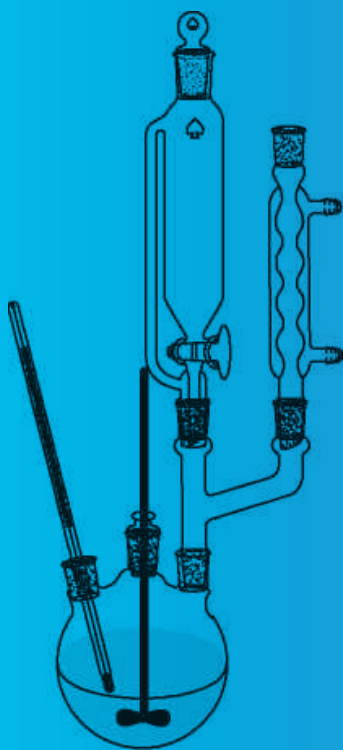
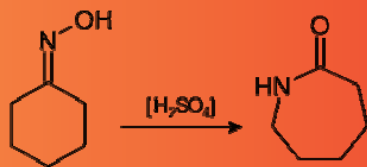


Министерство образования и науки Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ КАПРОЛАКТАМА

Лабораторный практикум



© ФГБОУ ВПО
«Тольяттинский государственный
университет», 2015

ISBN 978-5-8259-0859-5

УДК 661.7.091
ББК 35.61

Рецензенты:

канд. техн. наук, доцент, замдиректора по научной работе
Тольяттинского филиала Российской академии народного
хозяйства и государственной службы *В.А. Обрубов*;
д-р хим. наук, профессор Тольяттинского государственного
университета *Г.И. Остапенко*.

Химия и технология капролактама : лабораторный практикум / сост.
О.С. Авдякова, П.П. Капустин, С.С. Сабитов. — Тольятти : Изд-во
ТГУ, 2015. — 1 оптический диск.

Лабораторный практикум представляет собой руководство по
выполнению лабораторных работ по синтезу капролактама и про-
межуточных соединений, анализу полупродуктов и сред, а также
по контролю качества готовой продукции.

Предназначен для студентов направлений подготовки 18.03.01
Химическая технология и 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

Текстовое электронное издание.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый
компьютер: Windows XP/Vista/7/8; ПП 500 МГц или эквивалент;
128 Мб ОЗУ; SVGA; Adobe Reader.

Редактор *О.И. Елисеева*
Технический редактор *З.М. Малявина*
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*
Художественное оформление,
компьютерное проектирование: *И.И. Шишкина*

Дата подписания к использованию 16.04.2015.

Объем издания 1 Мб.

Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 2-01-14.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14
Тел. 8(8482) 53-91-47, www.tltsu.ru

Содержание

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ.....	5
1. СИНТЕЗ КАПРОЛАКТАМА ЧЕРЕЗ ЦИКЛОГЕКСАНОН	10
Лабораторная работа 1. Получение циклогексанона из циклогексанола	10
Лабораторная работа 2. Получение оксима циклогексанона ...	13
Лабораторная работа 3. Получение капролактама	16
Лабораторная работа 4. Экстракция капролактама из лактамного масла трихлорэтиленом	17
2. АНАЛИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ И ДРУГИХ СРЕД ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА	20
Лабораторная работа 5. Измерение массовой доли низкомолекулярных соединений в водных растворах капролактама рефрактометрическим методом	20
Лабораторная работа 6. Изучение ИК-спектров капролактама	23
3. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА КАПРОЛАКТАМА	29
Лабораторная работа 7. Определение перманганатного индекса	29
Лабораторная работа 8. Определение содержания летучих оснований в капролактаме	30
Лабораторная работа 9. Определение температуры кристаллизации капролактама	31
Лабораторная работа 10. Определение цвета 50%-ного водного раствора капролактама спектрофотометрически	33
Лабораторная работа 11. Определение оптической плотности 50%-ного водного раствора капролактама	34
Лабораторная работа 12. Определение кислотности, щелочности и pH 20%-ного водного раствора капролактама	35
Требования к оформлению отчёта о лабораторных работах	37
Требования к технике безопасности при выполнении работ.....	38
Библиографический список	40

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

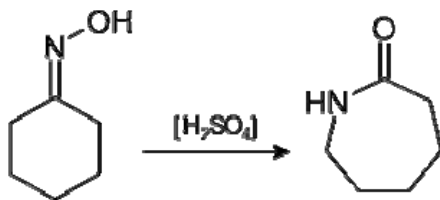
ϵ -Капролактam (лактam ϵ -аминокапроновой кислоты) представляет собой белое кристаллическое вещество, маслянистое на ощупь. Адсорбирует влагу на воздухе. При воздействии кислорода воздуха и солнечной радиации он желтеет. Эмпирическая формула $C_6H_{11}ON$; структурная формула $NH(CH_2)_5CO$.



Капролактam хорошо растворим в воде, спирте, бензоле и плохо — в алифатических углеводородах. Это горючее токсичное вещество при попадании на кожу может вызвать дерматит, а при попадании в организм — судороги и изменения со стороны нервной системы и внутренних органов. Воздух, содержащий капролактam, раздражает слизистые оболочки.

В зависимости от способа получения капролактam содержит различные примеси, оказывающие существенное влияние на качество полиамидного волокна. По физико-химическим показателям капролактam по ГОСТ 7850—86 должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 1.

Существует несколько промышленных методов синтеза капролактама, все они на завершающей стадии технологической цепи включают перегруппировку Бекмана — превращение циклогексаноноксида в капролактam под действием олеума или концентрированной серной кислоты при 60—120 °C:



Побочным продуктом на этой стадии является сульфат аммония, используемый в качестве минерального удобрения.

В свою очередь, существует несколько методов синтеза циклогексаноноксида, в которых в качестве исходного сырья могут использоваться фенол, бензол или толуол, что и определяет технологические схемы производств.

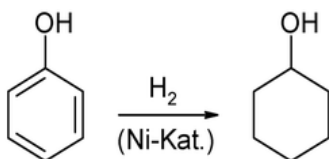
Таблица 1

Марки и технические требования по капролактаму

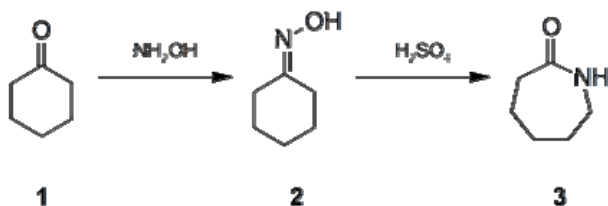
Наименование показателя	Норма для сорта			Метод испытания
	высшего	первого	второго	
	ОКП 24 3322 0120	ОКП 24 3322 0130	ОКП 24 3322 0140	
1. Перманганатный индекс, ед., не более	4	5 (6)	7 (8)	По ГОСТ 26743.7
2. Цветность водного раствора капролактама с массовой долей 50 %, ед. Хазена, не более	3,0	4,0	5,0	По ГОСТ 26743.1
3. Содержание летучих оснований, ммоль/кг, не более	0,4	0,5	0,6	По ГОСТ 26743.8
4. Температура кристаллизации, °С, не ниже	68,8	68,8	68,8	По ГОСТ 26743.2
5. Массовая доля железа, %, не более	0,00002	0,00002	0,00002	По ГОСТ 26743.4
6. Массовая доля циклогексаноноксима, %, не более	0,002	0,002	0,002	По ГОСТ 26743.6
7. Оптическая плотность раствора капролактама с массовой долей 50 %, не более	0,04	0,05 (0,06)	0,06 (0,08)	По ГОСТ 26743.3
8. Щелочность, ммоль/кг, не более	0,1	0,1	0,05	По ГОСТ 26743.5
9. Кислотность, ммоль/кг, не более	0,05	0,05	0,1	То же
10. рН 20 %-ного водного раствора	6,7–7,3	6,7–7,3	6,7–7,3	По ГОСТ 26743.5

Фенольный процесс

Исторически первым процессом производства капролактама был процесс, использующий в качестве исходного сырья фенол. На первой стадии в этом процессе фенол гидрируется до циклогексанола над катализатором $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Ni-Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 120–140 °С и давлении 1–1,5 МПа либо 130–150 °С и 1,5–2,5 МПа соответственно:



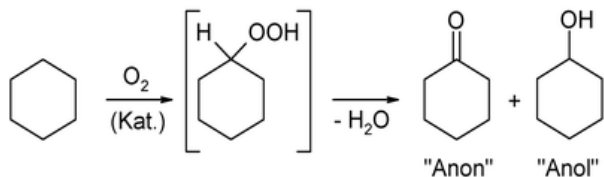
Циклогексанол затем дегидрируется до циклогексанона (1), из которого затем реакцией с избытком водного раствора сульфата гидроксиламина в присутствии щелочи или аммиака при 0–100 °С получают циклогексаноноксим (2) и далее – перегруппировкой Бекмана – капролактам (3):



Бензольные процессы

Другой группой процессов синтеза капролактама являются процессы, в которых в качестве исходного сырья используется бензол. Первой стадией этих процессов является каталитическое гидрирование бензола до циклогексана над Pt/Al₂O₃ или никель-хромовым катализатором при 250–350 и 130–220 °С соответственно.

В наиболее распространенном бензольном процессе далее проводят жидкофазное каталитическое окисление циклогексана в циклогексанол – «анол» (в качестве примеси при этом образуется циклогексанон – «анон»):



и дальнейшее дегидрирование циклогексанола в циклогексанон (на цинк-хромовых (при 360–400 °С), цинк-железных при 400 °С или медь-магниевых (при 260–300 °С катализаторах), который через ок-

сим затем превращается в капролактама. Выход капролактама ~85–88 % в пересчете на бензол.

При методе прямого оксимирования циклогексан, полученный гидрированием бензола, нитрозируют нитрозилхлоридом при ультрафиолетовом облучении, получающийся нитрозоциклогексан *in situ* таутомеризуется в циклогексаноноксим.

Толуольный процесс

При синтезе капролактама из толуола первой стадией является окисление толуола до бензойной кислоты, катализируемое бензотом кобальта, затем бензойную кислоту гидрируют до циклогексилкарбоновой кислоты при 170 °С и 1,4–1,5 МПа (катализатор – палладий на угле).

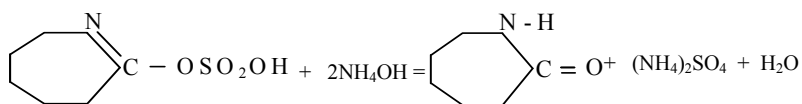
Циклогексилкарбоновая кислота далее нитрозируется нитрозилсерной кислотой при 75–80 °С. Реакция нитрозирования сопровождается декарбоксилированием, перегруппировкой образовавшегося нитрозоциклогексана в циклогексаноноксим и его перегруппировкой в капролактама под действием высвобождающейся при нитрозировании серной кислоты. Поскольку при нитрозировании на одной технологической стадии происходят четыре последовательных реакции, процесс недостаточно селективен и получаемый этим методом капролактама-сырец нуждается в дополнительной сложной очистке. Выход капролактама ~70 % в расчете на толуол.

Производство капролактама по окислительной схеме через циклогексанон является наиболее экономичным и производительным и включает следующие стадии:

- дегидрирование циклогексанола в циклогексанон;
- оксимирование циклогексанона в циклогексаноноксим;
- изомеризация циклогексаноноксима в капролактама;
- очистка капролактама.

Изомеризация циклогексаноноксима в капролактама (реакция перегруппировки) протекает при катализе сильными минеральными кислотами (олеумом) через образование сульфозэфира, затем ε -капролактама в лактимной форме и серной кислоты, после чего происходит переход ε -капролактама из лактимной формы в лактамную (лаким-лактаманная таутомерия).

Процесс получения лактамного «масла» заканчивается обработкой перегруппированного продукта аммиачной водой на стадии нейтрализации:



Капролактамы из лактамного «масла» после стадии нейтрализации перегруппированного продукта экстрагируют органическими растворителями. Эту стадию экстракции можно рассматривать и как первую ступень очистки капролактама от посторонних примесей.

При получении капролактама могут образовываться до 50 различных органических примесей, которые накапливаются в капролактамосодержащих продуктах. И хотя их общее количество невелико (около 0,2 % масс.), попадая в товарный капролактамы, они снижают его качество: отрицательно влияют на процесс полимеризации и способствуют снижению качества полиамидных продуктов.

1. СИНТЕЗ КАПРОЛАКТАМА ЧЕРЕЗ ЦИКЛОГЕКСАНОН

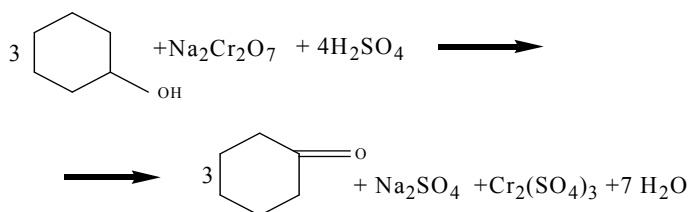
Лабораторная работа 1

Получение циклогексанона из циклогексанола

Цель работы: синтезировать циклогексанон — промежуточный продукт в получении капролактама. Определить выход продукта.

Циклогексанон — бесцветная маслянистая жидкость с запахом ацетона и мяты.

Схема реакции:



Первый вариант

Реактивы:

циклогексанол — 25 г, при плотности 0,962 г/см³ объем 26 мл,
серная кислота концентрированная — 38 г, при плотности 1,84 г/см³ объем 20 мл,
натрия бихромат (одноводный) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ — 23 г,
вода дистиллированная — 250 мл,
эфир диэтиловый — 230 мл,
калий углекислый прокаленный K_2CO_3 ,
натрий серноокислый безводный Na_2SO_4 .

Оборудование: 3-горлая колба 500 мл (емкость), мешалка с электроприводом, капельная воронка, термометр, обратный холодильник, охлаждающая баня с температурой 10–12 °С, охлаждающая баня (со льдом) с температурой 4 °С, делительная воронка, весы, цилиндры, секундомер, установка отгонки под вакуумом.

Алгоритм проведения эксперимента

В 3-горлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником (рис. 1), помещают раствор 25 г циклогексанола в 30 мл эфира. Содержимое колбы охлаждают до 10–12 °С.

Окислительную смесь, приготовленную из 23 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 38 г H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см³) и 250 мл воды (сначала бихромат растворяют в воде, а затем осторожно приливают серную кислоту) охлаждают до +4 °С и прибавляют по каплям при перемешивании и охлаждении к раствору с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5 °С. Раствор оставляют на ночь.

На следующий день реакционную смесь перемешивают 3 часа при комнатной температуре, переносят в делительную воронку и отделяют верхний органический слой. Нижний слой экстрагируют эфиром (4 раза по 50 мл). Объединенный эфирный экстракт встряхивают с прокаленным K_2CO_3 и затем высушивают Na_2SO_4 .

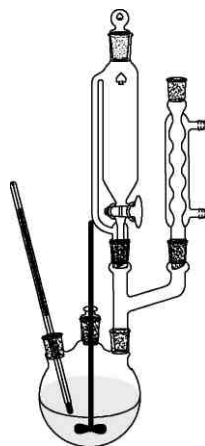


Рис. 1. Универсальная установка, позволяющая прибавлять реагенты при перемешивании с нагреванием или охлаждением и контролем температуры

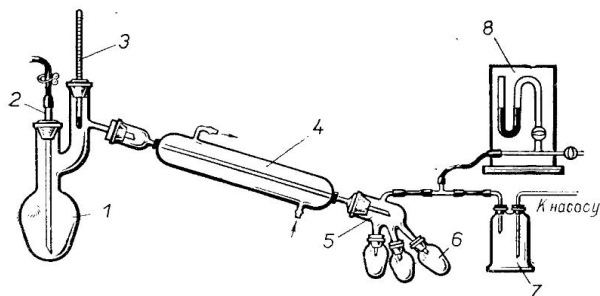


Рис. 2. Установка для перегонки под вакуумом:
1 – колба Клайзена; 2 – капилляр; 3 – термометр; 4 – холодильник;
5 – аллонж; 6 – приемник; 8 – манометр; 7 – стеклянный кран и предохранительная склянка Вульфа (между манометром и насосом)

Остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме (рис. 2). Температура кипения диэтилового эфира 34–35 °C/760 мм рт. ст. Выход циклогексанона около 21 г (85 %); температура кипения 41–45 °C/9 мм рт. ст.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Для определения выхода продукта В взвешивают количество образовавшегося циклогексанона – M_1 . Рассчитывают количество циклогексанона, которое может образоваться, по уравнению реакции – M_0 .

Находят выход продукта:

$$B = M_1 / M_0 \times 100.$$

Второй вариант

Реактивы:

циклогексанол – 13,5 г, при плотности 0,962 г/см³ объем 14 мл,
уксусная кислота ледяная – 30 мл,
натрия бихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ – 18 г,
бензол – 15 мл.

Оборудование: круглодонная колба 100 мл (емкость), капельная воронка, термометр, обратный холодильник, охлаждающая баня с температурой 15 °C, нагревательная баня, установка отгонки под водяным паром (рис. 3).

Алгоритм проведения эксперимента

В круглодонную колбу емкостью 100 мл наливают 30 мл уксусной кислоты и растворяют в ней 18 г натрия бихромата. Раствор охлаждают на водяной бане до 15 °C. Затем при постоянном перемешивании содержимого колбы прикапывают в течение 20 минут раствор циклогексанола 13,5 г в 15 мл бензола, охлажденного до 15 °C.

Через несколько минут смесь застывает в виде желто-коричневой кристаллической массы, которая в ходе дальнейшей реакции превращается в черно-коричневый раствор.

Затем температуру бани поднимают до 60 °C и при этой температуре выдерживают 30 минут. После чего смесь нагревают еще в течение 10 минут при 80 °C и отгоняют из нее циклогексанон с водяным паром.

Дистиллят насыщают NaCl и экстрагируют эфиром.

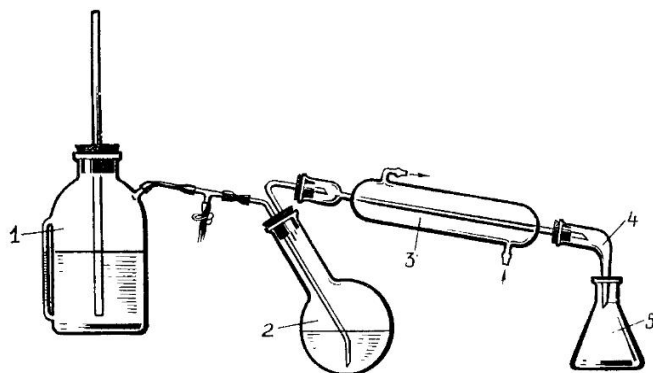


Рис. 3. Установка для перегонки с водяным паром:
 1 – парогенератор; 2 – водоотделитель, перегонная колба;
 3 – холодильник; 4 – аллонж; 5 – приемник

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Для определения выхода продукта В взвешивают количество образовавшегося циклогексанона – M_1 . Рассчитывают количество циклогексанона, которое может образоваться, по уравнению реакции – M_0 .

Находят выход продукта:

$$B = M_1 / M_0 \times 100.$$

Лабораторная работа 2 **Получение оксима циклогексанона**

Цель работы: синтезировать оксим циклогексанона – промежуточный продукт в процессе получения капролактама. Определить выход продукта.

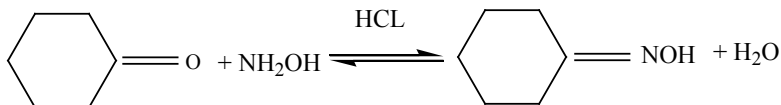
Циклогексаноноксим

Молекулярная масса (а.е.м.): 113,16.

Температура плавления (°C): 88.

Температура кипения (°C): 208.

Реакция оксимирования протекает по следующей схеме:



Первый вариант

Реактивы:

гидроксиламин солянокислый — 7 г,

ацетат натрия — 10 г,

вода — 30 мл,

циклогексанон — 7,5 мл.

Оборудование: коническая колба 100 мл (емкость), водяная баня, воронка Бюхнера, весы, секундомер, цилиндр.

Алгоритм проведения эксперимента

В конической колбе емкостью 100 мл растворяют 7 г солянокислого гидроксиламина и 10 г кристаллического ацетата натрия в 30 мл воды.

К полученному раствору прибавляют в течение 5 минут 7,5 мл циклогексанона (порциями по 1,5 мл) при перемешивании. Содержимое колбы встряхивают (примерно в течение 0,5 часа), при этом происходит выделение тепла. Если колба становится очень горячей, ее слегка охлаждают в бане с холодной водой. Когда саморазогревание прекратится, колбу плотно закрывают корковой пробкой и энергично встряхивают в течение 3 минут. При последующем охлаждении реакционной смеси холодной водой выпадает осадок оксима циклогексанона, который отсасывают на воронке Бюхнера (рис. 4).

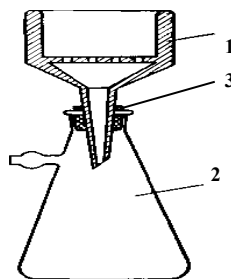


Рис. 4. Установка для фильтрования под вакуумом:

1 — колба Бунзена;

2 — воронка Бюхнера;

3 — резиновая пробка

Затем его промывают на фильтре небольшим количеством холодной воды, тщательно отжимают стеклянной пробкой и высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход оксима циклогексанона 5 г.

Второй вариант

Реактивы:

гидроксиламин солянокислый (гидроксиламин гидрохлорид) — 10,6 г,
ацетат натрия (тригидрат) — 16,6 г,
вода — 40 мл,
циклогексанон — 10 г (10,6 мл),
диэтиловый эфир (или метил-*трет*-бутиловый) — 75 мл,
сульфат натрия безводный.

Оборудование: 3-горлая колба 100 мл (ёмкость), мешалка с электроприводом, капельная воронка, термометр, обратный холодильник, водяная баня, делительная воронка, установка отгонки под вакуумом, секундомер, баня со льдом, весы.

Алгоритм проведения эксперимента

В 3-горлую колбу ёмкостью 100 мл, снабжённую механической мешалкой, капельной воронкой и термометром (рис. 5), помещают раствор гидрохлорида гидроксиламина и ацетата натрия в 40 мл воды, раствор нагревают на водяной бане до 60 °С. К полученному раствору прибавляют циклогексанон по каплям при энергичном перемешивании. Перемешивание продолжают 30 минут, смесь охлаждают до 0 °С, выпавший осадок оксима циклогексанона отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. 4).

Фильтрат переносят в делительную воронку и экстрагируют эфиром (3 × 25 мл). Отфильтрованный ранее осадок

растворяют в полученном эфирном экстракте, раствор сушат безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывают, растворитель уда-

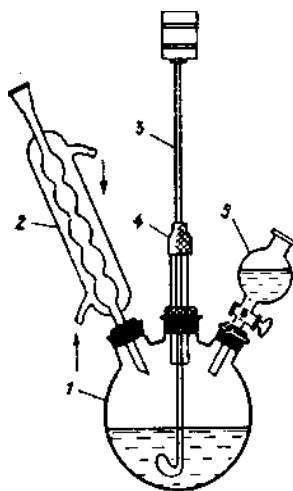


Рис. 5. Установка синтеза:

- 1 — реакционная колба; 2 — обратный холодильник; 3 — мешалка;
4 — резиновый уплотнитель;
5 — капельная воронка

ляют, остаток — оксим циклогексанона. Выход 70 %. Для дополнительной очистки оксим можно перегнать в вакууме (рис. 2) при 104 °С/12 мм рт. ст. t пл. 90 °С.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Для определения выхода продукта взвешивают количество образовавшегося оксима циклогексанона — M_1 . Рассчитывают количество оксима циклогексанона, которое может образоваться, по уравнению реакции — M_0 .

Находят выход продукта:

$$B = M_1/M_0 \times 100.$$

Лабораторная работа 3 **Получение капролактама**

Цель работы: синтезировать капролактама. Определить выход продукта.

Реактивы:

циклогексаноноксим — 8 г,

серная кислота концентрированная (плотность 1,83 г/см³) — 7 мл,

аммиак водный, 20 %,

хлороформ — 100 мл,

лед — 40 г,

индикаторная бумага.

Оборудование: 3-горлая колба 50 мл (емкость), мешалка с электроприводом, капельная воронка, термометр, обратный холодильник, водяная баня, делительная воронка, весы, секундомер, установка отгонки под вакуумом.

Алгоритм проведения эксперимента

В химический стакан помещают 4 мл концентрированной H_2SO_4 , прибавляют 8,0 г оксима циклогексанона, хорошо перемешивая и не позволяя температуре подниматься выше +20 °С. Собирают установку (рис. 2), используя 3-горлую круглодонную колбу емкостью 50 мл. В колбу помещают 3 мл H_2SO_4 , нагревают ее до 120 °С и прибавляют по каплям при перемешивании раствор оксима в H_2SO_4 , приготовленный ранее.

Реакция сильно экзотермична! В случае понижения температуры до 115 °С немедленно прекратить прибавление раствора оксима и понижать температуру в колбе с помощью внешнего нагрева (бани). В противном случае реакция избытка оксима может привести к сильному разогреву и выбросу реакционной массы из колбы.

После прибавления всего количества раствора оксима смесь нагревают 20 минут при 125–130 °С, охлаждают до комнатной температуры и выливают на мелкоизмельченный лед. Полученную массу нейтрализуют водным аммиаком до $\text{pH} = 7,0$, следя за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше +20 °С. После нейтрализации смесь переносят в делительную воронку и экстрагируют хлороформом (4 × 25 мл). Хлороформный экстракт промывают водой, сушат безводным CaCl_2 , растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме (рис. 2) $t_{\text{кип}}$ 140 °С/12 мм рт. ст., $t_{\text{пл}}$ 68 °С.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Для определения выхода продукта В взвешивают количество образовавшегося капролактама — M_1 . Рассчитывают количество капролактама, которое может образоваться, по уравнению реакции — M_0 .

Находят выход продукта:

$$B = M_1 / M_0 \times 100.$$

Лабораторная работа 4

Экстракция капролактама из лактамного масла трихлорэтиленом

Цель работы: выделить капролактама из полупродукта производства капролактама — лактамного масла.

Реактивы:

лактамное масло — 80 г,

трихлорэтилен — 160 г.

Оборудование: термометр, делительная воронка, весы лабораторные, штатив, стаканы, цилиндр, ареометры.

Алгоритм проведения эксперимента

Взвесить 80 г лактамного масла и поместить в делительную воронку, добавить 160 г трихлорэтилена.

Делительную воронку закрыть пробкой и энергично переворачивать в течение 20 минут. После этого воронку закрепить на штатив и ждать, когда произойдет разделение смеси на 2 слоя. Нижний слой – экстракт слить в предварительно взвешенный стакан и определить массу экстракта. Экстракт переместить в цилиндр, термостатировать при 20 °С и определить плотность экстракта.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

По табл. 2 определить содержание капролактама в экстракте – С.

Рассчитать количество полученного капролактама В, исходя из массы экстракта М и процентного содержания в нем капролактама:

$$B = M \times C/100.$$

Таблица 2

Зависимость плотности раствора при 20 °С от массовой доли капролактама в трихлорэтилене

Плотность раствора, г/см ³	Массовая доля капролактама, С, %	Плотность раствора, г/см ³	Массовая доля капролактама, С, %
1,205	43,2	1,335	24,2
1,210	42,2	1,340	23,2
1,215	41,6	1,345	22,4
1,220	40,8	1,350	21,4
1,225	40,0	1,355	20,6
1,230	39,4	1,360	19,6
1,235	38,6	1,365	18,8
1,240	38,0	1,370	18,0
1,245	37,2	1,375	17,0
1,250	36,6	1,380	16,0
1,255	35,8	1,385	15,0
1,260	35,2	1,390	14,2
1,265	34,4	1,395	13,2
1,270	33,6	1,400	12,2
1,275	33,0	1,405	11,4
1,280	32,4	1,410	10,6
1,285	31,6	1,415	9,6
1,290	31,0	1,420	8,8

Плотность раствора, г/см ³	Массовая доля капролактама, С, %	Плотность раствора, г/см ³	Массовая доля капролактама, С, %
1,295	30,2	1,425	8,0
1,300	29,6	1,430	7,0
1,305	29,0	1,435	6,0
1,310	28,2	1,440	5,2
1,315	27,4	1,445	4,2
1,320	26,6	1,450	3,4
1,325	26,0	1,455	2,4
1,330	25,0		

2. АНАЛИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ И ДРУГИХ СРЕД ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА

Лабораторная работа 5 Измерение массовой доли низкомолекулярных соединений в водных растворах капролактама рефрактометрическим методом

Цель работы — определить содержание капролактама в водном растворе.

Реактивы: спирт этиловый ректификованный, вода дистиллированная.

Приборы и оборудование: рефрактометр; термостат, весы лабораторные общего назначения; бюретка; колбы, 100 см³; воронка.

Алгоритм проведения эксперимента

Метод измерения — рефрактометрический, основанный на измерении показателя преломления растворов. Методика предназначена для измерений массовой доли низкомолекулярных соединений в экстракционных водах, дистилляте из гидрозатворов и лактам-воде после сепараторов рефрактометрическим методом в диапазоне массовых долей от 1 до 83 %.

Перед началом работы поверхность призм рефрактометра промывают диэтиловым эфиром и спиртом, проверяют правильность установки нулевой точки рефрактометра и приступают к определению показателя преломления раствора капролактама. Для этого поверхность измерительной призмы осторожно протирают ваткой, смоченной исследуемой жидкостью, и наносят на эту поверхность несколько её капель. Призмы закрывают и, вращая их, наводят границу светотени на крест нитей окуляра. Компенсатором устраняют спектр.

При отсчете показателя преломления три десятичных знака берут по шкале рефрактометра, а четвертый — приблизительно. Затем сдвигают границу светотени, снова совмещают её с центром визирного креста и делают повторный отсчет. Таким образом, производят

три или пять отсчетов, после чего промывают и протирают рабочие поверхности призм. Исследуемое вещество снова наносят на поверхность измерительной призмы и проводят вторую серию измерений.

Из полученных данных берут среднее арифметическое значение.

При выполнении измерений массовой доли капролактама в водных растворах выполняют следующие операции.

Анализируемые водные растворы помещают в термостат и термостатируют при температуре $(25 \pm 0,2)^\circ\text{C}$. Для термостатирования призм и анализируемых растворов рефрактометрический блок соединяют с циркуляционным термостатом.

На поверхность измерительной поверхности призмы рефрактометра наносят стеклянной палочкой 2–3 капли приготовленных растворов (не касаясь палочкой поверхности призмы) и снимают отсчет по шкале показателей преломления при температуре $(25 \pm 0,2)^\circ\text{C}$. Показатели преломления измеряют с точностью до 0,0001.

Если анализируемый раствор содержит более 50 % капролактама, то его разбавляют по массе в два раза. При расчете учитывают коэффициент разбавления.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Обработку результатов измерений массовой доли капролактама в водных растворах выполняют следующим образом:

1. Массовую долю капролактама в водных растворах (X , %) определяют по табл. 3.

2. Массовую долю капролактама в водных растворах при разбавлении пробы (X_p , %) вычисляют по формуле: $X_p = 2X$.

3. Массовую долю капролактама в анализируемой пробе (X_{cp} , %) определяют как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений по формуле

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

где X_1 и X_2 – результаты параллельных определений, %.

Результат измерений округляют до двух значащих цифр.

Таблица 3

Содержание капролактама в водном растворе капролактама
при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

n_D^{20}	X, %	n_D^{20}	X, %	n_D^{20}	X, %	n_D^{20}	X, %
1,3325	0,0	1,3513	11,4	1,3686	21,9	1,3860	32,4
1,3330	0,3	1,3518	11,7	1,3691	22,2	1,3865	32,7
1,3335	0,6	1,3523	12,0	1,3696	22,5	1,3870	33,0
1,3340	0,9	1,3528	12,3	1,3701	22,8	1,3874	33,3
1,3345	1,2	1,3533	12,6	1,3706	23,1	1,3879	33,6
1,3350	1,5	1,3538	12,9	1,3711	23,4	1,3884	33,9
1,3355	1,8	1,3543	13,2	1,3716	23,7	1,3889	34,2
1,3360	2,1	1,3548	13,5	1,3721	24,0	1,3894	34,5
1,3365	2,4	1,3553	13,8	1,3726	24,3	1,3899	34,8
1,3370	2,7	1,3558	14,1	1,3731	24,6	1,3904	35,1
1,3375	3,0	1,3563	14,4	1,3736	24,9	1,3909	35,4
1,3379	3,3	1,3568	14,7	1,3741	25,2	1,3914	35,7
1,3384	3,6	1,3573	15,0	1,3746	25,5	1,3919	36,0
1,3389	3,9	1,3577	15,3	1,3751	25,8	1,3924	36,3
1,3394	4,2	1,3582	15,6	1,3756	26,1	1,3928	36,6
1,3399	4,5	1,3587	15,9	1,3761	26,4	1,3934	36,9
1,3404	4,8	1,3592	16,2	1,3766	26,7	1,3939	37,2
1,3409	5,1	1,3597	16,5	1,3771	27,0	1,3944	37,5
1,3414	5,4	1,3602	16,8	1,3775	27,3	1,3949	37,8
1,3419	5,7	1,3607	17,1	1,3780	27,6	1,3954	38,1
1,3424	6,0	1,3612	17,4	1,3785	27,9	1,3959	38,4
1,3429	6,3	1,3617	17,7	1,3790	28,2	1,3964	38,7
1,3434	6,6	1,3622	18,0	1,3795	28,5	1,3969	39,0
1,3439	6,9	1,3627	18,3	1,3800	28,8	1,3973	39,3
1,3444	7,2	1,3632	18,6	1,3805	29,1	1,3978	39,6
1,3449	7,5	1,3637	18,9	1,3810	29,4	1,3983	39,9
1,3454	7,8	1,3642	19,2	1,3815	29,7	1,3988	40,2
1,3459	8,1	1,3647	19,5	1,3820	30,0	1,3992	40,5
1,3464	8,4	1,3652	19,8	1,3825	30,3	1,3998	40,8
1,3469	8,7	1,3657	20,1	1,3830	30,6	1,4003	41,1
1,3474	9,0	1,3662	20,4	1,3835	30,9	1,4008	41,4
1,3478	9,3	1,3667	20,7	1,3840	31,2	1,4013	41,7
1,3483	9,6	1,3657	20,1	1,3830	30,6	1,4018	42,0
1,3488	9,9	1,3662	20,4	1,3835	30,9	1,4023	42,3
1,3493	10,2	1,3667	20,7	1,3840	31,2	1,4028	42,6
1,3498	10,5	1,3672	21,0	1,3845	31,5	1,4033	42,9
1,3503	10,8	1,3676	21,3	1,3850	31,8	1,4038	43,2
1,3508	11,1	1,3681	21,6	1,3855	32,1	1,4043	43,5

n_D^{20}	X, %	n_D^{20}	X, %	n_D^{20}	X, %	n_D^{20}	X, %
1,4048	43,8	1,4236	55,2	1,4424	66,6	1,4612	78,0
1,4053	44,1	1,4241	55,5	1,4429	66,9	1,4617	78,3
1,4058	44,4	1,4246	55,8	1,4434	67,2	1,4622	78,6
1,4063	44,7	1,4251	56,1	1,4439	67,5	1,4627	78,9
1,4068	45,0	1,4256	56,4	1,4444	67,8	1,4632	79,2
1,4072	45,3	1,4261	56,7	1,4449	68,1	1,4637	79,5

Лабораторная работа 6

Изучение ИК-спектров капролактама

Цель работы:

- научиться расшифровывать спектр сложных органических веществ;
- освоить навыки качественного анализа капролактама;
- изучить инфракрасные спектры промышленного образца капролактама для идентификации примесей.

Приборы и принадлежности: спектрофотометр, картотека спектров органических веществ.

Алгоритм проведения эксперимента

Оптические спектры молекул получаются при изменении трех видов внутренней энергии молекул: энергии электронов; энергии колебания атомов в молекуле относительно некоторого положения равновесия; энергии вращения всей молекулы, подобно волчку, вокруг своей собственной оси, то есть

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{к}} + E_{\text{вр}}.$$

Каждому из этих видов внутренней энергии для молекул данного вещества соответствует свой набор энергетических уровней. Расстояние между уровнями, их количество и относительное расположение полностью определяется строением молекул вещества.

Возбуждая тот или иной вид внутренней энергии молекул, получают молекулярные спектры: вращательные, колебательные, электронные.

Для возбуждения вращательного спектра нужна небольшая энергия — 0,005–0,025 эВ, для колебания атомов в молекуле — 0,05–0,5 эВ, для возбуждения электронных спектров — 5–10 эВ

(эВ — внесистемная единица электрон-вольт). Однако в чистом виде не удастся получить электронные и колебательные спектры. Одновременно с возбуждением колебаний атомов изменяется и скорость вращения всей молекулы. Поэтому спектр получается колебательно-вращательным.

Для получения спектров поглощения надо на вещество направить излучение, необходимое для возбуждения того или иного вида внутренней энергии. Возбуждение электронных спектров осуществляется ультрафиолетовым и видимым излучением, колебательные спектры требуют квантов ИК-излучения, вращательные — квантов микроволнового излучения или дальнего ИК-излучения.

В методе ИК-спектроскопии наиболее широкое распространение получило исследование ИК-спектров поглощения, возникающих при прохождении ИК-излучения через вещество. Каждое вещество имеет свой колебательный спектр. Число полос поглощения в спектре, ширина, форма, интенсивность определяются структурой и химическим составом вещества. Это дает возможность по ИК-спектрам проводить качественный и количественный анализы вещества во всех агрегатных состояниях.

Обычно под ИК-областью подразумевают более узкий интервал длин волн от 2,5 до 16 мк, что соответствует интервалу волновых чисел $4000\text{--}625\text{ см}^{-1}$.

При выполнении работы необходимо:

- 1) приготовить образцы исследуемого вещества для снятия ИК-спектров;
- 2) снять ИК-спектры выбранных вами веществ или изучить спектры снятых ранее веществ.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Для проведения качественного анализа проб по инфракрасным спектрам необходимо провести интерпретацию инфракрасного спектра. При этом необходимо сочетание экспериментальных данных с теоретическим расчетом. Изучение инфракрасных спектров веществ в настоящее время проводится двумя методами: выявлением характеристических частот и сравнением спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений.

Метод характеристических частот. Молекулы, имеющие одни и те же химические группы, часто имеют одинаковые частоты в спектре. Эти частоты называют характеристическими.

Расшифровка инфракрасного спектра производится следующим образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и высокочастотных полос в области валентных колебаний. По таблицам характеристических частот полосе поглощения относят к колебанию конкретной связи. Наличие той или иной связи подтверждают деформационной полосой поглощения, относящейся к данной связи.

Метод сравнения. Идентификация неизвестного соединения по инфракрасному спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами. Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров; при этом важнейшим фактором является стандартность условий их регистрации. В настоящее время имеются многочисленные атласы масс-спектров органических и неорганических соединений.

Идентификация веществ по инфракрасному спектру является полностью достоверной только при точном совпадении изучаемого спектра со спектром эталона по положению (частоте), форме и относительной интенсивности всех полос, то есть всей спектральной кривой.

Для расшифровки спектров исследуемых веществ нужно:

- 1) сделать отнесение полос, начиная с области валентных колебаний СН-связи, затем деформационных колебаний. Найти в спектре полосы, ответственные за связи, характерные для капролактама;
- 2) найденные полосы поглощения сравнить с данными табл. 4 и определить, какие примеси присутствуют в капролактаме.

Таблица частот в исследуемом спектре и их отнесение

№ п/п	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	Интерпретация
1		
2		
3		

Таблица 4

Спектральные характеристики капролактама
(характеристические частоты поглощения)

Группа	KBr		
	ν , см^{-1}	ν , см^{-1}	Примечание
-NH-	3297,35	3299,16	Амид – ν_{NH} с Н-связью
-NH-	3211,03	3212,24	В лактаме
Н-связь	3078,98	3074,69	
CH_3	2968,24	2969,69	
-CH ₂ -	2928,70	2929,66	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$
	2856,13	2856,73	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$
Полосы относят к аминокислотам		2666,14	2760–2530
	2618,40	2627,0	
		2573,43	
Амидокислоты	2468,91	2456,74	2640–2360
	2312,68	2311,11	
Арилнитрилы	2199,84	2201,17	2220–2200
	1988,63	1990,68	
-CO в -COOH	1938,72	1945,23	Амидокислоты, 1945–1835
-C=O		1721,97	ν_{CO} , в кетонах и альдегидах
		1709,31	
-C=O	1651,57	1651,21	ν_{CO} , в тв. сост. 1650– 1620, в лактамах
Сост. -NH- C=O		1632,21	Полоса «Амид I»
-CO-«Амид II»		1530,65	1570–1510 Амидокислоты, вторичные, нециклические
		1510,76	
-CH ₂ -	1486,89	1486,29	γ_{HCH} в цикл. алканах
-NH-	1468,81	1469,90	δ_{NH}
-CH ₂ -	1439,15	1440,84	γ_{HCH} , в лактаме
R-CH=CH ₂	1417,45	1416,61	δ_{HCH} плоские

Группа	KBr		
	ν , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	Примечание
-(CH ₂) _n -	1365,14	1366,22	В капролактаме
-(CH ₂) _n -	1351,63	1351,75	С полярными группами-амидом
-CN-	1333,31	1333,67	В лактамах
-CH-	1315,71	1315,83	δ_{CH} в аромат. кислотах
-CHR=CH ₂	1290,39	1290,75	δ_{CH} плоские
-CO- в -COOH	1256,88	1257,36	Производн. карб. кислот 1260–1150
Перв. амид	1198,05	1198,65	Полоса – «Амид III»
		1167,91	1165, CH ₃ OOC-R (алифат. кислот)
	1125,24	1124,99	Аморфная фаза
	1087,86	1088,11	
		1020,23	Кристаллическая фаза
	982,50	982,98	Аморфная фаза
		964,69	Кристаллическая фаза
		892,69	
		867,17	
	824,10	822,77	
-NH-	804,81	807,70	δ_{NH} (оор)

Группа	Жидкая пленка		
	ν , см ⁻¹ (ТГФ)	ν , см ⁻¹ (CCl ₄)	Примечание
-NH-	3305,43	3302,00	Амид – ν_{NH}
-NH-	3229,12	3222,97	ν_{NH} в лактаме
Н-связь	3088,67	3090,24	Н-связь
-CH ₂ -	2927,86	2932,08	$\nu_{CH_2}^{as}$
	2845,28	2855,52	$\nu_{CH_2}^s$
-C=O	1738,73	1732,58	ν_{CO} , в кетонах и альдегидах
	1704,61	1702,32	
Составная полоса	1672,91	1670,01	ν_{CO} , в лактаме (раствор)

Группа	Жидкая пленка		
	ν , см ⁻¹ (ТГФ)	ν , см ⁻¹ (CCl ₄)	Примечание
-NH- C=O	1563,81	1576,10	Амидокислоты 1570—1500
-CO-	1553,08	1558,02	
«Амид II»	1541,02	1538,01	
	1519,80	1524,51	
	1504,0	1506,78	
-CH ₂ -	1474,84	1484,12	γ_{HCH} в циклическ. алканах
-NH-	1457,10	1456,15	δ_{NH} в лактаме
	1437,10	1437,23	
R-CH=CH ₂	1414,0	1415,41	δ_{HCH} плоские
	1364,29	1364,77	В лактаме
-(CH ₂) _n -	1353,44	1353,08	С полярными группами, в том числе с амидом
-CN-	1335,00	1335,60	в лактамах
-CH-	1310,04	1312,33	δ_{CH} в аромат. кислотах
-CHR=CH ₂	1287,02	1286,05	δ_{CH} плоские
-CO- в- COOH	1258,57	1259,17	
Перв. амид	1232,65	1232,53	В аминокислотах
	1197,69	1198,89	
	1163,81	1163,21	
	1123,31	1125,24	
	1087,02	1085,94	
	1058,09		
	980,81	980,57	
	959,11	960,57	
	892,57	892,69	
	868,58	868,94	
	843,14		

3. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА КАПРОЛАКТАМА

Лабораторная работа 7 Определение перманганатного индекса

Цель работы: определить соответствие качества капролактама ГОСТ 7850—86 по содержанию легкоокисляющихся примесей с помощью перманганатного индекса (ПИ).

Реактивы: вода, не содержащая окисляемых веществ; 0,01 н раствор перманганата калия.

Приборы: спектрофотометр, кюветы 50 мм, водяной термостат, стакан на 100 мл, цилиндр на 50 мл, мерная колба на 100 мл, весы технические, секундомер.

Приготовление воды, не содержащей окисляемых веществ

Растворяют 3,2 г перманганата калия в 1 л дистиллированной воды и выдерживают 24 ч. Затем отгоняют 750 мл воды на установке для перегонки, не допуская попадания капель раствора перманганата в дистиллят.

Алгоритм проведения эксперимента

Перманганатный индекс (ПИ). Этот показатель характеризует наличие в капролактаме легкоокисляющихся примесей. Определение ПИ основано на установлении времени обесцвечивания определенного количества KMnO_4 и зависит не только от количества примесей, но и скорости взаимодействия их с KMnO_4 .

Метод основан на сравнении оптических плотностей рабочей и холостой пробы при длине волны 420 нм с использованием спектрофотометра.

Навеску 3 г, взвешенную с точностью 0,01 г, капролактама помещают в чистый сухой стакан и растворяют в 50 мл воды, не содержащей окисляемых веществ. Раствор количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки той же водой и перемешивают, после чего помещают в водяной термостат с температурой $25 \pm 0,5$ °С и выдерживают в течение 30 минут.

К термостатированному раствору капролактама добавляют 2 мл 0,01 н раствора перманганата калия, включая сразу секундомер. Содержимое тщательно перемешивают и вновь термостатируют в течение 9 минут. Затем в одну кювету, толщиной 50 мм, наливают термостатированный раствор, а в другую — воду, не содержащую окисляемых веществ. Оптическую плотность измеряют при длине волны 420 нм точно через 600 с с момента добавления перманганата.

Аналогично поступают с холостой пробой, имеющей вместо раствора капролактама воду, не содержащую окисляемых веществ.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

По полученным значениям оптической плотности рабочей и холостой пробы рассчитывают перманганатный индекс X по соотношению

$$X = 35 (A_1 - A),$$

где A — оптическая плотность холостой пробы; A_1 — оптическая плотность анализируемого (рабочего) раствора.

Лабораторная работа 8 **Определение содержания летучих оснований** **в капролактаме**

Цель работы: определить соответствие качества капролактама ГОСТ 7850—86 по содержанию летучих оснований, в состав которых входят жирные и циклические амины, аммиак, а также ϵ -аминокапроновая кислота, анилин и октагидрофеназин.

Реактивы: 0,01 и 0,1 н растворы NaOH; смешанный индикатор: 0,125 г метилового красного и 0,082 г метиленового синего в 100 мл этанола.

Приборы: весы, цилиндр, пипетки, коническая колба на 250 мл, насадка Кьельдаля, обратный холодильник, колбообогреватель, кипелки.

Алгоритм проведения эксперимента

Метод основан на разложении щелочью солей аммиака и других летучих оснований, отгонке их водяным паром с последующим поглощением раствором серной кислоты. Непрореагировавшую кислоту оттитровывают раствором щелочи.

Навеску капролактама 20 г вносят в колбу, добавляют 200 мл 1 н раствора NaOH и колбу соединяют с насадкой Кьельдаля. К насадке присоединяют холодильник, конец которого опущен на 2–3 мм в 0,1 н H_2SO_4 в конической колбе, содержащей точно 15 мл кислоты (рис. 6). Колбу нагревают, отгоняют 100 мл дистиллята, отделяют от насадки и ополаскивают холодильник 50 мл воды. Непрореагировавшую серную кислоту оттитровывают 0,1 н раствором NaOH до зеленой окраски, используя смешанный индикатор.

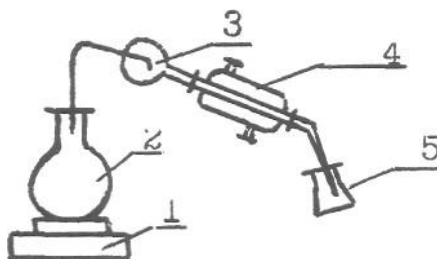


Рис. 6. Схема установки для определения содержания летучих оснований в капролактаме: 1 – колбообогреватель; 2 – круглодонная колба; 3 – насадка Кьельдаля; 4 – холодильник; 5 – колба приемная

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Содержание летучих оснований рассчитывают по формуле

$$A = \frac{(15 - B)0,1 \cdot 100}{g} = \frac{\text{мг - экв}}{\text{кг}},$$

где B – количество 0,1 н NaOH, израсходованное на обратное титрование кислоты, мл; 15 – начальный объем 0,1 н серной кислоты, мл; g – навеска капролактама, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г капролактама.

Лабораторная работа 9

Определение температуры кристаллизации капролактама

Цель работы: определить соответствие качества капролактама ГОСТ 7850–86 по температуре кристаллизации.

Реактивы: капролактама.

Приборы: прибор для определения температуры кристаллизации; термометр с интервалом 50–100 °С (цена деления 0,1 °С) или термометр Бекмана, баня водяная, воронка, линейка.

Алгоритм проведения эксперимента

Метод основан на измерении температуры кристаллизации в процессе охлаждения предварительно расплавленного кристаллического капролактама.

Твердый капролактама помещают в коническую колбу и расплавляют при температуре 77–80 °С на водяной бане. Затем с помощью воронки через отвод заливают в кристаллизационную пробирку. Слой расплавленного капролактама должен быть высотой примерно 60 мм. В пробку помещают термометр и мешалку таким образом, чтобы они не касались дна и стенок, а ртутный резервуар термометра должен находиться на расстоянии 15 мм от дна пробирки.

Кристаллизационную пробирку с помощью резиновой муфты укрепляют в защитном сосуде и собранное устройство закрепляют в кольце штатива (рис. 7).

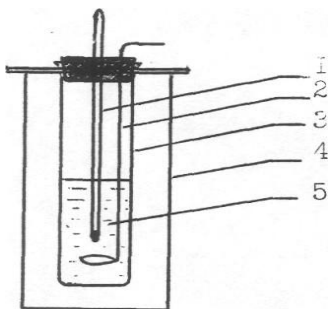


Рис. 7. Прибор для определения температуры кристаллизации:
1 – термометр; 2 – мешалка; 3 – кристаллизационная пробирка;
4 – защитная пробирка; 5 – расплав капролактама

Пробу с помощью мешалки перемешивают и через каждые 20 с фиксируют температуру, которая сначала должна равномерно понизиться, а затем с началом кристаллизации резко возрасти и остаться постоянной не менее 1 минуты. Это показание термометра принимают за температуру затвердевания капролактама.

Лабораторная работа 10

Определение цвета 50%-ного водного раствора капролактама спектрофотометрически

Цель работы: определить соответствие качества капролактама ГОСТ 7850—86 по содержанию в капролактаме окрашивающих веществ, к которым можно отнести нитробензол, соединения железа и др. Кроме того, известно, что окраска капролактама значительно возрастает в процессе хранения, особенно в случае жидкого капролактама.

К примесям, способным изменять окраску капролактама при хранении, можно отнести производные фурана и тетрагидрофурана, летучие основания, ϵ -аминокапроновую кислоту, адипиновую и особенно серную кислоты, соли меди, никеля и серебра, а также сульфат-ион, способный превращаться в двуокись серы, которая образует с капролактамом окрашенные продукты.

Определение цвета 50%-ного раствора капролактама, выраженного в единицах Хазена, выбрано в качестве меры содержания окрашенных примесей в пробе.

Реактивы: капролактама, вода дистиллированная.

Приборы: спектрофотометр, кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм, весы, колба коническая, цилиндр.

Алгоритм проведения эксперимента

Метод основан на спектрофотометрическом измерении оптической плотности 50%-ного водного раствора капролактама при длине волны 390 нм и толщине поглощающего свет слоя 50 мм, которая пересчитывается в единицы Хазена умножением измеренной оптической плотности на постоянный множитель, равный 150, выведенный из измерений оптической плотности разбавленных стандартных растворов платиново-кобальтовой шкалы.

Цвет, выраженный в единицах Хазена (Pt/Co, шкала), — число, указывающее количество платины в миллиграммах на литр в стандартном растворе, оптическая плотность которого, измененная при длине 390 нм, равна оптической плотности 50%-ного водного раствора капролактама, измеренной при тех же самых условиях.

Навеску ($50,0 \pm 0,1$) г капролактама помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и добавляют 50 см^3 дистиллированной воды. Раствор оставляют стоять до тех пор, пока не исчезнут видимые пузырьки воздуха.

Заполняют две кюветы дистиллированной водой. Измеряют спектрофотометром или фотометром разность в поглощении света кюветами при длине волны 390 нм (если это необходимо). Если используют однолучевой спектрофотометр, измеряют возможную разницу в поглощении обеих кювет и вводят поправку в результат, полученный при измерении.

Заменяют дистиллированную воду в измерительной кювете раствором капролактама и измеряют оптическую плотность раствора по отношению к дистиллированной воде при длине волны 390 нм.

Разность между результатами параллельных измерений не должна превышать 0,003 единицы оптической плотности.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Цветность раствора капролактама в единицу Хазена вычисляют по формуле

$$150 \times A_{390},$$

где A_{390} — оптическая плотность раствора капролактама, измеренная при длине волны 390 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм с учетом разницы в поглощении кювет; 150 — коэффициент пересчета в единицу Хазена.

Результат округляют до целого.

Лабораторная работа 11

Определение оптической плотности 50 %-ного водного раствора капролактама

Цель работы: определить соответствие качества капролактама ГОСТ 7850—86 по содержанию примесей по оптической плотности 50%-ного водного раствора капролактама.

Реактивы: капролактама, вода дистиллированная.

Приборы: спектрофотометр, кюветы с толщиной поглощающего свет слоя не менее 1 см, мерная колба на 50 мл, весы технические, колба коническая на 100 мл, цилиндр.

Алгоритм проведения эксперимента

Метод основан на спектрометрическом измерении оптической плотности 50%-ного водного раствора капролактама при длине волны 290 нм.

Взвешивают 25 г капролактама, переносят его в колбу и растворяют его в 25 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают. Затем в одну кювету с толщиной 50 мм наливают раствор, в другую — воду и помещают в спектрофотометр. Измеряют поглощение света при длине волны 290 нм после приведения прибора к нулю.

Для определения поправки на разницу в поглощении кювет заполняют две кюветы водой и определяют поглощение каждой кюветы при длине волны 290 нм.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Оптическую плотность раствора капролактама (A) с массовой долей 50 % при длине волны 290 нм вычисляют по формуле

$$A = A_1 - A_0/l,$$

где A_1 — поглощение раствора капролактама; A_0 — поправка на разницу в поглощении кювет; l — толщина поглощающего слоя кюветы (см).

Лабораторная работа 12

Определение кислотности, щелочности и pH 20%-ного водного раствора капролактама

Цель работы: определить соответствие качества капролактама ГОСТ 7850—86 по кислотности и щелочности, а также pH 20%-ного водного раствора капролактама.

Реактивы: капролактама, вода дистиллированная, соляная кислота концентрацией 0,002 М (н), натрия гидроксид концентрацией 0,002 М (н).

Приборы: прибор для измерения pH, бюретка, мешалка магнитная, цилиндр на 250 мл, стакан на 400 мл, весы лабораторные.

Алгоритм проведения эксперимента

Метод основан на потенциометрическом определении показателей кислотности, щелочности и pH 20%-ного водного раствора капролактама. Концентрацию свободных кислот или оснований

определяют титрованием соответственно разбавленными растворами натрия гидроокиси или соляной кислоты до рН 7,0.

Прибор для измерения рН подготавливают к работе.

Цилиндром отмеряют 120 мл дистиллированной воды, переливают ее в стакан вместимостью 400 мл, установленный на магнитной мешалке. В стакан помещают электроды и включают мешалку.

Измеряют рН воды. Если необходимо, доводят рН воды до 7,0, добавляя в воду из бюретки раствор гидрооксида натрия молярной концентрации 0,002 моль/литр, после чего вносят 30 г капролактама. Содержимое стакана перемешивают до полного растворения капролактама, выдерживают 5 минут, не прекращая перемешивания, и измеряют рН полученного 20%-ного раствора.

При рН = 7 раствор считается нейтральным.

Для измерения кислотности или щелочности рН раствора капролактама доводят до значения рН = 7, добавляя в него из бюретки раствор соляной кислоты, если рН больше 7, или раствор гидрооксида натрия, если рН меньше 7. Записывают объем израсходованного титранта.

Алгоритм обработки экспериментальных данных

Кислотность или щелочность капролактама X , моль/кг, определяют по формуле

$$X = V \times 0,002 \times 1000/30,$$

где V — объем раствора кислоты или щелочи молярной концентрации 0,002 М, израсходованный на титрование раствора капролактама до рН = 7; 30 — масса навески капролактама, г.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

Требования к оформлению отчёта о лабораторных работах

После выполнения всех работ по выбору преподавателя проводится обработка экспериментальных данных и оформление отчета о лабораторном практикуме. Структура лабораторного отчета:

- титульный лист;
- цель работы (объект исследования);
- теоретическая часть;
- экспериментальная часть;
- выводы.

На титульном листе указываются наименование организации, наименование кафедры, название работы, ФИО студента, номер группы, дата постановки (и окончания) опыта, ФИО преподавателя.

В теоретической части дается описание методики проведения опыта, краткая характеристика объекта исследования и его качеств в соответствии с нормативными документами.

Экспериментальная часть включает ход работы по пунктам, в том числе описание наблюдаемых процессов, схемы и краткое описание устройства приборов или установки, полученные результаты анализа, расчеты, графики, таблицы и другие данные.

В выводах анализируются и объясняются полученные результаты.

Текст работы пишется аккуратно, от руки, в ученической тетради или на сброшюрованных листах формата А4.

Требования к технике безопасности при выполнении работ

Выполнение лабораторных работ связано:

- с применением разнообразных химических реактивов (растворов) и приготовлением различных растворов кислот, щелочей и их солей;
- с применением различного электро- и нагревательного оборудования, перемешивающих устройств, аналитических физико-химических приборов.

Основные правила безопасной работы в лаборатории

1. Работать в лаборатории разрешается только в спецодежде — в хлопчатобумажном халате. Одежда из искусственных волокон может оплавиться под воздействием химических веществ или температуры, что может привести к термическому ожогу.

2. Строго следовать методике или инструкции по проведению лабораторной работы. Обращать особое внимание на количество и единицы (объем, масса) применяемых реактивов, а также последовательность их добавления. Выполнение в лаборатории работ, не связанных с заданием, запрещается.

3. На всех склянках с реактивами должны быть этикетки с указанием названия реактива, его концентрации и чистоты. Не использовать реактивы без этикеток.

4. Любое химическое вещество таит в себе потенциальную опасность, поэтому перед проведением опытов необходимо изучить свойства применяемых исходных реактивов, промежуточных веществ и конечных продуктов, ожидаемых в результате проводимого химического процесса.

5. Не пробовать неизвестное вещество на вкус (может быть высокотоксичным) или на ощупь (можно получить химический ожог).

6. Проверяя запах вещества, не наклоняться над сосудом, не вдыхать пары или газы, а направлять их к себе движением руки.

7. Работать с ядовитыми, вредными веществами при плохой или недостаточной вентиляции недопустимо. Работу с сильно ядовитыми, вредными веществами, с концентрированными кислотами и щелочами, с легко летучими соединениями проводить только в вытяжном шкафу.

8. При выполнении опасных работ в лаборатории должно находиться не менее двух человек. При несчастном случае с одним, второй должен оказать быструю помощь, принять меры к ликвидации аварии (обесточить установку, ограничить доступ воздуха, накрыв асбестовым одеялом) или вызвать необходимую службу.

9. Разбавление концентрированных кислот проводить медленным добавлением малых порций кислоты к воде.

10. Принимать и хранить пищу в лаборатории запрещено.

11. Курение в лаборатории недопустимо из-за возможного возгорания и возможного внесения в организм вредных и ядовитых веществ.

12. Сливать в канализацию концентрированные, токсичные, легковоспламеняющиеся и горючие растворы нельзя.

13. После проведения эксперимента вымыть посуду и привести в порядок лабораторный стол. Тщательно вымыть руки. После работы с ядовитыми и токсичными веществами прополоскать рот.

Основные правила безопасной работы на электроприборах

1. Работать только на исправном электрооборудовании и приборах.

2. Не оставлять без присмотра электронагревательные и электроизмерительные приборы.

3. В случае воспламенения горючей жидкости (ГЖ) необходимо:

- немедленно выключить электронагревательные приборы и вентиляцию;
- вынести из помещения все склянки с ЛВЖ и ГЖ;
- применить наиболее эффективные для данного случая средства пожаротушения.

4. Воспламенившиеся ЛВЖ, не смешивающиеся с водой, необходимо тушить противопожарной кошмой, порошковым огнетушителем.

5. Горящие электропровода и электроприборы, находящиеся под напряжением, необходимо обесточить и тушить противопожарной кошмой, порошковым огнетушителем.

6. Запрещается тушить водой электропроводку и электроприборы под напряжением.

Библиографический список

1. Производство капролактама / под ред. В.И. Овчинникова и В.Р. Ручинского. — М. : Химия, 1977. — 264 с.
2. Сухорослова, М.М. Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ / М.М. Сухорослова, В.Т. Новиков, В.Г. Бондалетов. — Томск : Изд-во ТПУ, 2002. — С. 113.
3. Практикум по органической химии / под ред. Н.С. Зефинова. — М. : Бином, Лаборатория знаний, 2010. — С. 178.
4. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты / под ред. М.С. Фурмана, А.М. Гольдмана. — М. : Химия, 1967. — 240 с.
5. Агрономов, А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме / А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. — 2-е изд. — М. : Химия, 1974. — С. 122.
6. Чибиряев, А.М. Практикум по органической химии. Лабораторные работы. Вып. 1 / А.М. Чибиряев, В.А. Резников. — Новосибирск : НГУ, 2005. — С. 60.
7. Прянишников, Н.Д. Практикум по органической химии / Н.Д. Прянишников. — М. : Госхимиздат, 1956. — С. 200.
8. Лабораторные работы по органическому синтезу / О.А. Птицина [и др.]. — М. : Просвещение, 1979. — С. 193.
9. Лабораторные работы по органической химии / под ред. О.Ф. Гинзбурга, А.А. Петрова. — М. : Высш. шк., 1974. — С. 118–130.
10. Одабашьян, Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза / Г.В. Одабашьян, В.Ф. Швец. — М. : Химия, 1992. — 240 с.
11. Органикум / Х. Беккер [и др.] ; пер. с нем. К.Б. Заборенко, В.В. Соболя, И.А. Богдановой. — М. : Мир, 1992. — Т. 2. — С. 316.
12. Титце, Л. Препаративная органическая химия. Реакции и синтез в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории / Л. Титце, Т. Айхер ; пер. с нем. ; под ред. Ю.Е. Алексеева. — М. : Мир, 1999. — С. 53.