0...1,5 мл расплавленного фенола и нагревают колбу на глицериновой бане до растворения или набухания навески (в качестве растворителя можно применять смесь фенола и безводного уксусного ангидрида: на 0,06 г вещества необходимо 1 г фенола и 30 капель уксусного ангидрида). Затем в охлажденную колбу для обеспечения равномерного кипения вносят около 0,2 г сухого красного фосфора и 5 мл свежеперегнанной иодистоводородной кислоты и соединяют шлифы.

Поступление углекислого газа из газометра или аппарата Киппа регулируют таким образом, чтобы через промывную склянку с раствором уксуснокислого свинца, помещенную перед прибором, проходило 1...2 пузырька в секунду. Когда ток углекислого газа отрегулирован, трубку, подающую газ в колбу, соединяют с газометром, поглотительные склянки загораживают асбестовым экраном и начинают нагревать колбу на глицериновой бане до легкого кипения смеси. Нагревание при легком кипении ведут в течение 2 ч.

Через 2 ч снимают поглотительные сосуды 3 и 4, оставляют баню и приоткрывают пробку промывной склянки 2, после чего прекращают подачу углекислого газа. Содержимое поглотительных сосудов, многократно обмывая их дистиллированной водой из промывной склянки, количественно переносят в коническую колбу с пришлифованной пробкой емкостью 500 мл (перед сливом раствора из поглотительных сосудов в колбу вносят 1,5 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и растворяют его в небольшом количестве воды). Общий объем жидкости в колбе должен быть около 100...150 мл.

Затем в колбу приливают 5...10 капель муравьиной кислоты и смесь встряхивают, приоткрыв пробку колбы, так как при этом выделяется углекислый газ. При правильном проведении анализа желтая окраска брома исчезает уже через несколько секунд.

В противном случае приливают еще несколько капель муравьиной кислоты. Если повторные добавления муравьиной кислоты не приводят к исчезновению желтой окраски, то это указывает на неправильное проведение анализа (слишком быстрое пропускание углекислого газа).

При добавлении к обесцвеченному раствору 1..2 капля метилового красного не должно исчезать розовое окрашивание (если окрашивание исчезает, добавляют еще несколько капель муравьиной кислоты и повторно проверяют индикатором). К свободному от брома раствору приливают 15 мл раствора KI и 10 мл раствора  $H_2SO_4$ , содержимое колбы перемешивают и через 5...10 мин выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, применяя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

Содержание алкоксигрупп  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

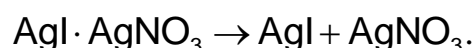
$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot F}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора  $Na_2S_2O_3$ , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора  $Na_2S_2O_3$ , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент к титру 0,1 н раствора  $Na_2S_2O_3$ ;  $K$  – количество алкоксигрупп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора  $Na_2S_2O_3$ , г, для группы  $-OCH_3$   $K = 0,000517$  г, для группы  $-OC_2H_5$   $K = 0,000751$  г;  $g$  – навеска анализируемого вещества, г.

### ***Весовое определение алкоксигрупп по методу Цейзеля–Прегля***

Весовой метод не пригоден для анализа веществ, содержащих серу и отщепляющих сероводород при нагревании с йодистоводородной кислотой, а также для анализа веществ, содержащих азот.

Метод основан на способности йодистого алкила при взаимодействии с раствором азотнокислого серебра давать двойную соль серебра. Эта соль при разбавлении водой и нагревании распадается с образованием йодистого серебра, по количеству которого рассчитывают содержание алкоксильных групп:



Для выполнения анализа потребуется йодистоводородная кислота, очистку которой проводят так же, как описано в методе Фибока. Очистку красного фосфора, подготовку прибора и растворение навески

исследуемого вещества проводят по методике, описанной в объемном методе Фибока. Необходимо приготовить 5%-й раствор ацетата свинца, 1%-й раствор  $\text{AgNO}_3$ , 10%-й раствор  $\text{HNO}_3$ , а также потребуется этиловый спирт и концентрированная серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1840 \text{ кг/м}^3$ ). Раствор азотнокислого серебра готовят растворением 12 г  $\text{AgNO}_3$  в 10 мл дистиллированной воды и 90 мл спирта-ректификата.

### Ход определения

На рис. 29 представлен прибор Цейзеля для количественного определения алкоксильных групп весовым методом.

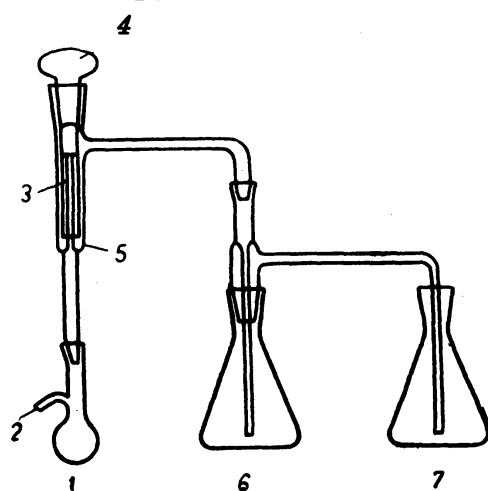


Рис. 29. Прибор Цейзеля:

1 – реакционная колба; 2 – трубка для подачи углекислого газа; 3 – трубка;  
4 – пробка; 5 – промывная склянка; 6, 7 – поглотительные колбы

В промывную склянку 5 вносят (при опрокидывании) 0,5 г красного фосфора и добавляют дистиллированную воду в количестве, достаточном для погружения кончика трубки, подающей газ. В промывной склянке йодистый алкил очищается от йода и йодистоводородной кислоты. В поглотительные колбы 6 и 7 наливают свежеприготовленный раствор азотнокислого серебра, заполнив их примерно на одну треть. В реакционную колбу 1 помещают навеску измельченного и высушенного анализируемого вещества (0,17...0,25 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, 10...25 мл йодистоводородной кислоты, так чтобы кончик трубки, подающей углекислый газ, был погружен в жидкость и небольшое количество (на кончике пинцета) красного фосфора. После этого колбу быстро соединяют с промывным прибором и приемниками.

Через боковую трубку в реакционную колбу из газометра через склянку с раствором  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  пропускают углекислый газ со скоростью 1...2 пузырька в секунду. Реакционную колбу осторожно нагревают на глицериновой бане до легкого кипения содержимого. По мере выделения и поглощения йодистого алкила раствором  $\text{AgNO}_3$  раствор, благодаря образованию двойной соли, мутнеет, а затем в приемниках выпадает белый осадок. Нагревание продолжают до тех пор, пока слой жидкости в приемниках над осевшим осадком не станет прозрачным, после чего нагревание продолжают еще полчаса. Все определение занимает 2...3 ч.

Раствор и осадок из приемников количественно (см. методику Фибока) переносят в стакан, разбавляют водой до 500 мл и выпаривают на кипящей водяной бане на четверть объема для разложения двойной соли. При этом выделяется йодистое серебро, которое после добавления 3...5 мл 10%-й  $\text{HNO}_3$  и кипячения осаждается на дно стакана. Йодистое серебро отфильтровывают через фильтр Шотта или фильтр Гуча с асбестовым слоем, промывают 10%-й  $\text{HNO}_3$ , дистиллированной водой, а затем спиртом (15...20 мл) и сушат в термостате при 105...110 °С до постоянной массы.

Содержание алкоксигрупп  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{A \cdot K}{g} \cdot 100,$$

где  $A$  – количество образовавшегося  $\text{AgI}$ , г;  $K$  – количество алкоксигрупп, эквивалентное 1 г  $\text{AgI}$ , г: для группы  $-\text{OCH}_3$   $K = 0,1325$  г, для группы  $-\text{OC}_2\text{H}_5$   $K = 0,1925$  г;  $g$  – навеска анализируемого вещества, г.

Метоксильные группы метилцеллюлозы весьма устойчивы к омылению и отщепляются количественно лишь при температуре 110...130 °С под действием концентрированных растворов  $\text{HI}$  с выделением  $\text{CH}_3\text{I}$  и одновременным разрушением целлюлозы. Эту реакцию используют для определения степени этерификации метилцеллюлозы.

#### ***Ход определения метоксильных групп метилцеллюлозы***

В две конические колбы емкостью по 250 мл с притертыми пробками берут точные навески метилцеллюлозы 0,5...1,0 г приливают точно по 20 мл 0,5 н водного раствора  $\text{HI}$  и кипятят с обратными холодильниками при 130 °С в течение 1 ч. Спустя час пробы титруют

0,5 н водным раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина. Одновременно проводят контрольный опыт, без навески.

Метоксильное число  $x$  (в %) определяют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0285}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,5 н раствора КОН, израсходованный на титрование НІ в контрольном опыте, мл;  $V_2$  – объем 0,5 н раствора КОН, израсходованный на титрование несвязанной НІ в пробе с навеской, мл;  $K$  – поправочный коэффициент к титру 0,5 н КОН; 0,0285 – количество метоксигрупп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора КОН;  $g$  – навеска вещества, г.

### **37.6. Полиакриловая и полиметакриловая кислоты и их соли**

Акриловая и метакриловая кислоты полимеризуются с образованием твердых полимерных кислот, которые в зависимости от молекулярного веса растворяются или набухают в воде. В отличие от своих эфиров, сами высокомолекулярные кислоты ионизируются и в нейтральных водных растворах ведут себя подобно гетерополярным коллоидам, напоминая в этом отношении белки.

Гомополимеры акриловой и метакриловой кислот и их щелочные соли неприменимы в качестве обычных пластиков, волокон или пленок из-за водочувствительности. В сухом виде они хрупкие, при нагревании сохраняют свою твердость. При высоких температурах они подвергаются сшиванию и в конце концов обугливаются без деполимеризации.

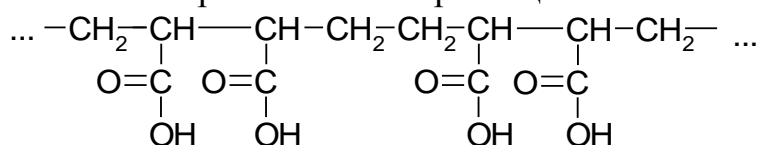
Водорастворимые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот, а также их сополимеры предложено использовать в качестве загустителей печатных красок, средств для повышения жесткости в текстильной и ковровой промышленности, модификаторов камедей и крахмалов для получения специальных водных клеев, защитных коллоидов (стабилизаторов) и эмульгаторов, средств для обработки кожи. Водорастворимые полимеры – кислоты, их соли и амиды – находят применение для шлихтования нитей основы и для их защиты при тканье. Цель такого шлихтования – снижение обрывности и предохранение нитей от истирания в процессе тканья.

Щелочные соли образуют вязкие водные растворы. Полиакрилат натрия совмещается с большей частью анионных и неионных дисперсий и в отличие от многих природных камедей не повреждается бактериями и стоек к гидролизу. Кроме того, он является основным ингредиентом

добавок для улучшения почвы, применяется в лакокрасочном деле и при составлении смесей на основе каучукового латекса. Для изменения механической прочности, эластичности, проницаемости, водорастворимости, химической инертности и стойкости против эрозии перспективным оказалось применение полиакрилата кальция.

### 37.6.1. Полиакриловая кислота

$$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$$
 Полимер акриловой кислоты – твердый продукт белого цвета, нерастворим в мономере, бензоле, кумоле, толуоле, хлорированных углеводородах, ацетоне; растворяется в воде, формамиде, с трудом растворяется в низших спиртах. Наиболее вероятным представляется строение полимерной цепи «голова к голове»:



Водный раствор полиакриловой кислоты является типичным полиэлектролитом. Выше 230...240 °С начинается деструкция полимера без перехода в высокоэластическое состояние.

По химическим свойствам полиакриловую кислоту можно отнести к многоосновным насыщенным органическим кислотам, имеющим низкую степень диссоциации. Соли полиакриловых кислот образуются при действии на ее водные растворы оснований или солей более сильных кислот. Полиакриловая кислота легко этерифицируется диазометаном с образованием полиметилакрилата. При обработке полиметакриловой кислоты большим избытком гидразингидрата образуется полиакрилгидразид. Полиакриловая кислота не реагирует с  $\text{KMnO}_4$ , концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Водные растворы полиакриловой кислоты под действием рентгеновских лучей структурируются. В кислых и слабощелочных растворах в присутствии металлического железа и его солей, а также солей тяжелых металлов полиакриловая кислота деструктируется.

Полиакриловую кислоту получают полимеризацией акриловой кислоты (теплота полимеризации 18,5 ккал/моль) в присутствии инициаторов радикального типа, под действием света в присутствии 2,7-дихлордифенилсульфона, а также под действием  $\gamma$ -излучения. Для облегчения отвода тепла процесс целесообразно проводить в растворах с концентрацией не выше 25 %. В водных растворах полимеризация инициируется перекисью водорода, персульфатами, гидроперекисью кумола (изопропилбензола). В реакцию могут вступать только

недиссоциированные молекулы акриловой кислоты. В водных растворах при  $\text{pH} > 6$  полимеризация не идет. В органических растворах (бензол, толуол, ксилол и др.) полимеризация акриловой кислоты инициируется органическими перекисями, динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты. Ингибиторами могут служить гидрохинон, безводные производные мышьяка, аммония, олова, растворимые в мономере соли металлов, порошкообразная медь и другие соединения. В присутствии регуляторов – метилового, этилового и аллилового спиртов, а также тиогликолевой кислоты образуется полимер с меньшим молекулярным весом. Акриловая кислота не полимеризуется даже при длительном нагревании в атмосфере азота при  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , а также при действии инициаторов ионного типа.

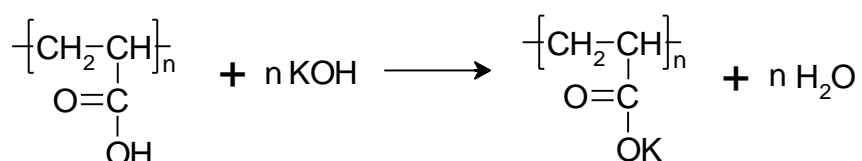
Полиакриловая кислота представляет интерес как полупродукт для синтеза многих полимеров, которые нельзя получать полимеризацией соответствующих мономеров. Широкое применение находят водорастворимые производные полиакриловой кислоты (например, соли), нашедшие применение в качестве загустителей растворов и суспензий, для шликтовки искусственных волокон и многочисленных других перечисленных ранее целей. Полиакриловая кислота широко используется также в качестве эмульгатора и стабилизатора в процессах синтеза полимеров.

### 37.6.2. Идентификация полиакриловой кислоты

Под действием УФ-лучей полиакриловая кислота флуоресцирует ярко-голубым светом с красноватым оттенком. Для идентификации полиакриловой кислоты можно использовать широко известные и разнообразные методы: растворимость, молекулярная масса, температура размягчения, ИК-спектроскопия и др. Для количественного анализа целесообразен функциональный анализ – определение кислотного числа.

#### *Определение кислотного числа*

Количество карбоксильных групп, имеющих в полимере, характеризуется кислотным числом и может быть определено титрованием щелочью растворенной навески вещества. Реакция нейтрализации полиакриловой кислоты протекает по схеме:



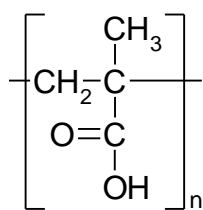
Две точные навески полимера (0,5...1,0 г), помещенные в конические колбы емкостью 250 мл, растворяют в подходящем растворителе, проверив предварительно его нейтральность. Раствор оттитровывают 0,5 н спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина и рассчитывают кислотное число, т. е. число миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации свободных карбоксильных групп, содержащихся в одном грамме испытуемого вещества. Кислотное число (КЧ) рассчитывается по формуле

$$\hat{E}_x = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{g},$$

где  $a$  – количество 0,5 н раствора КОН, израсходованное на титрование навески, мл;  $T$  – титр 0,5 н раствора КОН, г/мл;  $g$  – навеска, г.

Из двух определений берут среднее значение.

### 37.6.3. Полиметакриловая кислота



Полиметакриловая кислота – карбоцепной полимер; белый, непрозрачный, хрупкий продукт, растворимый в воде, метаноле, диоксане, тетрагидрофуране и растворах разбавленных щелочей; нерастворим в своем мономере и большинстве органических растворителей.

При нагревании (200...300 °С) полиметакриловая кислота разлагается, не размягчаясь; в вакууме при 200 °С внутримолекулярно циклизуется с отщеплением воды и образованием ангидридных групп.

Полиметакриловая кислота – слабый полиэлектролит. Свойства ее в разбавленных растворах типичны для этого класса соединений, среди которых наиболее характерны реакции с образованием солей и сложных эфиров при участии карбоксильных групп полимерной кислоты. В концентрированных растворах полиметакриловая кислота обнаруживает тенденцию к гелеобразованию. Особенностью гелей полиметакриловой кислоты является то, что макромолекулы в них находятся в глобулярной, свернутой форме, в отличие от обычных гелей других полимеров, образованных развернутыми цепями. Ультразвук, рентгеновские и  $\gamma$ -лучи, электронное излучение большой энергии при действии на полиметакриловую кислоту, находящуюся в растворе или в твердом состоянии, вызывают деструкцию полимера, более сильную в присутствии окисляющих агентов.

Известны изотактическая, синдиотактическая и атактическая полиметакриловые кислоты.



Атактическую полиметакриловую кислоту получают полимеризацией метакриловой кислоты по радикальному механизму в блоке (обычно используя в качестве инициаторов перекись бензоила, динитрил азо-*бис*-изомаасляной кислоты и др.) или в водном растворе (используя для иницирования перекись водорода или водорастворимые окислительно-восстановительные системы).

Синдиотактическую полиметакриловую кислоту (температура плавления 230...250 °С) получают гидролизом поли-1,3,5-трифенилбензилметакрилата или радиационной полимеризацией метакриловой кислоты при низких температурах.

Изотактическую полиметакриловую кислоту получают гидролизом изотактического полиметилметакрилата.

Стереоизомеры полиметакриловой кислоты заметно отличаются друг от друга по кривым титрования, энтальпиям диссоциации, способности связывать низкомолекулярные ионы и растворимости.

Молекулярный вес полиметакриловой кислоты может быть оценен по характеристической вязкости ее растворов в безводном метаноле:  $[\eta] = 2,42 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,5}$ .

Полиметакриловая кислота из-за большой гигроскопичности не находит широкого применения в чистом виде. Она используется как загуститель при приготовлении клеев и лаков, в качестве диспергирующего или эмульгирующего агента. Области использования полиметакриловой кислоты и ее солей аналогичны с полиакриловой кислотой и ее солями.

#### **37.6.4. Анализ полиметакриловой кислоты**

Для идентификации полиметакриловой кислоты можно использовать те же физические методы, что и для полиакриловой: ИК-спектроскопию, определение растворимости, температуры размягчения, плотности, показателя преломления, молекулярного веса.

Для количественного определения используется функциональный анализ – определение кислотного числа по методике, описанной для анализа полиакриловой кислоты (с. 230).

## **38. Водород**

---

---

Для регулирования молекулярной массы полиэтилена и полипропилена в процессе полимеризации пропилена и этилена используют водород.

### 38.1. Строение и свойства водорода

Водород – бесцветный газ без запаха и вкуса. С воздухом образует взрывоопасные смеси. Физические свойства водорода характеризуют нижеследующие свойства.

Температура, К (°С):

кипения при 760 мм рт. ст.	20,1 (–252,9)
плавления	13,9 (–259,1)
самовоспламенения	783 (510)
критическая	(–240)

Давление критическое, атм 12,8

Критическая плотность, кг/м<sup>3</sup> 31,2

Плотность, кг/м<sup>3</sup>:

газа (при 0 °С и 760 мм рт. ст.)	0,0899
жидкости (при –253 °С)	70,8
твердого водорода (при –262 °С)	80,7
газа относительно воздуха	0,0695

Вязкость, мПз:

газа (при 15 °С и 760 мм рт. ст.)	83
газа (при –253 °С)	12,6
жидкости (при –259 °С)	138

Удельная теплоемкость, кал/(г·К):

газа ( $C_p$ ) (0...200 °С)	3,44
газа ( $C_v$ ) (0...200 °С)	2,46
$C_p/C_v$ газа	1,40
жидкости (при –251,8 °С)	2,33
твердого водорода (при –259,6 °С)	0,63

Теплота плавления, кал/г (–259 °С) 13,89

Теплота кипения, кал/г (–253 °С) 107

Теплопроводность, кал/(с·см·К) (при 0 °С) 0,00038

Растворимость в воде при 25 °С, мл/г:

при 1 атм	0,0182
при 100 атм	1,785
при 560 атм	8,328

Зависимость теплопроводности от температуры выражается формулой:

$$\lambda_T = \lambda_0 \cdot \frac{367}{T + 94} \cdot \left( -\frac{T}{273} \right)^{3/2}.$$

Относительное изменение объема с изменением давления при 0 °С и 99,85 °С показано ниже.

Давление, атм	1	100	200	400	1000
0 °С	1,0000	0,0100	0,0057	0,0032	0,0017
99,85 °С	1,3656	0,0144	0,0076	0,0041	0,0021

Водород растворим во многих металлах (Ni, Pt, Pd и др.). Наибольшая растворимость наблюдается в палладии: 850 объемов на 1 объем палладия.

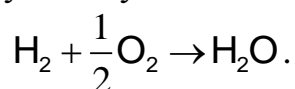
С растворимостью водорода в металлах связана его способность диффундировать через них. Такая диффузия сопровождается газовой коррозией, обусловленной разрушением углеродистого сплава металла (например, стали) вследствие декарбонизации.

При высоких температурах молекулярный водород диссоциирует на атомы. Степень диссоциации  $K_d$  при 1 атм составляет:

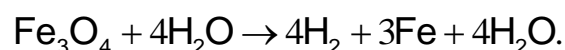
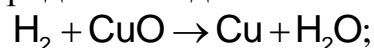
$K_d$	$2,56 \cdot 10^{-34}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,9469	0,9996
Температура, К	200	2000	5000	10000

Атомарный водород образуется также при получении его различными химическими реакциями: например, действием Zn на HCl. Однако существование водорода в атомарном состоянии длится лишь короткое время – атомы водорода рекомбинируют в молекулы  $H_2$  с выделением теплоты, численно равной теплоте диссоциации. Атомарный водород обладает повышенной химической активностью по сравнению с молекулярным.

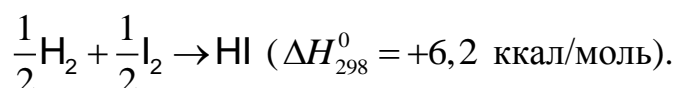
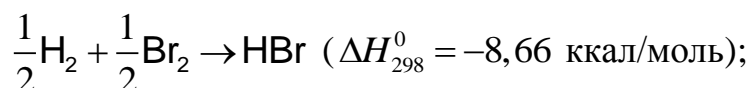
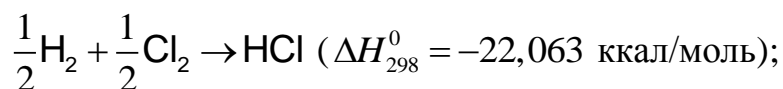
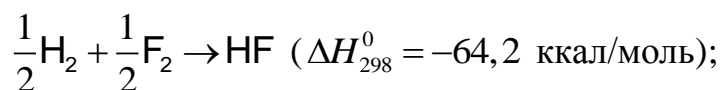
В химических соединениях водород всегда одновалентен, являясь в основном электроположительным элементом (лишь в гидридах металлов он электрвалентен). Водород хороший восстановитель. При обычных условиях молекулярный водород сравнительно малоактивен, непосредственно соединяется лишь с наиболее активными из неметаллов (с фтором, а на свету и с хлором). Однако при нагревании он вступает в реакции со многими элементами. С кислородом водород образует воду:



Теплота реакции при 1 атм и 25 °С  $\Delta H_{298}^0 = -68,3174$  ккал/моль (реакция экзотермична). При обычных температурах эта реакция протекает медленно, выше 550 °С – со взрывом. Водород отнимает кислород от оксидов металлов и используется для их восстановления:

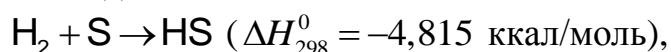


С галогенами водород образует галогеноводороды:

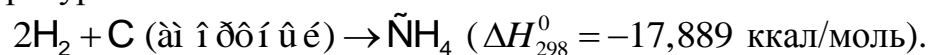


С фтором реакция идет со взрывом (даже в темноте и при  $-252^\circ\text{C}$ ), с хлором и бромом – лишь при освещении или нагревании, а с йодом – только при нагревании.

Синтез хлористого водорода из водорода и хлора имеет промышленное значение. Взаимодействие водорода с азотом с образованием аммиака протекает лишь на катализаторе, при повышенных температурах и давлениях. Реакция с серой протекает при нагревании до  $600^\circ\text{C}$ :



с селеном и теллуrom значительно труднее. С чистым углеродом водород может реагировать без катализатора только при высоких температурах:

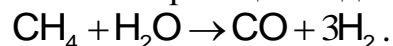


Практическое значение имеют реакции водорода с оксидом углерода, при которых образуются, в зависимости от температуры, давления и катализатора, различные соединения. Ненасыщенные углеводороды реагируют с водородом, образуя главным образом насыщенные соединения.

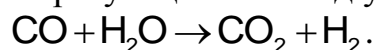
Роль водорода и его соединений в химии исключительно велика. Водород легко отдает свой единственный электрон и отрывается в виде протона от многих соединений, находящихся в растворе, обуславливая кислотные свойства этих соединений. Находясь в соединениях, водород склонен к образованию водородной связи со многими легкими электроотрицательными атомами (F, O, N, C и даже B, Cl, S, P) других соединений.

### **38.2. Получение водорода в промышленности и его очистка**

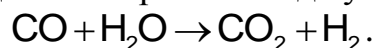
Важнейшим способом производства водорода из природного газа является взаимодействие  $\text{CH}_4$  с водяным паром (конверсия). Эта каталитическая реакция эндотермична:



Образующийся оксид углерода также подвергается конверсии:



Одним из самых распространенных способов является производство водорода из водяного и паровоздушного газов, получаемых газификацией твердого топлива. В основе процесса лежит реакция конверсии оксида углерода:



Важным способом производства водорода является его выделение из коксового газа, а также из газов каталитического риформинга нефти, путем удаления остальных компонентов газовой смеси, более легко сжижаемых, чем водород, при глубоком охлаждении газа.

Электролиз воды постоянным током используется для промышленного получения водорода. В качестве электролита используют раствор едкого натра (25 вес.%) или едкого кали (34 вес.%) с концентрациями на уровне максимальной электропроводности (растворы кислот для электролиза в промышленных условиях не используются во избежание коррозии стальной аппаратуры). Получаемый водород содержит 0,5...1 % примесей (кислород и следы азота). Наиболее распространенными лабораторными способами получения водорода является электролиз воды, осуществляемый в стеклянном лабораторном электролизере с использованием в качестве электролита раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также реакция между металлическим цинком и соляной кислотой, проводимая в аппарате Киппа.

Водород, получаемый электролизом воды, должен соответствовать требованиям ГОСТ 3022–70. Водород, поступающий на полимеризацию после дополнительной очистки, должен содержать:

водород, об.%, не менее	99,998
кислород, об.%, не более	0,001
вода, кг/м <sup>3</sup> , не более	0,01·10 <sup>-3</sup>
точка росы, К (°С)	213 (–60)
масло	отсутствует

Очистку водорода от примесей  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  проводят путем прохождения полученным газом нескольких ступеней абсорбции с целью поглощения примесей. Так, в результате щелочной очистки 8...10%-м водным раствором  $\text{NaOH}$  при атмосферном или повышенном давлении содержание  $\text{CO}_2$  доводится до 0,001...0,002 %. Далее с помощью твердых поглотителей или катализаторов удаляется вода и другие нежелательные примеси.

### **38.3. Аналитическое определение водорода**

Как правило, определение проводят с целью установления примесей  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , углеводородов. В конечном счете, после отделения ряда примесей поглотителями и сжигания оставшегося газа ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) по количеству образующихся  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и оставшихся  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  определяют состав исходного газа. Полностью автоматизированные приборы для количественного определения углерода и водорода проводят сожжением пробы в трубке из кварцевого стекла в присутствии окислителя, в инертном газе, чистом или с примесью кислорода. По величине навесок (около нескольких мг) автоматы находятся на уровне микрометодов. Автоматы предназначены для определения  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{N}$  из одной навески. Широко используются также весовые методы одновременного определения углерода, водорода и других элементов в одной навеске на основе пиролитического сожжения в пустой трубке и в трубке, содержащей окислители и катализаторы.

### **38.4. Меры безопасности при работе с водородом**

Водород – физиологически инертный газ. При больших концентрациях вызывает удушье из-за недостатка кислорода. Водород в смеси с кислородом и воздухом взрывоопасен. Пределы взрываемости водородо-кислородной смеси составляют (по объему) от 4 до 94 %  $\text{H}_2$ , а водородо-воздушной смеси от 4 до 74 %  $\text{H}_2$ . Все процессы, связанные с использованием водорода, а также сопровождающиеся его выделением, требуют большой осторожности и должны непременно сопровождаться контролем концентрации водорода, используя для этих целей один из типов газоанализаторов.

## **39. Азот**

---

---

### **39.1. Свойства азота**

Азот – бесцветный газ без запаха и вкуса. В химическом отношении довольно инертен, при обычных условиях не горит и не образует взрывоопасные смеси. Очень слабо растворим в воде и спирте. Молекулярный азот характеризуется следующими константами.

Температура плавления, К (°C)	69 (–209,86)
Температура кипения, К (°C)	77,2 (–195,8)
Плотность, кг/м <sup>3</sup> :	
газообразного	1,2506
сжиженного	808

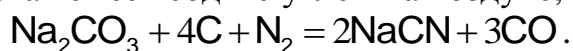
Температура критическая, °С	-147,0
Давление критическое, атм	33,5
Плотность критическая, кг/м <sup>3</sup>	311,0
Теплота плавления, кал/г (-210 °С)	6,09
Теплота испарения, кал/г (-195,55 °С)	47,6
Растворимость азота в воде, см <sup>3</sup> на 100 мл Н <sub>2</sub> О:	
при 0 °С	2,33
при 40 °С	1,42
при 60 °С	1,32

Теплоемкость, кал/(моль·К)

$$C_p = 6,524 + 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,001 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad \frac{C_p}{C_0} = 1,41.$$

Растворимость азота в этаноле и метаноле при 0 °С примерно такая же, как и в воде. В некоторых углеводородах (н-гексан, н-гептан и т. д.) азот растворяется лучше, чем в воде.

Большая прочность молекулярного азота является причиной сравнительно малой его активности, т. к. энергии активации реакций с его участием довольно велики. Лишь с некоторыми активными металлами (например, калием, литием) азот реагирует при невысоких температурах (если поверхность этих металлов достаточно чиста и активна). С кислородом азот заметно взаимодействует только около 4000 °С с образованием оксида NO, который при охлаждении легко окисляется далее до диоксида NO<sub>2</sub>. Известны также закись азота N<sub>2</sub>O, азотистый ангидрид N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и азотный ангидрид N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. С водородом азот реагирует лишь при высокой температуре (не ниже 400 °С) и давлении 200...350 атм в присутствии катализатора (железный катализатор активированный оксидами калия, алюминия и др.) с образованием аммиака. В свободном виде в промышленности получены аммиак и гидразин (H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>). С галогенами азот непосредственно не взаимодействует, однако при действии галогенов на аммиак можно получить N $\tilde{A}$ <sub>3</sub>, где  $\tilde{A}$ =F, Cl, I. Малая энергия связи N- $\tilde{A}$  обуславливает термодинамическую неустойчивость соединений N- $\tilde{A}$ <sub>3</sub>, что объясняет их взрывчатость. При действии азота на раскаленный угольный кокс образуется циан N≡C-C≡N, (CN)<sub>2</sub>. С карбидом кальция при высокой температуре азот образует цианамид кальция Ca=N-C≡N, CaCN<sub>2</sub>. Нагревая смесь соды с углем на воздухе, получают цианистый натрий:



При 1500 °С азот взаимодействует с ацетиленом, образуя цианистый водород HCN. Азот входит в состав многочисленных органических соединений (амины, аминокислоты, нитросоединения и др.).

### 39.2. Источники азота и области применения

Азот – главная составляющая часть воздуха (75,6 % по весу или 78,09 % по объему). В связанном состоянии азот встречается в воздухе, водах рек, морей и океанов, в атмосферных осадках. В земной коре азот образует три основных типа минералов, содержащих ионы  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ . Промышленный интерес представляют натриевая селитра  $\text{NaNO}_3$  и калиевая селитра  $\text{KNO}_3$ .

В промышленности азот извлекают из воздуха. В установках для получения 99,95%-го азота для обеспечения необходимого холода, помимо аммиачного охлаждения (–50 °С), около 20 % воздуха приходится сжимать до 100...200 атм. При низкотемпературном разделении воздуха одновременно получают кислород и азот, а также в небольших количествах криптон и ксенон.

Азот в лаборатории может быть получен несколькими способами:

- разложением  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  при нагревании:  $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , практически используют смесь  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2$ ;
- разложением бихромата аммония:  
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Наиболее чистый азот получают осторожным разложением  $\text{NaN}_3$ . Очистка азота от примесей зависит от области назначения азота и требований к его чистоте.

Основная область применения азота – синтез аммиака. Свободный азот используют во многих отраслях промышленности: как инертную среду некоторых химических реакций для заполнения пространства в ртутных термометрах, для измерения высоких температур, при перекачке горючих жидкостей. Жидкий азот применяют для различного рода работ, связанных с низкой температурой (криостаты, вакуумные установки и др.). Широко применяются многие соединения азота.

В производстве полимеров используются два сорта азота. *Азот второго сорта* используют для продувки реакторов и аппаратов узла полимеризации и узла выделения полимеров из суспензии перед пуском и ремонтом, а также при сушке полимеров в качестве осушающего агента, в качестве пневмотранспорта. Он должен содержать:

азот, об.%, не менее 99,8



кислород, об.%, не более	0,05
влага, кг/м <sup>3</sup> , не более	0,05·10 <sup>-3</sup>
точка росы, К (°С)	228 (-45)
масло	отсутствует

*Азот первого сорта* используют в качестве азотного дыхания в аппаратах приготовления, хранения и транспортировки компонентов катализатора – например,  $TiCl_3$  и  $(C_2H_5)_2AlCl$  и катализаторного комплекса. Он должен содержать:

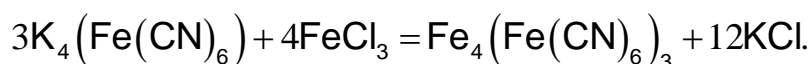
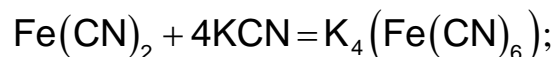
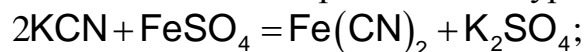
азот, об.%, не менее	99,9
кислород, об.%, не более	0,001
влага, кг/м <sup>3</sup> , не более	0,01·10 <sup>-3</sup>
точка росы, К (°С)	213 (-60)
масло	отсутствует

Азот второго сорта подвергают дополнительной осушке и очистке от кислорода, после чего он удовлетворяет требованиям, предъявленным к азоту первого сорта.

### 39.3. Определение азота

В неорганических соединениях качественное определение азота проводят нагреванием азотсодержащего вещества с металлическим калием или натрием с образованием цианида, обнаруживаемого по образованию берлинской лазури (проба Лассеня).

В сухой пробирке сплавляют на голом огне равные количества азотсодержащего вещества и металлического калия (не более 0,5 г) до получения однородной массы. Горячую пробирку осторожно опускают в стакан с водой под тягой (т. к. возможен взрыв при взаимодействии остатков металла с водой!). Пробирка при этом растрескивается и почти вся масса растворяется в воде. Образовавшийся водный раствор смешивают с несколькими каплями растворов  $Fe_2SO_4$  и  $FeCl_3$ , смесь сильно взбалтывают и прибавляют 10%-ю соляную кислоту до слабокислой реакции на лакмус. При наличии KCN в растворе (и, следовательно, азота в пробе), сначала он окрашивается в синий цвет, а затем выпадает осадок берлинской лазури. Реакция протекает по схеме:



Для открытия азота в большинстве органических соединений используют метод Дюма или Кьельдаля. Метод Дюма основан на

измерении объема азота, выделившегося в результате сжигания анализируемого вещества в атмосфере  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{CuO}$  и металлической меди. Анализ разработан в макро-, полумикро-, микро- и ультрамикровариантах. Метод Кьельдаля сводится к разложению анализируемой пробы и связыванию всего азота в виде сульфата аммония кипячением с серной кислотой (часто в присутствии катализатора). Полученный раствор кипятят с едким натром и поглощают выделившийся аммиак титрованным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , избыток которой оттитровывают едкой щелочью.

Существуют и другие методы количественного определения азота.

#### **39.4. Меры безопасности при работе с азотом**

Азот является физиологически инертным газом. При очень больших концентрациях вызывает удушье из-за недостатка кислорода. Наркотическое действие проявляет только при повышенном давлении.

### **40. Анализ газов**

---

---

Анализ газов позволяет судить о пригодности их в качестве сырья, контролировать производственный процесс. Так, зная состав отходящих газов синтеза, можно судить о ходе технологического процесса.

Анализ газовых смесей может быть осуществлен как физическими, так и химическими методами. *Физические методы* основаны на физических свойствах газов (плотность, теплопроводность, светопреломляющая способность, теплотворная способность и т. д.), а *химические* – на избирательном поглощении отдельных компонентов газовой смеси различными растворами. При этом измеряется уменьшение объема газа после поглощения каждого компонента. Альтернативно можно исследовать методами количественного анализа раствор, в котором абсорбирован газ.

Необходимость анализа сложных газовых смесей привела к внедрению в промышленность *газовой хроматографии*. Современные приборы позволяют проводить анализ близких по своим химическим свойствам газовых смесей и вести непрерывный контроль за технологическим процессом.

Выпускаются хроматографы лабораторного и заводского типа.

### 40.1. Способы отбора проб газов

Отбор газа из газопровода производят в сборную трубку или в емкость. Иногда трубку соединяют непосредственно с газоанализатором, в котором газовая смесь подвергается анализу. При сравнительно низких температурах можно использовать для сбора газов стеклянные трубки, при высоких – фарфоровые или даже кварцевые. Горячие газовые смеси можно также собирать через металлические

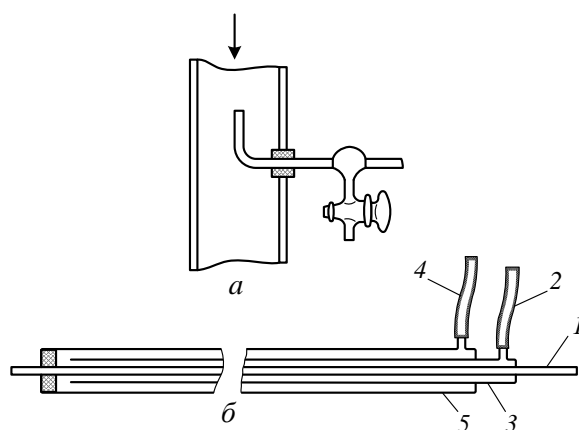


Рис. 30. Трубки для отбора проб газа:

*a* – схема включения трубки в газопровод; *б* – схема трубки с охлаждением; 1 – трубка, подводящая газ; 2 – трубка для входа воды; 3, 5 – охлаждающие трубки; 4 – трубка для выхода воды

(железные или медные) трубки, которые во время отбора пробы охлаждают холодной водой (рис. 30). Пользоваться резиновыми трубками (шлангами) не рекомендуется, поскольку они могут адсорбировать некоторые компоненты газовых смесей.

Для очистки газа от пыли его пропускают через фильтры из стеклянной или хлопчатобумажной ваты.

Отбор пробы газовой смеси, находящейся под давлением меньше атмосферного, производят при помощи аспираторов. Простейший аспиратор состоит из двух сообщающихся сосудов равной величины (рис. 31).

При отборе газов емкости располагают на разном уровне. Первая емкость служит приемником испытуемого газа, вторая – для разрежения первой емкости. Газ в этих условиях собирается в первой емкости.

Перед отбором пробы аспиратор соединяют со сборной трубкой. Посредством трехходового крана 4 емкость можно соединять либо газопроводом, либо с атмосферой.

В начале отбора пробы первая емкость заполняется доверху раствором хлорида натрия (наличие в воде соли уменьшает растворимость газов). При открытии зажима 5, находящегося между

емкостями, жидкость выливается из первой емкости во вторую, а газовая смесь засасывается в трубку. Частично газ может попасть и в емкость.

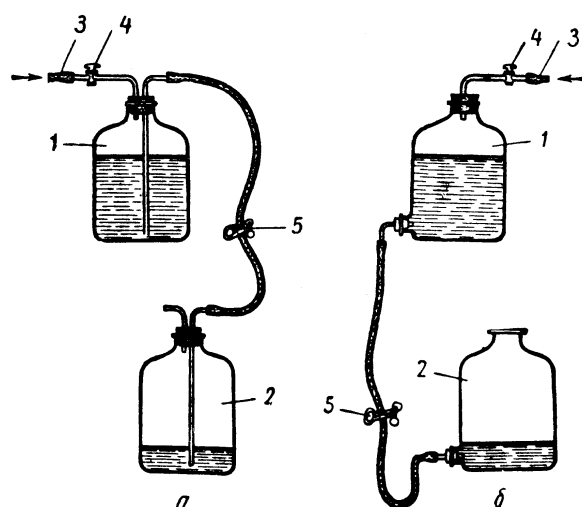


Рис. 31. Аспиратор:

*а* – из емкостей без тубусов; *б* – из емкостей с тубусом; 1 – бутылка для отбора пробы; 2 – бутылка для вытесняемого раствора; 3 – трубка для соединения с газопроводом; 4 – трехходовый кран; 5 – зажим

Первую порцию газа, находящегося в сборной трубке 3, поворотом крана 4 и поднятием емкости 2 выпускают в атмосферу. Этим приемом промывают трубку и частично емкость 1 от следов примесей. Отбираемая проба газа должна соответствовать действительному составу анализируемой газовой смеси.

Новым поворотом крана 4 соединяют трубку с емкостью 1 и отбирают новую порцию газа в аспиратор. Объем пробы измеряют количеством заполнившей емкость 2 воды. Скорость отбора пробы регулируют количеством жидкости, вытекающей за определенный промежуток времени. Заполнив емкость газом, перекрывают трехходовый кран 4 и отсоединяют аспиратор от газосборной трубки, переносят его в лабораторию и производят анализ.

Для подачи газа из аспиратора в газоанализатор, последний соединяют с емкостью 1, заполненной газом. Подняв емкость 2 и открыв краны 4 и 5, жидкостью передавливают необходимую порцию газа в прибор. Предварительно трубку, соединяющую аспиратор с прибором, гребенку газоанализатора и ее газовую бюретку промывают испытуемым газом. Только после этого измеряют объем газа для анализа.

Современные аспираторы позволяют проводить отбор проб одновременно по 4 каналам, прокачивая воздух через химические поглотители, сорбционные индикаторные трубки или аэрозольные фильтры АФА (рис. 32).



Рис. 32. Устройство отбора проб воздуха (пробоотборник) УОПВ-4

В каждом канале объём пробы измеряется газовым счётчиком, а скорость отбора устанавливается по ротаметру. Каналы работают независимо друг от друга (в части установления скорости и измерения объёма прокачанного воздуха).

Отбор газовой пробы можно также проводить с помощью стеклянного или металлического газометра (рис. 33).

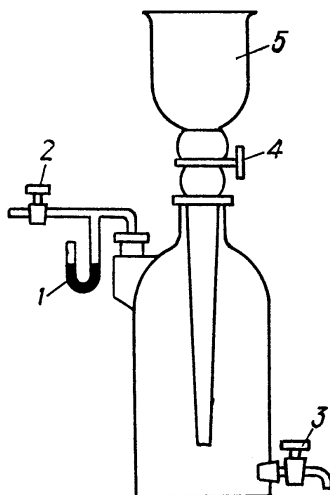


Рис. 33. Стеклянный газометр:  
1 – манометр; 2, 3, 4 – краны; 5 – напорная воронка

Небольшие количества газа отбирают с помощью пипеток Зегера (рис. 34). Пипетка представляет собой трубку, имеющую краны на

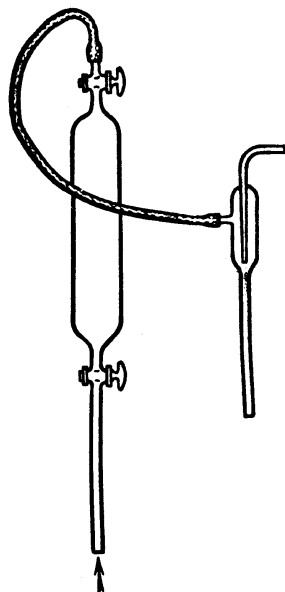


Рис. 34. Пипетка и прибор для засасывания газа

обоих концах. Емкость пипеток может быть различной – 50, 100, 250 и 500 мл.

Присоединив один кран пипетки к водоструйному насосу и открыв другой, пропускают в течение некоторого времени испытуемый газ, затем закрывают оба крана. Затем пипетку с пробой газа присоединяют к газоанализатору.

Для последовательного отбора ряда газовых проб несколько пипеток объединяют в батарею (рис. 35).

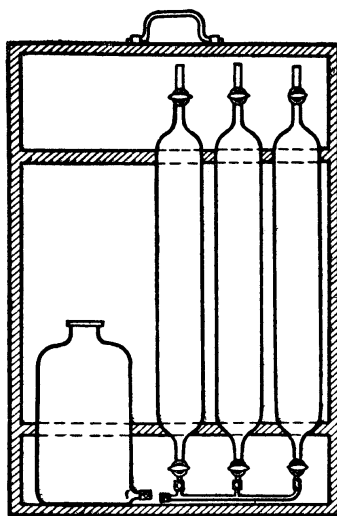


Рис. 35. Переносная батарея для последовательного отбора ряда газовых проб

Отобрать пробу газа в пипетку можно также с помощью сосуда, заполненного водой (рис. 36).

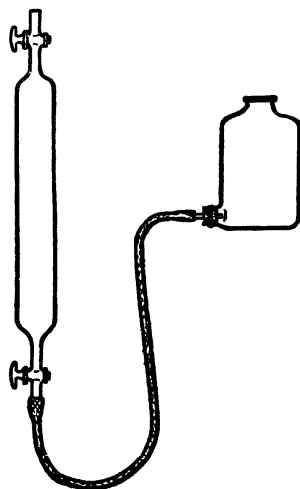


Рис. 36. Пипетка для отбора пробы газа

Соединив один из концов пипетки шлангом с этим сосудом и открыв оба крана, заполняют пипетку водой. Затем, присоединив другой конец пипетки к газоподводящей трубке, опускают сосуд и тем самым заставляют воду снова выливаться в него, засасывая испытуемую смесь в пипетку.

## **40.2. Химические методы анализа газов**

Химическому анализу подвергают такие газовые смеси, которые можно разделить путем поглощения отдельных компонентов специфическими поглотителями. К часто анализируемым газам относятся диоксид углерода, олефины, кислород, оксид углерода.

Водород и предельные углеводороды определяют сжиганием в атмосфере кислорода или над  $\text{CuO}$ .

Азот определяют косвенным методом – по разности объемов взятого на анализ и поглощенного газа.

Аммиак, диоксид серы, сероводород, ацетилен, нитрозные и другие газы, которые могут входить в состав газовых смесей, определяют отдельно (после соответствующей обработки анализируемой газовой смеси).

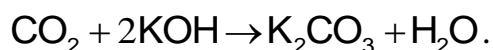
### **40.2.1. Метод абсорбционного поглощения**

Метод поглощения состоит в том, что смесь газов в определенной последовательности приходит в соприкосновение с химическим реактивом (в виде раствора), который селективно взаимодействует с какой-либо частью газовой смеси, поглощая ее. Объем смеси газов тем

самым уменьшается на величину, соответствующую содержанию данного компонента. Зная первоначально взятый объем смеси и объем после поглощения, легко рассчитать содержание определяемого газа. Результат анализа принято выражать в объемных процентах.

### Определение содержания диоксида углерода

Диоксид углерода легко поглощается крепким раствором едкого кали:



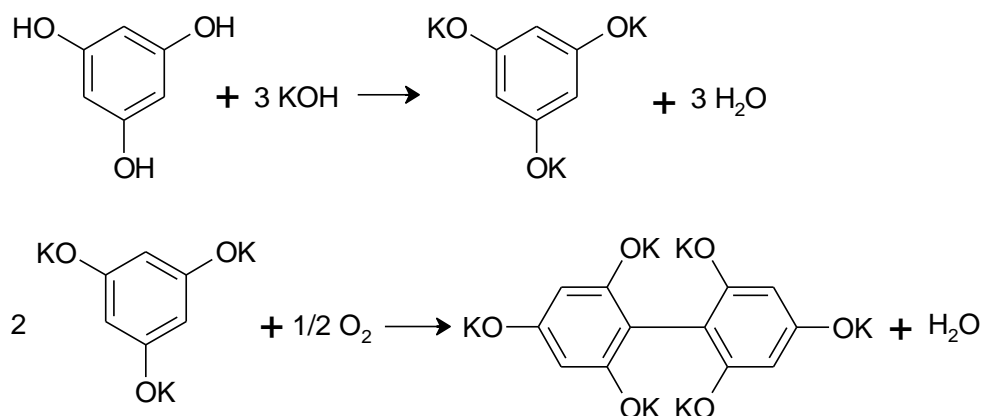
Если в газовой смеси содержится диоксид серы и сероводород, то они также будут поглощаться раствором KOH.

Поглотителем служит водный раствор KOH (1 : 2). Раствор едкого натра не применяют, т. к. в крепких растворах NaOH образующийся карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  трудно растворим.

Когда в газовой смеси содержится меньше 1 %  $\text{CO}_2$ , его определяют другим способом. Газ пропускают через титрованный раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и по количеству образовавшегося карбоната бария рассчитывают содержание  $\text{CO}_2$  в смеси.

### Определение кислорода

Кислород обычно поглощают щелочным раствором пирогаллола (1,2,3-тригидроксibenзола):



Продуктом поглощения является гексаоксидифенолят калия. Реакция идет при температуре не ниже +15 °С. При более низкой температуре поглощение кислорода протекает крайне медленно.

Кислород взаимодействует также с дитионитом натрия:



Щелочной раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  менее активен, чем раствор пирогаллола, но с ним можно работать при температуре ниже +15 °С. Результаты анализа получаются более точные, чем при работе с



раствором пирогаллола. Надо иметь в виду, что оба щелочных раствора поглощают, кроме кислорода, также диоксид углерода и ряд других газов, взаимодействующих со щелочью.

*Приготовление растворов поглотителей.* Смешивают 1 объем 22%-го водного раствора пирогаллола с 5–6 объемами раствора едкого кали (3 : 2). Чтобы избежать окисления пирогаллола, который очень чувствителен к кислороду, раствор рекомендуется залить тонким слоем вазелинового масла.

Другой поглотитель готовят растворением 60 г дитионата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в 210 мл воды. К приготовленному раствору прибавляют 30 г едкого кали.

### **Определение оксида углерода**

Оксид углерода поглощают аммиачным раствором однохлористой меди  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Поглощение происходит почти полностью, но часто бывший в употреблении раствор однохлористой меди легко вновь отдает часть оксида углерода. Поэтому целесообразно основную часть оксида углерода поглощать употребившимся уже в работе аммиачным раствором однохлористой меди, а оставшуюся часть – свежим раствором.

При поглощении образуется комплексное соединение медной соли с оксидом углерода:



Комплексное соединение непрочное и при повышении температуры разлагается, выделяя оксид углерода из раствора.

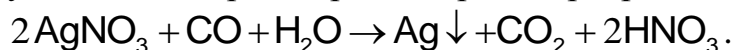
Упругостью паров аммиачного раствора однохлористой меди можно пренебречь в виду ее незначительности. При точных определениях содержания  $\text{CO}$  газ, находящийся в соприкосновении с реактивом, освобождают от паров аммиака, промывая его разбавленным раствором серной кислоты. Затем измеряют оставшийся в газоанализаторе объем газа.

Аммиачный раствор однохлористой меди способен также поглощать  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , тяжелые углеводороды (в особенности ацетилен, этилен и частично метан).

Для определения малых количеств  $\text{CO}$  в смеси газов существует целый ряд методов.

По одному из них, когда содержание  $\text{CO}$  не превышает сотых и тысячных долей процента, используют реакцию восстановления серебра из азотнокислой соли. Содержание  $\text{CO}$  определяют по времени

выпадения металлической черни (табл. 49) с момента соприкосновения испытуемого газа с раствором нитрата серебра:



Примеси в виде ацетилена, сернистых соединений и органических жидкостей мешают проведению реакции, поэтому их предварительно удаляют из анализируемого газа.

Таблица 49

Время выпадения металлического серебра  
в зависимости от концентрации оксида углерода

Концентрация, %	1,0	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,08	0,07	0,05	0,04
Время от начала взбалтывания до помутнения, с	30	60	70	70	80	90	100	120	150	155

Для определения оксида углерода готовят три раствора:

- 0,1 н раствор нитрата серебра;
- 10%-й раствор аммиака;
- 8%-й раствор едкого натра.

Чтобы получить реактив, перед проведением реакции смешивают 100 мл 0,1 н раствора  $\text{AgNO}_3$  с 36 мл 10%-го раствора аммиака и 200 мл 8%-го раствора едкого натра, доводя объем жидкости водой до 1 л.

### **Определение тяжелых углеводородов**

Тяжелыми углеводородами в газовом анализе принято называть газы ряда олефинов (этилен, пропилен, бутилены), ацетилен и пары углеводородов бензольного ряда (бензол, толуол).

В качестве поглотителей для тяжелых углеводородов применяют дымящую серную кислоту (олеум с содержанием от 20 до 25 % свободного серного ангидрида), бромную воду, бихромат калия с серной кислотой.

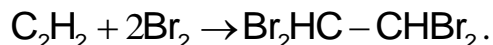
При поглощении тяжелых углеводородов дымящей серной кислотой образуются соответствующие сульфокислоты. Так, этилен переводится в этионовую кислоту  $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{S}_2\text{O}_7$ , ацетилен – в ацетилсульфоновую  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_4$ , бензол – в бензолсульфокислоту  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  и т. д. При применении дымящей серной кислоты точность результатов снижается под влиянием физического растворения газов в кислоте.

Тяжелые углеводороды могут быть определены также поглощением их раствором брома в воде. После этого остаток газа промывают раствором едкого кали для удаления следов брома, а затем

замеряют его объем. Отношение газов к бромю не одинаково. Бромная вода поглощает этилен быстро и полностью, образуя дибромэтан:



Ацетилен взаимодействует с бромом медленней (в особенности при низких температурах):



Бензол и толуол бродируются также сравнительно медленно.

Продукты бродирования – жидкости. Поэтому при соприкосновении с бромной водой газовой смеси, содержащей тяжелые углеводороды, происходит уменьшение их объема за счет растворения продуктов бродирования в поглотительном растворе.

Раствор брома готовят следующим образом: 100 мл 20%-го бромида калия насыщают 1...2 мл брома. Раствор хранят в темной склянке. На дне склянки всегда должно быть некоторое количество брома.

Насыщенный на холоду раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте поглощает тяжелые углеводороды при стоянии газа над поглотительным раствором в течение 10 мин.

#### 40.2.2. Метод сжигания

Этим методом пользуются для определения водорода и предельных углеводородов, для поглощения которых отсутствуют специальные поглотительные растворы.

Содержание этих компонентов в газовой смеси определяют фракционным сжиганием над окисью меди. При этом водород сгорает при температуре 275 °С, а углеводороды – при температуре красного каления – 700...800 °С.

После сжигания замеряется изменение объема газовой смеси и объем поглощенной углекислоты.

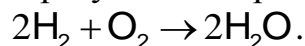
Для расчета содержания отдельных компонентов анализируемой смеси газов необходимо знать общий объем газа, взятого на анализ ( $v_1$ ), объем кислорода, необходимый для сжигания этого количества смеси газов ( $v_2$ ), объем газа после поглощения образовавшейся углекислоты ( $v_3$ ) и общее сокращение объема газа после сжигания ( $v_4$ ). Между этими величинами существует постоянное соотношение:

$$v_4 = v_1 + v_2 - v_3.$$

Если сжигание газа проводилось над оксидом меди, то в приведенной выше формуле величина  $v_2$  отсутствует.

### **Определение содержания водорода**

В результате горения водорода образуется вода:

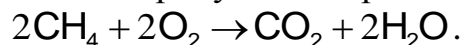


Объем газа измеряют до сжигания и после него. Образующийся при реакции водяной пар конденсируется. На долю водорода приходится  $2/3$  того объема, на который уменьшился газ при сжигании:

$$x_1 = \frac{2v_4}{3v_1} \cdot 100\%.$$

### **Определение содержания метана**

Метан обычно определяют сжиганием с последующим поглощением продуктов сгорания раствором щелочи:

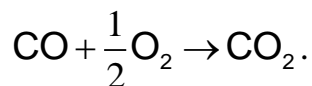


Процентное содержание метана может быть вычислено по объему образовавшегося диоксида углерода, который равен объему метана, или по  $1/3$  общего уменьшения объема:

$$x_2 = \frac{v_3}{v_1} \cdot 100\% = \frac{v_4}{3} \cdot 100\%.$$

### **Определение содержания оксида углерода**

Оксид углерода может быть определен не только путем поглощения, но и путем сжигания:



Из этого следует, что разность объемов газов до и после горения составляет половину объема оксида углерода, содержащегося в газовой смеси. Объем образовавшейся углекислоты равен объему оксида углерода, входившего в состав газовой смеси, и его можно определить поглощением углекислоты раствором едкого кали:

$$x_3 = \frac{v_3}{v_1} \cdot 100\%.$$

## **40.3. Газоанализаторы**

Состав газовой смеси ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) определяют методом абсорбционного поглощения отдельных компонентов в определенной последовательности. Измеряя уменьшение объема газовой смеси, рассчитывают содержание каждого компонента.

Водород и метан определяют путем измерения изменившегося объема смеси газов после их сжигания и поглощения образовавшейся углекислоты.

В зависимости от назначения выпускаются газоанализаторы марок ГХП-2, ГХП-3М, ВТИ-2 и т. д.

Прибор ГХП-2 предназначен для определения только двух компонентов:  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  или  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , а ГХП-3 – для определения трех компонентов:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2$  и  $\text{CO}$ . Содержание водорода в промышленном кислороде определяют в газоанализаторе с одним поглотителем и грушей для сжигания водорода.

Для анализа природных и промышленных газов используют прибор ВТИ-2. Этим прибором определяют содержание кислотных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.), непредельных углеводородов ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ), кислорода и оксида углерода. Этим же прибором путем фракционного сжигания над оксидом меди определяют содержание водорода и предельных углеводородов ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ). При этом возможно раздельное определение метана и его гомологов, принимаемых за этан.

#### 40.3.1. Газоанализатор ГХП-2

Прибор (рис. 37) состоит из газовой бюретки 2 емкостью 100 мл, помещенной в водяную рубашку 3. Бюретка соединена с уравнительным сосудом 4, заполненным запорной жидкостью. В состав

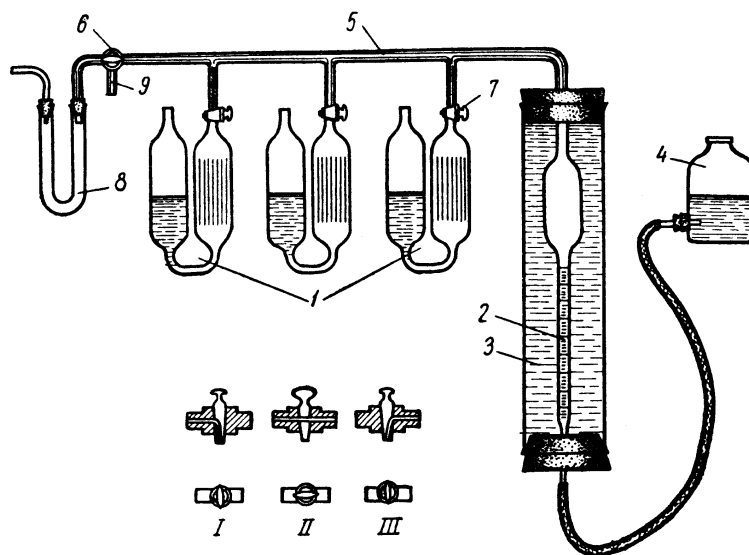


Рис. 37. Схема газоанализатора ГХП-2:

- 1 – поглотительные сосуды; 2 – бюретка; 3 – водяная рубашка;  
 4 – уравнительная склянка; 5 – гребенка; 6 – трехходовый кран (I, II, III –  
 положения крана); 7 – отросток с краном; 8 – U-образная трубка;  
 9 – отводная трубка

также входит газовая гребенка 5, соединенная с одной стороны с газовой бюреткой 2, а с другой – с поглотительными сосудами 1 (через отростки с кранами 7). Каждый поглотительный сосуд состоит из двух баллонов, соединенных U-образной трубкой. В верхней части одного из баллонов имеется трубка для присоединения к гребенке. На трубке стоит метка. Раствор, налитый в поглотительный сосуд, нужно поднимать до этой метки. В баллон, соединенный с гребенкой, вставлен пучек стеклянных трубок для увеличения поверхности соприкосновения анализируемой газовой смеси с поглотителем.

С помощью уравнительного сосуда 4 можно газовую смесь переводить из одного поглотительного сосуда в другой, а также в бюретку. С его помощью приводят измеряемый объем газа к атмосферному давлению. Для этого жидкость в газовой бюретке 2 и уравнительном сосуде 4 устанавливают на одинаковом уровне.

Газовую бюретку соединяют с атмосферой через отросток трехходового крана 6, а также с U-образной трубкой 8, через которую отбирают газ на анализ. Трубка 8 заполнена ватой для задержания частиц пыли, находящихся в газе.

### **Подготовка прибора к работе**

Поглотительные сосуды заполняют растворами: первый (от бюретки) – раствором щелочи, второй – щелочным раствором пирогаллола и третий – аммиачным раствором однохлористой меди. В уравнительный сосуд наливают подкрашенную метиловым оранжевым запорную жидкость и заполняют водой рубашку газовой бюретки.

Проверяют краны и их смазку. Если краны смазаны плохо, их протирают фильтровальной бумагой, промывают спиртом и покрывают тонким слоем смазки, специально приготовленной для газовых кранов. При этом надо следить, чтобы смазка не попала в капилляры.

Уровни растворов в поглотительных сосудах поднимают до метки и закрывают краны. При герметичности кранов уровень жидкости в трубках сосудов не должен опускаться. Около метки уровень жидкости всегда следует поднимать медленно, так чтобы она не попала в капилляр и не испортила смазку кранов.

Когда все поглотительные сосуды заполнены растворами и жидкость в газовой бюретке поднята (при открытом кране 9, положение III) до метки, нанесенной на ее верхней части, кран 9 закрывают (положение II) и наблюдают за уровнем жидкости в бюретке.

Уравнительный сосуд 4 ставят на стол или основание прибора. Если уровень в бюретке, немного опустившись, остается постоянным, прибор герметичен. Если же уровень жидкости будет все время

понижаться, необходимо проверить исправность кранов, смазку или места соединения отдельных частей прибора друг с другом. При необходимости заменяют соединительные резиновые трубки. Перед отбором пробы исследуемого газа прибор освобождают от воздуха, находящегося в соединительных трубках и гребенке. Для того отводную трубку гребенки – отросток трехходового крана – соединяют с водоструйным насосом и некоторое время отсасывают находящийся в системе прибора воздух. Поставив затем трехходовый кран в положение II, заполняют соединительные трубки, гребенку и частично бюретку исследуемым газом. Промыв несколько раз всю систему газом, отбирают его пробу для анализа.

### **Порядок выполнения анализа газовой смеси**

Рассмотрим анализ газовой смеси, содержащей кислород, диоксид углерода и азот.

Поднятием уравнительного сосуда и открытием трехходового крана переводят взятый объем газа в первый поглотительный сосуд, содержащий щелочь. Предварительно с баллона третьего поглотительного сосуда, содержащего аммиачный раствор однохлористой меди, снимают колпачок. Несколькими перекачиваниями газа из сосуда в бюретку и обратно ускоряют поглощение  $\text{CO}_2$  раствором едкого кали. Затем жидкость в поглотительном сосуде снова поднимают до уровня метки, а газ переводят в газовую бюретку, приводят его к атмосферному давлению с помощью уравнительного сосуда и замеряют оставшийся объем. Поглощение газа щелочью продолжают до тех пор, пока его объем в бюретке не станет постоянным. Количество поглощенной углекислоты равно разности объемов взятой пробы и газа после поглощения. В том же порядке во втором сосуде поглощают кислород и в третьем – оксид углерода. Содержание азота определяют по разности взятого объема газа и суммы объемов поглощенных газов (диоксида углерода, кислорода и оксида углерода).

### **40.3.2. Газоанализатор ВТИ-2**

Схема газоанализатора ВТИ-2 приведена на рис. 38.

Измерительная бюретка 2 состоит из двух стеклянных вертикальных трубок, спаянных вверху в один общий капилляр с нулевой отметкой (в виде штриха) в месте спая.

Правая трубка представляет собой микробюретку емкостью 21...22 мл, градуированную с точностью до 0,05 мл. Левая трубка имеет четыре расширения (в виде шаров) емкостью каждое по 20 мл. Общий

объем трубки равен 80 мл. На трубке в пережимах нанесены деления, позволяющие отсчитывать объемы в 20, 40, 60 и 80 мл с точностью до 0,05 мл. Когда измеряют объем газа, оставшегося после поглощения, вначале заполняют левую часть измерительной бюретки, а затем правую, объем которой не более 20 мл. Внизу обе части бюретки соединены с помощью тройника 4 с резиновой трубкой склянки 5. Тройник имеет два прямых крана, позволяющих запирают газ в каждой части бюретки.

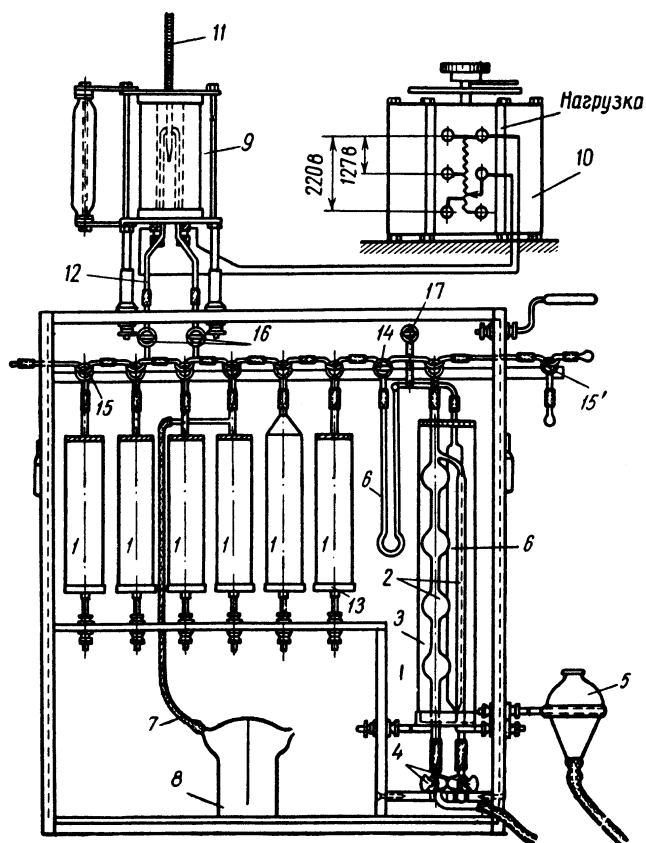


Рис. 37. Схема газоанализатора ВТИ-2:

- 1 – поглотительные сосуды; 2 – бюретка для измерения объема газа;
- 3 – цилиндр стеклянный для выравнивания и стабилизации температуры бюретки и компенсационной трубки; 4 – вилка-тройник к бюретке, с двумя прямыми кранами; 5 – уравнивательная склянка; 6 – компенсационное устройство с манометром; 7 – изолирующая гребенка; 8 – склянка, служащая гидравлическим затвором; 9 – электрическая печь;
- 10 – автотрансформатор для регулирования электрической печи;
- 11 – термометр; 12 – трубка для сжигания компонентов газа;
- 13 – металлическая подставка для установки поглотительного сосуда;
- 14 – кран трехходовый; 15, 15' – краны серповидные; 16 – краны прямые одноходовые; 17 – кран компенсационной трубки



Пять из шести поглотительных сосудов *1* заполнены толстостенными трубками. К прибору прилагаются еще два поглотительных сосуда с барботерами, которыми пользуются во время анализа СО с аммиачным раствором однохлористой меди. Емкость каждого поглотительного сосуда около 140 мл.

Соединительная трубка *12* сделана из кварцевого стекла или термо- и кислотостойкой стали. Она имеет U-образную форму, которая обеспечивает надвигание на нее электропечи без отключения прибора. Печь обеспечивает максимальный нагрев до температуры 950 °С. Возможна регулировка нагрева в интервалах 260...270 °С и 850...950 °С. Этот температурный режим обеспечивает фракционное сжигание водорода и углеводородов.

Питание электропечи осуществляется от сети переменного тока через автотрансформатор *10*, регулирующий напряжение поступающего из сети тока. Для работы можно использовать сети с напряжением 127 В или 220 В.

Компенсатор давления *6* служит для приведения давления измеряемого газа к атмосферному и имеет вид U-образной трубки, соединенной с правой измерительной бюреткой.

Газоанализатор снабжен прямыми кранами *4* и *16*, серповидными *15* и *15'* и трехходовым краном *14*.

### **Техника работы**

После сборки аппарата приступают к работе. В первый из поглотительных сосудов, считая от газовой бюретки *2*, вливают раствор едкого кали, во второй – раствор брома (наливают под тягой, закрыв отверстие предохранительной трубки с шарообразным расширением), в третий – раствор пирогаллола, в четвертый – суспензию закиси меди в серной кислоте. При работе с закисью меди пятый сосуд заполняют раствором едкого кали, а шестой – насыщенным раствором хлорида натрия.

Если в качестве поглотителя используют аммиачный раствор однохлористой меди, то этим раствором заполняют имеющиеся в запасе поглотительные сосуды с барботерами, установленные на места четвертого и пятого штатных сосудов. Шестой сосуд заполняют раствором едкого кали.

После заполнения баллонов каждого сосуда жидкость переводят в поглотительные камеры сосудов и поднимают с помощью уравнительного сосуда *5* до метки, обозначенной на капилляре.

Трубку для сжигания 12 заполняют гранулированным оксидом меди и снова присоединяют к прибору при помощи толстостенной резиновой трубки.

Тщательно смазывают все краны аппарата и проверяют герметичность прибора. Для этого измерительную бюретку 2 заполняют дистиллированной водой и поднимают при открытом серповидном кране 15' в обеих трубках бюретки до верхней отметки, затем поворотом крана 15' изолируют бюретку от воздуха и соединяют ее с газовой гребенкой (левой ее частью).

Открыв кран 4, опускают сосуд 5 ниже основания прибора и наблюдают, как изменяется уровень жидкости в бюретке. Если он, опустившись на незначительную величину, в дальнейшем остается неизменным, считается, что прибор герметичен. Если же, наоборот, уровень жидкости все время понижается, возникает необходимость дальнейшей проверки гребенки. Проверяют также герметичность прибора с включенной в систему трубкой для сжигания 12.

После проверки на герметичность воду из бюретки сливают, гребенку промывают спиртом и просушивают струей воздуха, затем заполняют запорной жидкостью.

При поглощении СО аммиачным раствором однохлористой меди пользуются 10%-м раствором серной кислоты в качестве запорной жидкости в гидравлическом запоре 8. Если поглотительный сосуд заполнен суспензией закиси меди, в качестве запорной жидкости используют 22%-й раствор хлорида натрия или насыщенный раствор хлорида магния. Запорную жидкость подкрашивают метиловым оранжевым.

Устанавливают компенсатор 6 и прибор выдерживают в помещении, где будет проводиться анализ, в течение 2 ч при открытых на атмосферу кранах 14 и 17, соединенных с компенсатором 6. Это необходимо для выравнивания температуры внутри прибора с температурой в комнате. Затем оба крана закрывают, причем мениски жидкости должны находиться на одинаковом уровне. Во время анализа кран 17 остается все время закрытым. Время от времени производят новую установку компенсатора.

Чтобы результаты анализа были правильными, газовую гребенку и трубку для сжигания (до и после работы) промывают азотом. Затем, когда жидкость в манометре 6 будет находиться на одинаковом уровне с газовой бюреткой 2 (значит, в приборе установилось одинаковое давление во всех его частях), перекрывают кран 4, потом 14, а также краны 16, соединяющие гребенку с трубкой для сжигания 12.

При температуре 260...270 °С в электропечи 9 происходит сжигание водорода, а при температуре 850...950 °С – предельных углеводородов. Температуру сжигания водорода контролируют термометром 11, а температуру светло-красного каления (850...950 °С) – термопарой.

### **Ход анализа**

Трубку, через которую отбирают газ на анализ через кран 15', предварительно продувают. Сначала заполняют газом ( $\approx 80$  мл) левую часть бюретки 2. Закрывают левый кран вилки-тройника 4. При открытом правом кране жидкость в правой части бюретки приводят к одному уровню с жидкостью в уравнительном сосуде 5. Перекрыв кран 14, соединяют бюретку 2 с манометром 6. По одинаковым уровням жидкости в манометре и уравнительном сосуде измеряют взятый на анализ объем газа, после чего закрывают сначала кран вилки-тройника 4, а затем манометра 6.

Определение отдельных компонентов анализируемой газовой смеси производят в следующей последовательности. Сначала определяют содержание кислых газов в пересчете на  $\text{CO}_2$  (первый сосуд), затем непредельных углеводородов (второй сосуд). Реакция здесь идет в газовой фазе, поэтому испытуемый газ оставляют на 2 мин в поглотительной камере сосуда, а затем, чтобы измерить остаточный объем газа, его освобождают от паров брома, промывая раствором щелочи.

Определяют кислород (третий сосуд), а затем  $\text{CO}$  поглощением суспензией закиси меди или аммиачным раствором однохлористой меди (четвертый и пятый сосуды). В последнем случае измерение объема газа производят после поглощения аммиака запорной жидкостью.

Последней фазой анализа является определение  $\text{H}_2$  и предельных углеводородов фракционным сжиганием.

Перевод газа из бюретки в поглотительные сосуды осуществляется поднятием уравнительной склянки, и, когда запорная жидкость в газовой бюретке достигнет нулевой отметки, склянку опускают, переводя газ обратно в бюретку.

Поглотительный раствор при этом поднимают до метки, нанесенной на капилляр поглотительного сосуда. Необходимо тщательно следить за уровнем жидкости, не допуская ее подъема выше метки. В случае проскока поглотительного раствора гребенку необходимо промыть. При проскоке портится также смазка кранов и может нарушиться герметичность прибора.

Перекачивание газа осуществляют несколько раз, пока объем в бюретке не перестанет изменяться. Тогда поглощение очередного компонента газовой смеси считают законченным и приступают к замеру объема оставшегося газа. При измерении объема газа предварительно уравнивают его давление с давлением в компенсационной трубке с помощью манометра.

Электрическую печь, снятую с трубки 12, включают заранее на 7...10 мин, чтобы к моменту определения водорода она нагрелась бы до 260 °С. При анализе газа, содержащего значительные количества углеводородов с тремя или более атомами углерода в молекулах, температуру сжигания водорода поддерживают в пределах 280...285 °С. По окончании определения CO<sub>2</sub> печь надвигают на трубку 12 и вставляют термометр. Печь снизу закрывают асбестом и пропускают через трубку анализируемый газ (режим нагрева печи должен поддерживаться в течение всего определения, около 10 мин).

Скорость прохождения газа через кварцевую трубку 12 устанавливают на уровне 15...20 мл/мин. При сжигании трубку соединяют с пятым сосудом, который является промежуточным резервуаром. В нем собирают остаточный газ после сжигания. Затем газ переводят в измерительную бюретку и производят замер объема газа. При достижении постоянного значения объема газа в бюретке печь вынимают из гнезда, отводят в сторону и нагревают до 850 °С. Температуру проверяют термопарой (термометр вынимают из печи).

Запорную жидкость охлаждают до комнатной температуры, для чего уравнительную склянку опускают на уровень стола и оборачивают ее влажной тряпкой. Затем в бюретке измеряют объем газа. Уменьшение его соответствует объему водорода. Когда печь нагреется до 850...950 °С, ее снова надвигают на трубку и после разогрева в течение 3...4 мин сжигают предельные углеводороды. Затем поглощают образовавшийся диоксид углерода (пятый сосуд). Предварительно перед измерением оставшийся объем газа промывают в третьем сосуде раствором пирогаллола, т. к. при нагревании до 850...950 °С возможна частичная диссоциация диоксида меди с выделением кислорода.

Если требуется отдельно определить в газовой смеси содержание метана и других углеводородов (в пересчете на этан) при незначительном содержании углеводородов с тремя и более атомами углерода в молекуле, измеряют объем испытуемого газа при нагретой трубке и после сжигания. Измерение производят в газовой бюретке, поддерживая температуру в печи до 850...950 °С (допускаются колебания температуры в пределах  $\pm 5$  °С).

Увеличение объема соответствует содержанию этана. Уменьшение объема газа после поглощения кислых газов принимают за объем  $\text{CO}_2$ , образовавшегося после сжигания углеводородов.

Оставшийся объем газа относят к азоту.

Содержание в испытуемой смеси каждого компонента вычисляют по формуле

$$x = \frac{\Delta v}{v} \cdot 100,$$

а содержание метана – по формуле

$$x = \frac{v_1 - 2v_2}{v} \cdot 100,$$

где  $\Delta v$  – объем данного компонента, установленный после поглощения или сжигания, мл;  $v_1$  – объем  $\text{CO}_2$ , образовавшийся при сжигании предельных углеводородов, мл;  $v_2$  – объем этана, установленный при сжигании предельных углеводородов, мл;  $v$  – общий объем газа, взятый на анализ, мл.

#### 40.2.3. Газоанализатор ГХП-100

Более современной моделью является стеклянный переносной ручной действия газоанализатор ГХП-100. Этот газоанализатор предназначен для отдельного определения объемного содержания в газовой смеси суммы всех кислотных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и др.), кислорода, окиси углерода или непредельных углеводородов ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ) путем избирательного поглощения поглотительными растворами. Технические характеристики газоанализатора следующие:

- вместимость бюреток, мл:
  - 75;
  - 100;
- цена деления в расширенной части бюретки, мм:
  - 1,0;
  - 1,0;
- цена деления в узкой части бюретки, мл:
  - 0,1;
  - 0,2;
- предельные отклонения показаний на полную вместимость, мл:
  - $\pm 0,1$ ;
  - $\pm 0,2$ ;
- масса газоанализатора, кг: 4,35;
- габаритные размеры, мм: 525×330×160.

#### 40.3.4. Газоанализатор Premier-701 M

Модульный четырехкомпонентный газоанализатор основан на технологии NDIR (Non-Dispersive Infra Red) и предназначен для измерения концентраций оксида углерода, диоксида углерода, углеводородов и кислорода в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания. Измерение концентрации углеводородов осуществляется по пропану или гексану. Концентрации  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и углеводородов определяются непосредственно инфракрасной камерой, а концентрация кислорода определяется дополнительным датчиком  $\text{O}_2$ . Процедуры установки нуля и калибровки полностью контролируются внутренним микрокомпьютером.

Проба испытуемого газа подается в ИК-камеру через систему фильтров и влагоотделителя. Отфильтрованный газ закачивается вакуумной помпой в измерительную камеру. После ИК-камеры, газ попадает на распределитель для датчиков  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_x$ , после распределителя в газоотводную трубку. Во влагоотделителе газ разделяется на отфильтрованный (сухой) газ, и на конденсат. Конденсат удаляется из корпуса влагоотделителя при помощи водяной помпы и выводится за пределы газоанализатора в дренажную трубку. На рис. 39 представлена схема подключения узлов газоанализатора.

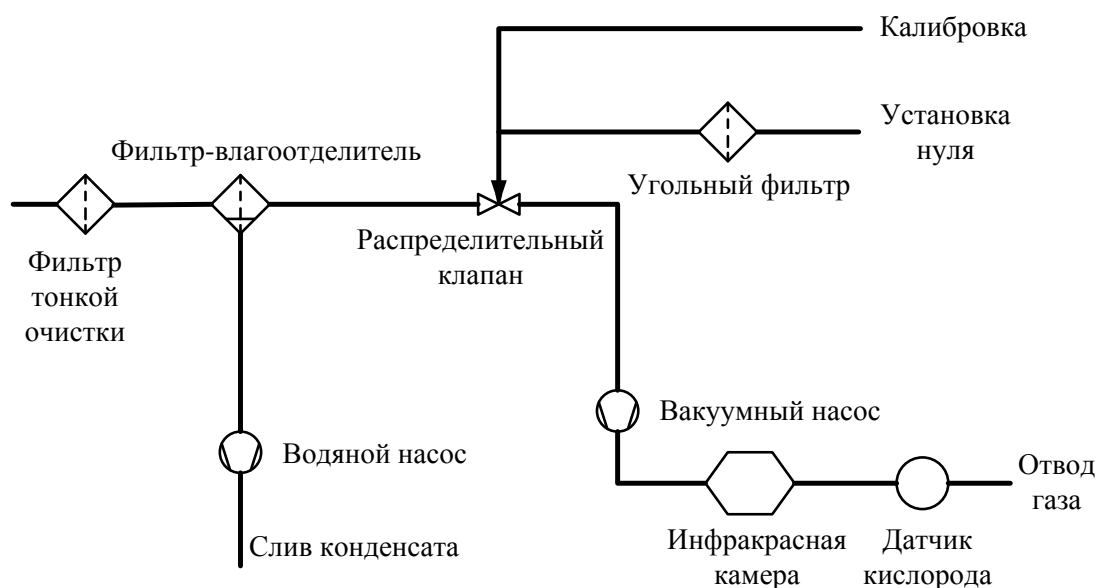


Рис. 39. Схема подключения узлов газоанализатора

В процессе работы газоанализатору необходимо периодически производить установку нуля, для этих целей в приборе предусмотрен электромагнитный клапан. При помощи электромагнитного клапана,

программа управления газоанализатором переключает каналы поступления пробы в ИК-камеру. При установке нуля проба берется из прилегающего к газоанализатору пространства, воздух проходит через фильтрующий элемент, содержащий активированный уголь, и подается в ИК-камеру.

Принцип измерения камеры MICROBENCH основан на недисперсионной инфракрасной технологии NDIR. NDIR-устройства как правило специально предназначены для измерения концентрации отдельных газов в смеси с фоновыми газами. Примером такого измерения может служить определение концентрации  $\text{CO}_2$  в выхлопных автомобильных газах, основанное на одном из естественных свойств молекул  $\text{CO}_2$  – поглощать излучение в определенной длине волны 426 нм. Эта длина волны находится в инфракрасном диапазоне спектра. Высокая концентрация молекул  $\text{CO}_2$  поглощает больше излучения, чем низкая концентрация. На рис. 40 показаны основные компоненты NDIR датчика для измерения  $\text{CO}_2$ .

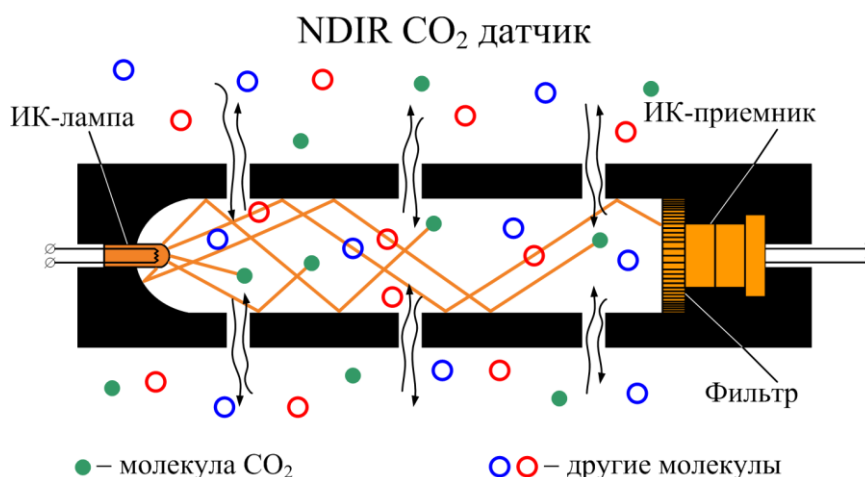


Рис. 39. Измерительная инфракрасная камера MICROBENCH

Как показано на рис. 40, газовые молекулы рассеяны в измерительной камере. ИК-излучение направлено через измерительную камеру к датчику – приемнику ИК-излучения. Перед датчиком установлен фильтр, который задерживает весь спектр ИК-излучения, кроме волны длиной 426 нм, поглощаемой молекулами  $\text{CO}_2$ . Так как другие молекулы газа не поглощают излучение этой длины, только молекулы  $\text{CO}_2$  влияют на интенсивность излучения, достигающего датчика. Излучение длиной 426 нм, которое достигает датчика, обратно пропорционально связано с концентрацией  $\text{CO}_2$  в измерительной камере. Когда концентрация  $\text{CO}_2$  в камере близка к нулю, датчик будет принимать всю интенсивность излучения. Как

только концентрация  $\text{CO}_2$  увеличивается, интенсивность излучения, попадающего на датчик, уменьшается. Точные соотношения между интенсивностью ИК-излучения и концентрацией  $\text{CO}_2$  определяются при калибровке измерительной камеры.

#### 40.3.5. Портативные газоанализаторы серии Testo 350M

*Testo 350M/XL* (рис. 41) – измерительная система широкого диапазона применений на топливосжигающем оборудовании. Используется для проведения периодических, полустационарных измерений параметров технологических процессов.



Рис. 40. Портативный газоанализатор серии Testo 350M

В состав прибора входят управляющий модуль, анализатор, регистратор и газоотборные зонды.

Управляющий модуль показывает данные измерений и управляет измерительной системой. Имеет встроенный принтер, память на 250 000 параметров и датчик давления 5...20 кПа, 1 разъем для подключения зонда (влажности, дифференциального давления, температуры,  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в атмосфере и др.), встроенный порт связи RS 232.

Анализатор снабжен встроенными измерительными модулями электрохимического типа (см. табл. 50), насосом для отбора пробы, блоком пробоподготовки (с насосом для отвода конденсата), модулем для отключения и продувки ячейки  $\text{CO}$  свежим воздухом), блоком измерения дифференциального давления, двумя разъемами для зондов, встроенными аккумуляторами, памятью 1 МВ, шиной данных.



Регистратор имеет встроенный блок памяти, подключается к анализатору или управляющему модулю, а также к блоку аналоговых выходов (подключается к шине данных для вывода параметров в виде аналогового сигнала), оснащен четырьмя разъемами для зондов. Измеряемый параметр определяется типом подключенного зонда.

Таблица 50

Основные характеристики газоанализаторов серии TESTO

Измерительные модули	Модель газоанализатора	
	<i>Testo 350M</i> (максимум 4 модуля)	<i>Testo 350XL</i> (максимум 6 модулей)
O <sub>2</sub>	+	+
CO <sup>1)</sup>	+	+
CO (низкие концентрации)	⊕ <sup>2)</sup>	⊕ <sup>2)</sup>
NO	⊕	+
NO (низкие концентрации)	⊕	⊕ <sup>3)</sup>
NO <sub>2</sub>	⊕ <sup>4)</sup>	+
SO <sub>2</sub>	⊕ <sup>4)</sup>	⊕
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	×	⊕
H <sub>2</sub> S	×	⊕
Примечание: + – стандарт; ⊕ – опция; × – не измеряет. 1) Возможно увеличение измеряемой концентрации до 40 раз. 2) Устанавливается вместо стандартной ячейки CO. 3) Устанавливается вместо стандартной ячейки NO. 4) Не могут быть одновременно установлены.		

Газоотборные зонды применяют двух видов:

- общего назначения с температурным диапазоном 500...1000 °С, длиной 335 мм, 700 мм, возможно оснащение фильтром для замеров в пыльном газе;
- промышленные зонды с температурным диапазоном 600...1800 °С, длиной 1...3 м, возможно оснащение фильтром для замеров в пыльном газе и крепежным фланцем для монтажа.

Другие зонды предназначены для измерения:

- дифференциального давления и скорости (в комплекте с трубками Пито для измерения скорости и температуры);
- влажности;
- температуры (воздуха, жидкостей, газов, поверхностей).

#### 40.3.6. Автоматические газоанализаторы

Автоматические газоанализаторы измеряют какую-либо физическую или физико-химическую характеристику газовой смеси или

её отдельных компонентов. По принципу действия они могут быть разделены на три основных группы:

- 1) приборы, действие которых основано на физических методах анализа, включающих вспомогательные химические реакции. При помощи таких газоанализаторов определяют изменение объёма или давления газовой смеси в результате химических реакций её отдельных компонентов;
- 2) приборы, действие которых основано на физических методах анализа, включающих вспомогательные физико-химические процессы (термохимические, электрохимические, фотоколориметрические и др.). Термохимические приборы основаны на измерении теплового эффекта реакции каталитического окисления (горения) газа. Электрохимические газоанализаторы позволяют определять концентрацию газа в смеси по значению электрической проводимости электролита, поглотившего этот газ. Фотоколориметрические приборы основаны на эффекте изменения цвета определённых веществ при их реакции с анализируемым компонентом газовой смеси;
- 3) приборы, действие которых основано на чисто физических методах анализа (термокондуктометрические, термомагнитные, оптические и др.). Термокондуктометрические анализаторы основаны на измерении теплопроводности газов. Термомагнитные газоанализаторы применяют главным образом для определения концентрации кислорода, обладающего большой магнитной восприимчивостью. Оптические приборы основаны на измерении оптической плотности, спектров поглощения или спектров испускания газовой смеси.

Каждый из упомянутых типов газоанализаторов имеет свои плюсы и минусы. Производителями приборов в настоящее время используются практически все из перечисленных методов газового анализа, но наибольшее распространение получили электрохимические газоанализаторы, как наиболее дешёвые, универсальные и простые. Минусы данного метода: невысокая избирательность и точность измерения; небольшой срок службы чувствительных элементов, подверженных влиянию агрессивных примесей.

Все приборы газового анализа также могут быть классифицированы:

- по функциональным возможностям (индикаторы, течеискатели, сигнализаторы, газоанализаторы);
- по конструктивному исполнению (стационарные, переносные, портативные);

- по количеству измеряемых компонентов (однокомпонентные и многокомпонентные);
- по количеству каналов измерения (одноканальные и многоканальные);
- по назначению (для обеспечения безопасности работ, для контроля технологических процессов, для контроля промышленных выбросов, для контроля выхлопных газов автомобилей, для экологического контроля).

### ***Классификация по функциональным возможностям***

1. Индикаторы – это приборы, которые дают качественную оценку газовой смеси по наличию контролируемого компонента (по принципу «много – мало»). Как правило, отображают информацию посредством линейки из нескольких точечных индикаторов. Горят все индикаторы – компонента много, горит один – мало. Сюда же можно отнести и течеискатели. При помощи течеискателей, снабженных зондом или пробоотборником, можно локализовать место утечки из трубопровода, например, газа-хладоагента.

2. Сигнализаторы также дают весьма приблизительную оценку концентрации контролируемого компонента, но при этом имеют один или несколько порогов сигнализации. При достижении порогового значения концентрации срабатывают элементы сигнализации (оптические индикаторы, звуковые устройства, коммутируются контакты реле).

3. Вершина эволюции приборов газового анализа (не считая хроматографов) – это непосредственно газоанализаторы. Данные приборы не только дают количественную оценку концентрации измеряемого компонента с индикацией показаний (по объему или по массе), но и могут быть снабжены любыми вспомогательными функциями: пороговыми устройствами, выходными аналоговыми или цифровыми сигналами, принтерами и так далее.

### ***Классификация по конструктивному исполнению***

Как и большинство контрольно-измерительных приборов, приборы газового анализа могут иметь разные массогабаритные показатели и режимы работы. Этими свойствами и обуславливается разделение приборов по исполнению. Тяжелые и громоздкие газоанализаторы, предназначенные, как правило, для длительной непрерывной работы, являются стационарными. Менее габаритные изделия, которые могут быть без особого труда перемещены с одного

объекта на другой и достаточно просто запущены в работу, – переносные. Совсем маленькие и легкие – портативные.

### ***Классификация по количеству измеряемых компонентов***

Газоанализаторы могут быть сконструированы для анализа сразу нескольких компонентов. Причем анализ может производиться как одновременно по всем компонентам, так и поочередно, в зависимости от конструктивных особенностей прибора.

### ***Классификация по количеству каналов измерения***

Приборы газового анализа могут быть как одноканальными (один датчик или одна точка отбора пробы), так и многоканальными. Как правило, количество каналов измерения на один прибор бывает от 1 до 16. Следует отметить, что современные модульные газоаналитические системы позволяют наращивать количество каналов измерения практически до бесконечности. Измеряемые компоненты для разных каналов могут быть как одинаковыми, так и различными, в произвольном наборе. Для газоанализаторов с датчиком проточного типа (термокондуктометрические, термомагнитные, оптико-абсорбционные) задача многоточечного контроля решается при помощи специальных вспомогательных устройств – газовых распределителей, которые обеспечивают поочередную подачу пробы к датчику из нескольких точек отбора.

### ***Классификация по назначению***

К сожалению, невозможно создать один универсальный газоанализатор, с помощью которого можно бы было решать все задачи газового анализа. Контроль разных газов, в разных диапазонах концентраций, производится по-разному, посредством различных методов и способов измерения. Поэтому производителями конструируются и выпускаются приборы для решения конкретных задач измерения. Основные такие задачи: контроль атмосферы рабочей зоны (безопасность), контроль промышленных выбросов (экология), контроль технологических процессов (технология), контроль загрязнения атмосферы жилой зоны (экология), контроль выхлопных газов автомобилей (экология и технология), контроль выдыхаемого человеком воздуха (безопасность). Отдельно можно назвать контроль газов в воде и других жидкостях. В каждом из указанных направлений можно выделить еще более узкоспециализированные группы приборов.

#### 40.4. Разложение органических соединений и анализ выделившихся газов

Для установления элементного состава органических соединений осуществляют превращение определяемых соединений в удобную для анализа форму, как правило, обработкой окислителем. При этом углерод превращается в  $\text{CO}_2$ , а водород – в  $\text{H}_2\text{O}$ . Для этого используют жидкие окислители – серную, азотную или хлорную кислоты. Пример такого окисления был рассмотрен в приведенном выше методе определения азота по Кьельдалю (с. 36). При сухом методе органическое соединение, подвергаемое анализу, сжигают в воздухе или в токе кислорода.

##### 40.4.1. Методы сжигания в трубке

Окисление обычно проводят в стеклянной или кварцевой трубке для сжигания, через которую пропускают ток газа-носителя. Он служит для переноса летучих продуктов окисления в специальные части прибора, где их можно определить или сохранить для определения. Газ-носитель может служить также и окислителем. Этот способ пригоден для определения таких элементов, как углерод, водород, кислород, азот, галогены и сера.

На рис. 42 приведена классическая установка с трубкой для сжигания, которую уже больше столетия применяют для определения содержания углерода и водорода в органических соединениях.

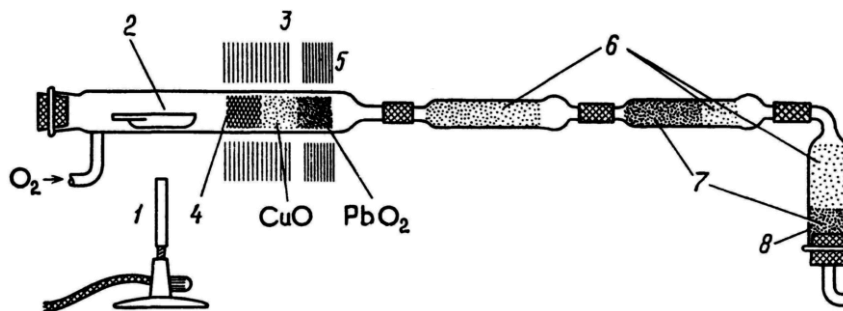


Рис. 42. Установка для определения углерода и водорода методом сжигания:

- 1 – горелка; 2 – платиновая или фарфоровая лодочка с анализируемым образцом; 3 – электрическая трубчатая печь; 4 – платиновая сетка; 5 – нагреватель; 6 – осушитель для поглощения воды; 7 – аскарит для поглощения  $\text{CO}_2$ ; 8 – предохранительная трубка

Для окисления анализируемого вещества, а также для переноса продуктов в отделение для поглощения через трубку пропускают ток сухого кислорода или воздуха. Вещество, находящееся в небольшой платиновой или фарфоровой лодочке, сжигают, медленно повышая

температуру печи или горелки. Происходит частичное сжигание и термическое разложение образца. Продукты разложения проходят затем над катализатором окисления, представляющим собой платиновую насадку, нагретую до 700...800 °С. За платиновым катализатором размещается насадка из оксида меди (II), способствующая завершению окисления продуктов до углекислого газа и воды. Часто вслед за катализаторами окисления помещают слои насадок для удаления из газа соединений, мешающих определению  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Так, для удаления соединений галогенов и серы применяют хромат свинца и серебро, а для удаления оксидов азота применяют слой диоксида свинца.

Смесь газов из трубки для сжигания вначале пропускают через взвешенную трубку, заполненную поглотителем воды. По увеличению массы трубки определяют содержание водорода в пробе. Поток газа затем попадает во вторую взвешенную трубку, заполненную аскаритом (гидроксид натрия, нанесенный на асбест), где поглощается углекислота. Поскольку при поглощении углекислого газа образуется вода, за слоем аскарита в той же трубке помещают слой осушителя. Наконец, газы попадают в предохранительную трубку, защищающую обе взвешенные трубки от загрязнений из атмосферы.

В табл. 51 приведены примеры применения метода сжигания в трубке. При окислении галогеносодержащего вещества образуется соответствующий галоген в свободном состоянии. Часто на предшествующей анализу стадии прибегают к восстановлению его до соответствующего галогенида. Сера превращается в серную кислоту, которую можно определить, осадив ионами бария или оттитровав щелочью.

Таблица 51

Применение методов сжигания в трубке для элементного анализа органических соединений

Элемент	Название метода	Способ окисления	Метод завершения анализа
1	2	3	4
Галогены	Метод Прегля	Образец сжигают в токе кислорода над раскаленным докрасна платиновым катализатором. При этом образуются главным образом галогеноводороды или свободные галогены	Поток газа пропускают через раствор карбоната, содержащий ион $\text{SO}_3^{2-}$ (для восстановления галогенов и оксигалогенов до галогенидов). Галогенид-ион $\text{X}^-$ определяют затем обычными методами

1	2	3	4
	Метод Грота	Образец сжигают в токе воздуха над горячим $\text{SiO}_2$ (катализатор). При этом образуются галогеноводороды или свободные галогены	То же
Сера	Метод Прегля	Как при определении галогенов. Продукты сжигания – $\text{SO}_2$ и $\text{SO}_3$	Поток газа пропускают через водный раствор $\text{H}_2\text{O}_2$ для превращения оксидов серы в $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которую затем титруют стандартным раствором щелочи.
	Метод Грота	То же	То же
Азот	Метод Дюма	Образец окисляют горячим $\text{CuO}$ . При этом образуются $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2$	Поток газа пропускают через концентрированный раствор $\text{KOH}$ , затем измеряют объем выделившегося азота
Углерод и водород	Метод Прегля	Как при определении галогенов. Продукты сжигания – $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$	Воду поглощают осушителем, а $\text{CO}_2$ – аскаритом. Гравиметрическое определение
Кислород	Метод Унтерзаухера	Образец подвергают пиролизу над углеродом. При этом кислород превращается в $\text{CO}$ . Газоносителем служит водород	Поток газа пропускают над $\text{I}_2\text{O}_5$ [ $5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow 5\text{CO}_2 + \text{I}_2 \uparrow$ ]. Выделившийся $\text{I}_2$ титруют

#### 40.2.1. Метод Дюма

Метод Дюма, являющийся наиболее подходящим методом определения азота в любых органических соединениях, основан на сжигании смеси анализируемого вещества с порошком оксида двухвалентной меди в трубке для сжигания в токе углекислого газа. При повышенных температурах органические вещества окисляются оксидом меди (II) до воды и углекислого газа. Весь азот, содержащийся в соединении, переходит главным образом в элементный, хотя образуется также небольшое количество оксидов азота. Эти оксиды восстанавливаются до элементного азота при пропускании газа над слоем горячей меди. Затем продукты сжигания поступают в газовую

бюретку, заполненную сильно концентрированным раствором гидроксида калия. Этот раствор полностью поглощает углекислый газ, воду и другие продукты сгорания, например диоксид серы и соляную кислоту. Элементарный азот в едкой щелочи нерастворим, и поэтому можно непосредственно определять его объем. В качестве поглотителя углекислого газа предпочитают гидроксид калия, а не натрия, поскольку растворимость карбоната калия заметно выше растворимости карбоната натрия. На рис. 43 показана установка для определения азота по методу Дюма.

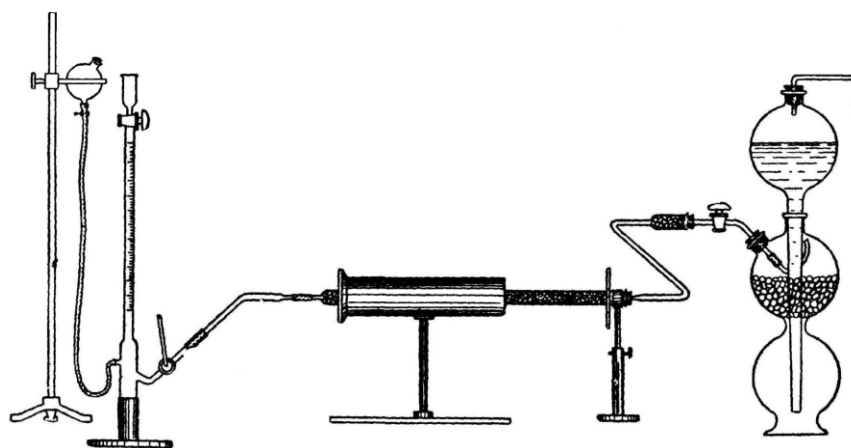


Рис. 43. Аппарат Хельшера для полумикроопределения азота по методу Дюма

В настоящее время выпускаются автоматические анализаторы с трубками для сжигания, что позволяет из одной навески определять углерод, водород и азот. Приборы выполняют анализ менее чем за 15 мин. В одном из анализаторов окисление производят смесью кислорода и гелия над оксидом кобальта, который служит катализатором. Галогены и серу удаляют при помощи насадки из солей серебра. В конце установки для сжигания помещена насадка из горячей меди для удаления кислорода и превращения оксидов азота в элементарный азот. Образующийся газ, состоящий из смеси воды, углекислого газа, азота и гелия, собирается в стеклянной груше. Анализ этой смеси выполняется при помощи последовательных измерений теплопроводности. Первое измерение – непосредственно полученной смеси, второе – после удаления воды при пропускании газов над осушителем, и третье – после поглощения углекислого газа аскаритом. Зависимость между теплопроводностью и концентрацией линейна, угол наклона графика для каждого компонента определяют калибровкой прибора по чистому соединению.



Современные приборы элементного анализа построены аналогичным образом, однако имеют свои особенности. Так прибор для одновременного определения С, Н, N, S и О Vario MicroCUBE (фирмы Elementar, Германия, рис. 44) оптимизирован для измерений микрообразцов с массами от 0,03 до 10 мг и легко модифицируется для анализа больших количеств образцов.



Рис. 43. Элементный анализатор Vario MicroCUBE

Разделение газов – продуктов сжигания – проводится на одной абсорбционной колонке новым методом, так называемая температурно программируемая десорбция – TPD.

Формирование аналитических пиков над базовой линией для  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  возможно даже при соотношении их концентраций 5000 : 1. Время анализа составляет около 10 мин. Современное программное обеспечение обеспечивает полный контроль за проведением анализа и обработку результатов на ПК.

## **Заключение**

---

---

В распоряжении химика имеется ряд методов анализа любых соединений – газообразных, жидких и твердых. Выбор метода будет основываться на таких показателях, как скорость, удобство, правильность, наличие подходящего оборудования, число анализов, размер анализируемой пробы, содержание определяемого компонента. Успех или неудача анализа часто зависит от выбора метода. Например, для контроля завершенности процесса важна скорость выполнения анализа, а при оценке качества сырья или готового продукта – правильность и точность анализа.

## Список литературы

---

---

1. Малкин А. Я., Вольфсон С. А., Кулезнев В. Н., Файдель Г. И. Полистирол. Физико-механические основы получения и переработки. – М.: Химия, 1975. – 288 с.
2. Хрулев М. В. Поливинилхлорид. – М.: Химия, 1964. – 264 с.
3. Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. – Л.: Химия, 1983. – 176 с.
4. Гютербок Г. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена / под. ред. И. Я. Фингурт. – Л.: Госнаучтехиздат, 1962. – 353 с.
5. Волошин Н. А., Шестак Н. П. Технология производства полипропилена. – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – 85 с.
6. Огородников С. К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
7. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе / под. ред. Ф. А. Шутова. – М.: Химия, 1983. – 280 с.
8. Вирпша З., Бжезиньский Я. Аминопласты / пер. с польского И. В. Холодовой. – М.: Химия, 1973. – 344 с.
9. Химическая энциклопедия. Т. 1, А – Дарзана / Ред. кол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 623 с; Т. 2, Даффа – Меди, 1990. – 671 с; Т. 3, Меди – Полимерные, 1992. – 639 с; Т. 4, Полимерные – Трипсин, 1995. – 639 с; Т. 5, Трипсин – Янтарный, 1998. – 783 с.
10. Вацулик П. Химия мономеров. Т. 1 / под. ред. И. Л. Кнунянца. – М.: ИИЛ, 1960. – 738 с.
11. Мономеры для поликонденсации / под. ред. В. В. Коршака. – М.: Мир, 1976. – 632 с.
12. Кирпичников П. А и др. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. – Л.: Химия, 1981. – 264 с.
13. Горопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
14. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. – М.: Госхимиздат, 1962. – 228 с.
15. Григорьев А. П. Практикум по технологии полимеризационных пластических масс. – М.: Высшая школа, 1964. – 248 с.
16. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс. – М.: Высшая школа, 1971. – 232 с.

17. Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я., Рабек Т. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов. – М.: Химия, 1965. – 396 с.
18. Колесников А. Л. Технический анализ продуктов органического синтеза. – М.: Высшая школа, 1966. – 332 с.
19. Скуч Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 2. – М.: Мир, 1979. – 438 с.
20. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 445 с.
21. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 232 с.

*Учебное издание*

---

---

*Ровкина Нэля Михайловна  
Ляпков Алексей Алексеевич*

**Лабораторный практикум  
по химии и технологии полимеров**

**Часть 2. Исходные реагенты для получения полимеров**

**Учебное пособие**


Научный редактор доктор химических наук, профессор	<i>В.М. Сутягин</i>
Редактор	<i>О.Н. Свинцова</i>
Дизайн обложки	<i>О.Ю. Аршинова</i>

Подписано к печати 09.06.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».  
Печать RISO. Усл.печ.л. 16,00. Уч.-изд.л. 14,50.  
Заказ . Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



Издательство  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.