

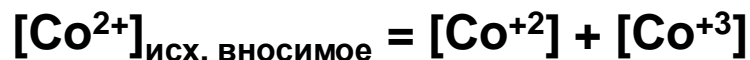
# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

## Основные условия экспериментов

t	80 °C
$\omega(\text{O}_2)$	21%
Растворитель	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Окислитель	$\text{O}_2$
<b>Катализатор</b>	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Промотор	KBr

**В ходе реакции:  $\text{Co}^{+2} \rightleftharpoons \text{Co}^{+3}$**

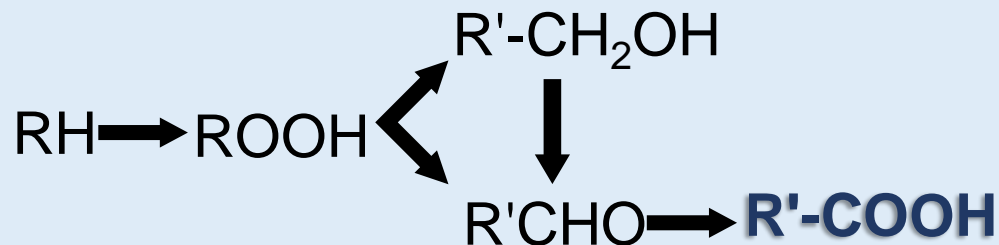
**Материальный баланс по кобальту:**



### **Новый метод анализа МПВ:**

спектрофотометрическое определение  $\Sigma[\text{Co}^{+2}, \text{Co}^{+3}]$  с помощью хлоридных комплексов кобальта

## Обобщенная схема процесса



**Трудности при анализе:**

БК «забывает»  
хроматографическую колонку

### **Новые методы анализа**

**БК и БА**

Кислотно-основное  
титрование

Метод  
окисмирования

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕСИ СОЛЕЙ $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , В ВИДЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

По литературе\*: добавление концентрированной соляной кислоты к солям двухвалентного кобальта приводит к образованию бирюзово-голубых комплексов с максимумом поглощения 660-670 нм.



\* — Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. — М.:Наука,1965, 261 с.

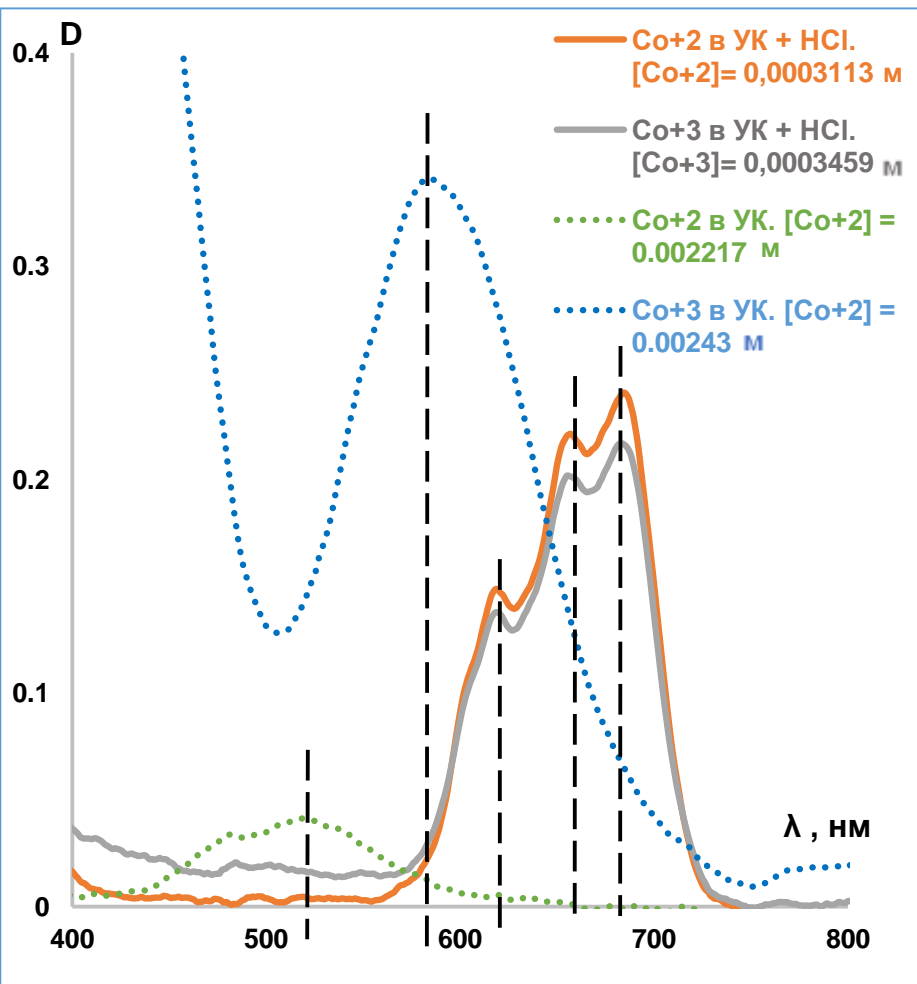


Рис. 1 - Спектрофотометрический анализ солей  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  и образующихся хлоридных комплексов

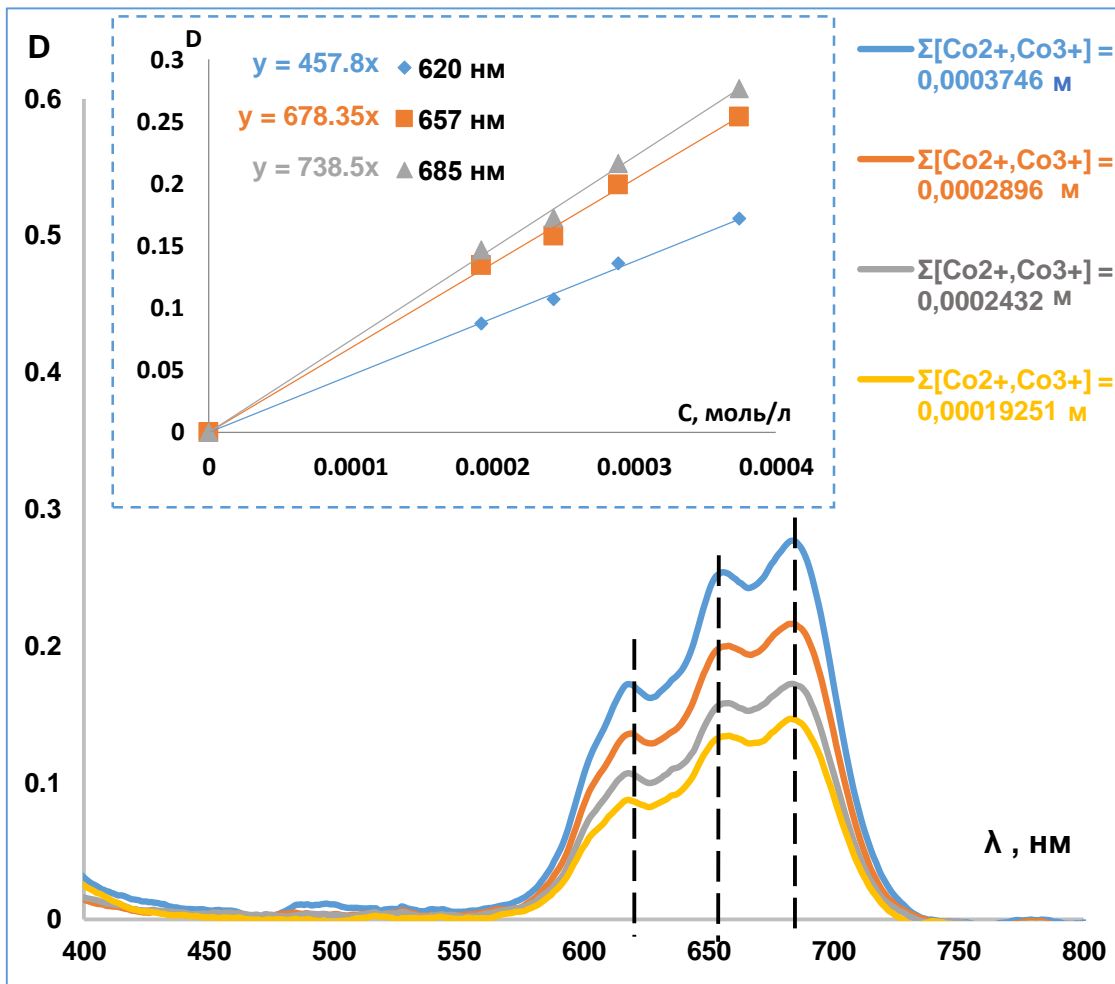
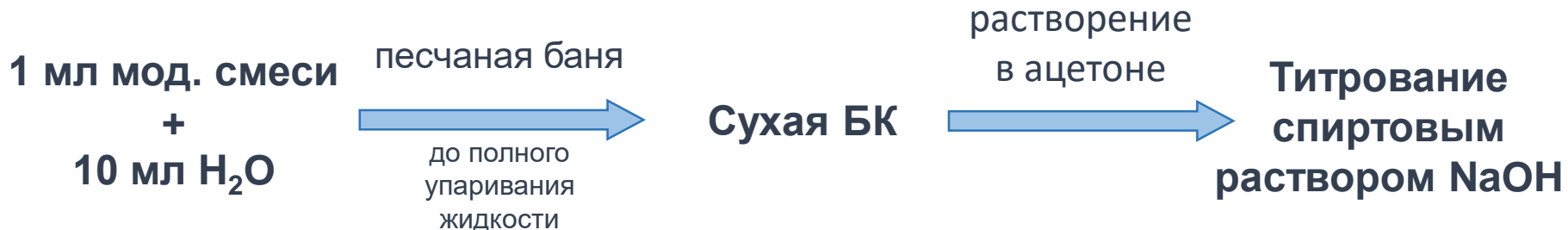


Рис. 2- Анализ хлоридных комплексов смеси солей  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ . Зависимость оптической плотности от концентрации кобальта

# КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ – НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ



**Таблица 1**

Результаты анализа модельного раствора БК в УК (C<sub>БК</sub> = 0,94 моль/л) при различных температурах выпаривания (V<sub>ПРОБЫ</sub> = 1 мл)

t°, °C	n <sub>БК</sub> В ПРОБЕ, МОЛЬ	n <sub>БК</sub> ЭКСП, МОЛЬ
170-180	0,00095	0,00013
	0,00094	0,00018
160-170	0,00093	0,00034
	0,00095	0,00035
140-150	0,00091	0,0008
	0,00092	0,00083
100-110	<b>0,00093</b>	<b>0,00091</b>
	<b>0,00093</b>	<b>0,00089</b>

Δ → min => опт. t° выпаривания = 100-110 °C

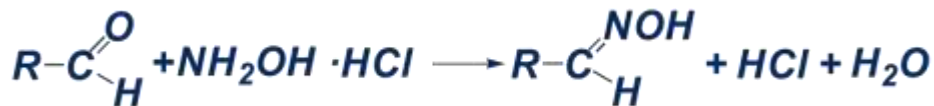
**Таблица 2**

Результаты анализа модельных растворов БК в УК различной концентрации при t°<sub>ВЫПАР</sub> = 110 °C

C <sub>БК</sub> , МОЛЬ/Л	n <sub>БК</sub> В ПРОБЕ, МОЛЬ	n <sub>БК</sub> ЭКСП, МОЛЬ	Δ, %
1	0,000945	0,000925	2,16
	0,000964	0,00094	2,5
0,7	0,00075	0,000745	0,67
	0,00071	0,000695	2,15
0,5	0,000503	0,0005	0,6
	0,000514	0,00051	0,8
0,3	0,000316	0,00031	1,9
	0,000305	0,0003	1,6
0,1	0,000105	0,0001	4,5
	0,000109	0,000105	3,6

# МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

## Метод оксимирования – анализ БА



### Методика анализа

- 0,5 мл пробы\*
  - 20 мл 0,03 н.  $NH_2OH \cdot HCl$  р-р.
  - 30-60 мин  
постоянно перемешивая
  - Индикатор - фенолфталеин
- Титрование 0,03 н. водным раствором NaOH до фиолетового окрашивания

\*- проба предварительно нейтрализована 2,5 н. раствором NaOH

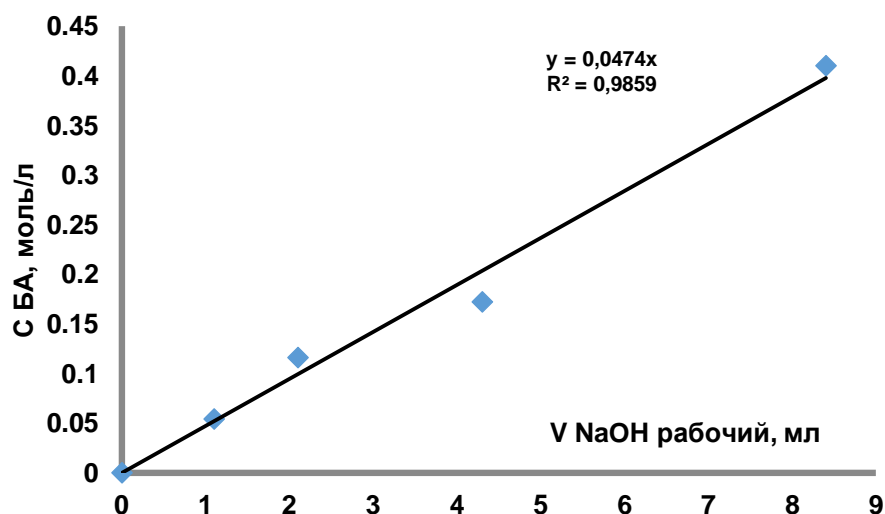


Рис. 3 - Калибровочная зависимость концентрации БА от объема 0,03 н NaOH, использованного на титрование

## Методы анализа индивидуальных ионов $Co^{2+}$ , $Co^{3+}$ , $Br^-$

### Комплексонометрическое определение концентрации $Co^{2+}$

- 1 мл пробы
  - 5 мл  $H_2O$  дист.
  - 15 мл р-ра ЭДТА (0,025 н.)
  - 4,5 мл  $NH_3$  конц.
  - Нагрев до кипения
  - «Эриохром чёрный Т»
- Титрование 0,1 н. водным раствором  $MgSO_4$  до появления фиолетового окраса

### Йодометрическое определение концентрации $Co^{3+}$

- 0,5 мл пробы
  - 5 мл 0,2 н.  $H_2SO_4$  р-р.
  - 1 мл 10 % KI р-р
  - тёмное место-20 мин
- Титрование 0,003 н. водным раствором  $Na_2S_2O_3$  до обесцвечивания

### Определение концентрации бромид-ионов

- 0,5 мл пробы
  - 50 мл  $H_2O$  дист.
- потенциометрическое титрование 0,004 н. водным раствором  $AgNO_3$

# РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ПРОБ. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ЖДИКОФАЗНОМУ ОКИСЛЕНИЮ ТОЛУОЛА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

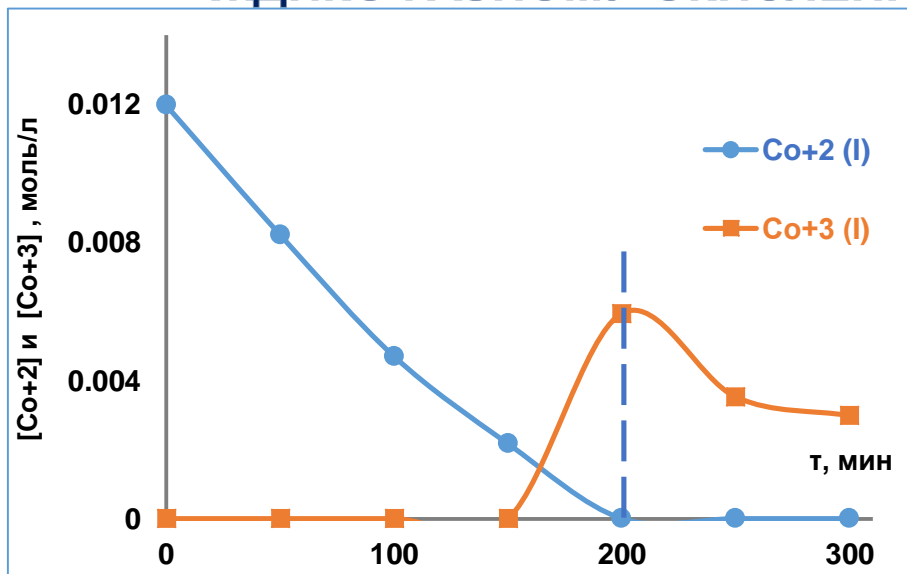


Рис. 4. Зависимость концентрации валентных форм кобальта от времени (спектрофотометрический анализ)

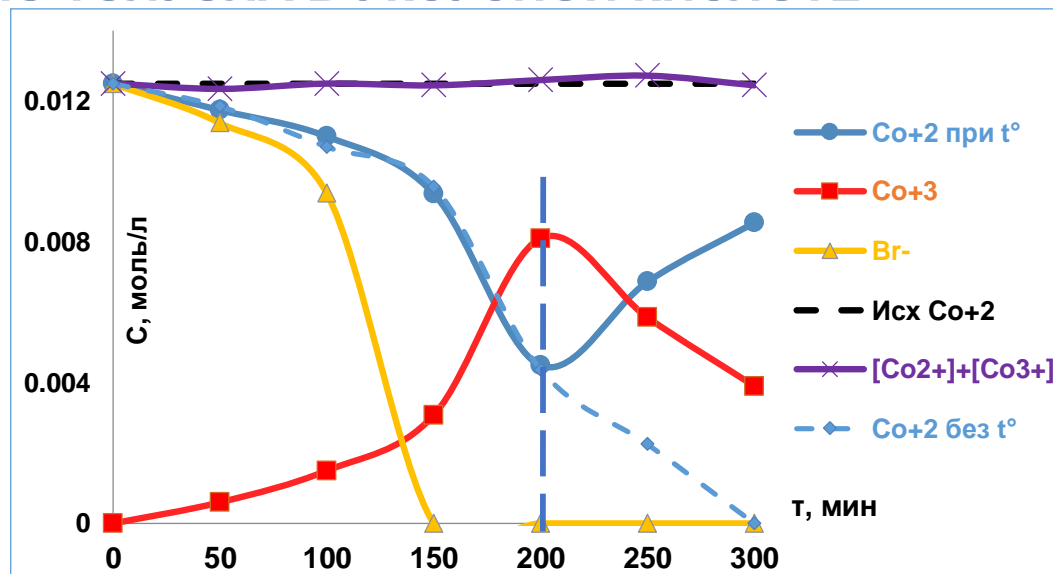


Рис. 6. Результаты титриметрического анализа проб

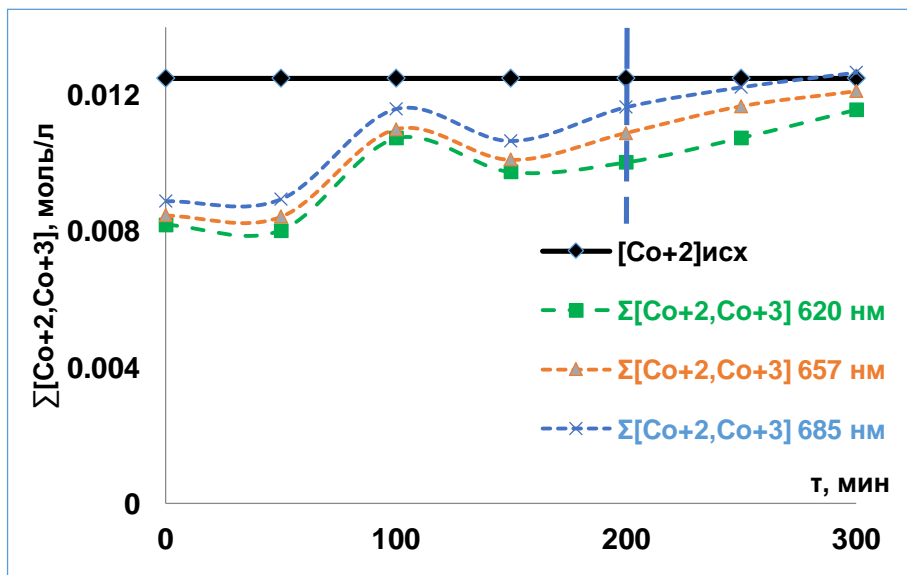


Рис. 5. Результаты спектрофотометрического анализа хлоридных комплексов кобальта

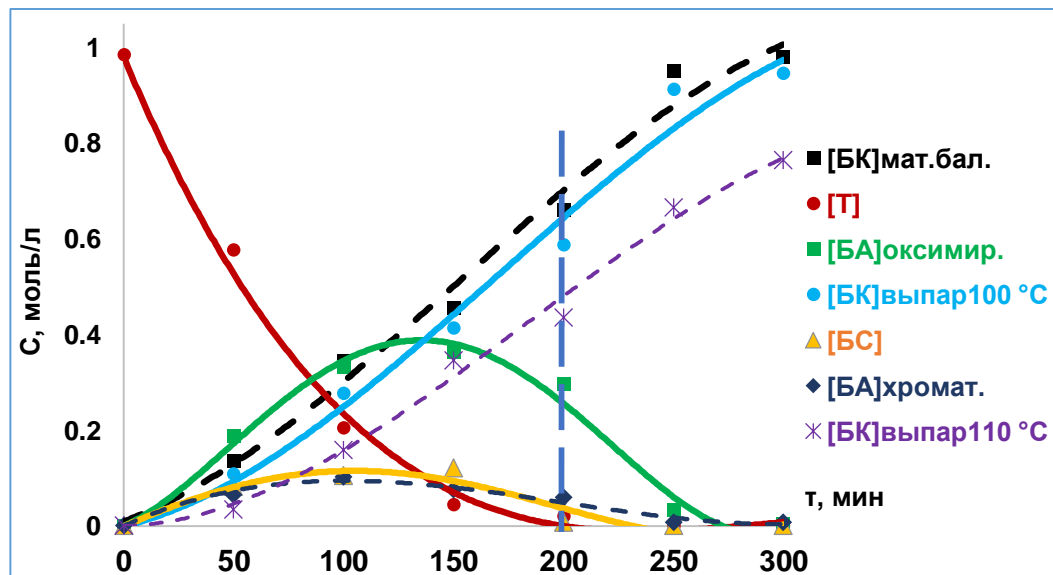


Рис. 7 – Результаты анализа проб на органические вещества