

3. HETEROPOLIVOLFRAMATO SINTEZĖ IR JO OKSIDACIJOS - REDUKCIJOS REAKCIJŲ KINETIKOS TYRIMAS

Ivadas

Heteropolimolibdatai ir heteropolivoframatai naudojami kaip katalizatoriai įvairiose reakcijose, kaip O₂ nešėjai, antivirusiniai preparatai ir pan. Nors jų struktūra bei savybės šiuo metu jau neblogai ištirtos, daugeliui chemikų šie junginiai vis dar atrodo egzotiški, kadangi, išskyrus keletą pritaikymų analizinėje chemijoje, su heteropolijonais laboratorinėje praktikoje susiduriama gana retai.

Šio darbo tikslas yra susintetinti K₅CoW₁₂O₄₀ ir spektrofotometrinio būdu ištirti jo oksidacijos-redukcijos reakcijos su rodanido jonais kinetiką, t.y. nustatyti reakcijos laipsnius oksidatoriaus ir reduktoriaus atžvilgiu bei reakcijos greičio konstantą.

Darbo aprašymas

1. K₅CoW₁₂O₄₀ · 20 H₂O sintezė

4,95 g (0,015 mol) Na₂WO₄·2H₂O ištirpinama 10 ml vandens. Tirpalas parūgštinamas ledine acto rūgštimi (apie 0,75 ml) iki pH=6,5-7,5 (pagal indikatorinį popierėlį).

Kitoje stiklinėlėje silpnai (30-50 °C) šildant 0,63 g (0,0025 mol) Co(CH₃COO)₂·4H₂O yra ištirpinama 4 ml vandens, parūgštinto vienu lašu ledinės acto rūgšties.

Na₂WO₄ tirpalas pašildomas beveik iki virimo ir į jį iš karto supilamas visas kobalto acetato tirpalas (maišant). Mišinys atsargiai pavirinamas apie 10 min ir į verdantį tirpalą pridedama 3,25 g KCl. Gautasis tirpalas ataušinamas iki kambario temperatūros, o gautos nuosėdos atskiriamos filtruojant per Büchner piltuvą. Stiklinėlėje likusioms nuosėdoms suplauti į piltuvą panaudojamas filtratas. Gautos drėgnos nuosėdos nusausinamos rankšluostiniu popieriumi.

Reakcijos produktas (apie 6,25 g) supilamas į 10 ml 2M H₂SO₄ tirpalą ir kelias minutes pašildomas. Neištirpęs likutis nufiltruojamas. Tirpale esantys CoW₁₂O₄₀⁶⁻ jonai oksiduojami kalio persulfatu. Tam tikslui, tirpalas pašildomas iki virimo ir, nuolat maišant, pridedamos nedidelės (apie 0,25 g) kieto K₂S₂O₈ porcijos tol, kol tirpalas tampa auksinės spalvos (viso gali reikėti iki 1,65 g K₂S₂O₈). Persulfato pertekliaus suardymui tirpalas šildomas dar 5 min. Gautasis tirpalas atšaldomas ledo vonioje. Susidarę K₅CoW₁₂O₄₀ · 20 H₂O kristalai

nufiltruojami per Büchner piltuvą ir praplaunami 2-3 ml dietilo eteriu. Baigus filtravimo procedūrą, medžiaga gerai nusausinama rankšluostiniu popieriumi ir sudedama į plastikinį indelį.

2. Oksidacijos - redukcijos reakcijos kinetikos tyrimas

Tiriant reakciją tarp oksidatoriaus $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ ir reduktoriaus SCN^- , oksidatoriaus jonų koncentracijos kitimo priklausomybė nuo pradinės reduktoriaus jonų koncentracijos, stebima spektrofotometru ($\lambda_{\text{max}} \approx 380\div 395 \text{ nm}$). Dėl liekamosios absorbcijos (A_{∞} , kai $t=\infty$) skaičiavimuose naudojamas skirtumas $A-A_{\infty}$.

Oksidatoriaus tirpalo paruošimas:

Paruošiamas 50 ml $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ oksidatoriaus vandeninis tirpalas.

Reduktorius tirpalu paruošimas:

Paruošiami keturi skirtingos reduktoriaus (rodanido) jonų koncentracijos tirpalai po 25 ml:

1. $2\cdot 10^{-2} \text{ M}$ koncentracijos tirpalas ruošiamas 25 ml matavimo kolboje praskiedimo būdu iš 0,1 M KSCN tirpalo papildomai pridedant 10 ml 2,5 M NaNO_3 tirpalo ir skiedžiant dist. H_2O iki bendro 25 ml tūrio.
2. $3\cdot 10^{-2} \text{ M}$ koncentracijos tirpalas ruošiamas 25 ml matavimo kolboje praskiedimo būdu iš 0,1 M KSCN tirpalo papildomai pridedant 10 ml 2,5 M NaNO_3 tirpalo ir skiedžiant dist. H_2O iki bendro 25 ml tūrio.
3. $4\cdot 10^{-2} \text{ M}$ koncentracijos tirpalas ruošiamas 25 ml matavimo kolboje praskiedimo būdu iš 0,1 M KSCN tirpalo papildomai pridedant 10 ml 2,5 M NaNO_3 tirpalo ir skiedžiant dist. H_2O iki bendro 25 ml tūrio.
4. $5\cdot 10^{-2} \text{ M}$ koncentracijos tirpalas ruošiamas 25 ml matavimo kolboje praskiedimo būdu iš 0,1 M KSCN tirpalo papildomai pridedant 10 ml 2,5 M NaNO_3 tirpalo ir skiedžiant dist. H_2O iki bendro 25 ml tūrio.

Spektrofotometrinis tyrimas:

Kiuvetės imamos už kiuvetės kampų (briaunų), sienelių, per kurias vyksta optinis matavimas, **pirštais liesti negalima**. Palietus sieneles pirštais, **matavimų atlikti nebegalima** ir būtina informuoti laborantus bei jas nuvalyti. Taip pat, spektrofotometro optinė celė (kurioje talpinami mėginiai) turi būti laikoma uždaryta. Ji atidaroma tik įdedant/išimant mėginį.

Prieš atliekant spektrofotometrinius tyrimus būtina įsitikinti, kad kiuvetės yra tinkamos naudoti tyrimui. Tam, pirmiausiai spektrofotometru užrašomas vanduo-vanduo absorbcijos spektras (tiek tiriamoji, tiek palyginamoji kiuvetė užpildoma distiliuotu vandeniu) 350-750 nm srityje. Jeigu gautajame spektre yra matoma netiesinė priklausomybė, pakeiskite arba išplaukite kiuvetes ir tuomet pakartokite tyrimą (esant reikalui, kreipkitės į laborantą arba dėstytoją).

Taip pat, prieš kiekvieną pasiruošto tirpalo matavimą rekomenduojama tiriamojo tirpalo kiuvetę, praplauti distiliuotu vandeniu ir nedideliu kiekiu (iki 1 ml) tiriamuoju tirpalu ir tik tuomet ją užpildyti matavimui.

Pradžioje, sumaišius stiklinėlėje **po 2 ml oksidatoriaus tirpalo ir vandens (norint turėti vienodą pradinę oksidatoriaus koncentraciją visuose kinetikos tyrimo matavimuose)** ir supylus į 1 cm kiuvetę, spektrofotometru užrašomas oksidatoriaus absorbcijos spektras 350÷750 nm srityje, palyginamuoju tirpalu naudojant vandenį. Iš gautųjų duomenų nustatomas absorbcijos maksimumas ir jį atitinkantis bangos ilgis (orientacinis bangos ilgis apie 380÷395 nm. Nustatyta absorbcijos reikšmė turi būti apie 0,5÷1,5. Jei absorbcija yra mažesnė arba didesnė, paruošiamas, atitinkamai, didesnės arba mažesnės koncentracijos oksidatoriaus tirpalas. Reduktorius koncentracijos nėra keičiamos.

Prieš atliekant tolimesnius absorbcijos priklausomybės nuo laiko tyrimus, pasiruošiamas 2 ml oksidatoriaus ir 2 ml didžiausios koncentracijos reduktoriaus tirpalas, kuris iki matavimų pabaigos paliekamas stovėti ant palangės. Šis tirpalas bus panaudojamas liekamosios absorbcijos (A_{∞}) nustatymui.

Toliau į stiklinėlę su **2 ml oksidatoriaus tirpalo įpilama 2 ml reduktoriaus mažiausios koncentracijos tirpalo ir greitai sumaišoma ir tuo pat metu pradedamas matuoti laikas nuo reakcijos pradžios, nes pradėjo vykti reakcija.** Tirpalas perpilamas į 1 cm kiuvetę, kuri įstatoma į spektrofotometrą. Praėjus tam tikram pasirinktam laikui (1÷3 min.), pradedama brėžti **absorbcijos priklausomybė nuo laiko prie fiksuoto bangos ilgio (λ_{\max}).** Visų tirpalų adsorbcijos priklausomybės nuo laiko matavimai turi būti pradedami (paspaudžiant “Start” mygtuką) **praėjus tai pačiam laikui trukmei** nuo tirpalų sumaišymo momento (reakcijos pradžios). Tokie pat matavimai atliekami, panaudojant vis didesnės koncentracijos reduktoriaus tirpalus. Kiekvienas matavimas vyksta 10 min.

A_{∞} reikšmei nustatyti, pradžioje pasiruoštas (2 ml oksidatoriaus ir 2 ml didžiausios koncentracijos reduktoriaus) tirpalas, kuris buvo paliktas stovėti ant palangės, supilamas į 1 cm kiuvetę ir pamatuojama jo absorbcija. Tam tikslui spektrofotometras vėl perjungiamas į bangų ilgių sklaidimo režimą ir užrašomas redukuotos formos absorbcijos spektras 350-750 nm srityje (**absorbcijos priklausomybė nuo bangos ilgio**).

Iš gautų duomenų, remiantis pagrindine kinetine lygtimi (1), apskaičiuojami reakcijos laipsniai pagal oksidatorių (m) ir reduktorių (n) bei reakcijos greičio konstanta k:

$$-\frac{dc_{[CoW_{12}O_{40}]^{5-}}}{dt} = k \times c_{SCN^-}^n \times c_{[CoW_{12}O_{40}]^{5-}}^m \quad (1)$$

Kadangi reduktoriaus koncentracija visuose keturiuose bandymuose yra žymiai didesnė negu oksidatoriaus, galima laikyti, kad ji reakcijos metu nekinta. Tokiu atveju, grafiškai nustatant m reikšmę kinetinėje lygtyje, brėžiamos įvairių oksidatoriaus koncentracijos funkcijų (pvz., c, ln(c), c⁻¹) priklausomybės nuo laiko. Kai reakcijos eiga sekama spektrofotometriškai, vietoje koncentracijų naudojamos joms proporcingos absorbcijos reikšmės A-A_∞. Gautos tiesinės priklausomybės koordinatėse (A-A_∞) - t, ln(A-A_∞) - t arba (A-A_∞)⁻¹ - t atitinkamai atspindi m reikšmę 0, 1 arba 2, o tiesių nuolinkiai yra lygūs k'=k·cⁿ_{SCN⁻} reikšmėms. Toliau brėžiama k' - c_{SCN⁻} priklausomybė. Gauta tiesinė priklausomybė rodo, kad n=1, o tiesės nuolinkis atitinka k reikšmę. Apskaičiuojama k reikšmė ir jos matavimo vienetai.

Detalus darbo su spektrofotometru aprašymas yra prie spektrofotometro.

Gautieji rezultatai palyginami tarpusavyje, paaiškinami ir padaromos išvados.

3. Klausimų temos darbo gynimui

Izopoli- ir heteropoli-rūgštys bei jų druskos.

Absorbcija.

Cheminių reakcijų greitis.

4. Literatūra

1. F. Walmsley. Synthesis of a heteropolytungstate and its use in outer-sphere redox kinetics, J. Chem. Educ., 1992, V. 69, N 11, p. 936.
2. P.B. Saxena, Inorganic Polymers. 2007: Discovery Publishing House.