

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

## Įvadas

Heteropolimolibdatai ir heteropolivoframatai naudojami kaip katalizatoriai įvairiose reakcijose, kaip  $O_2$  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, šiaip jau su heteropolijonais laboratorinėje praktikoje susiduriama gana retai.

**Šio darbo tikslas** yra susintetinti  $K_5CoW_{12}O_{40}$  ir spektrofotometriškai 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. $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 20 H_2O$ sintezė

4.95 g (0.015 mol)  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  ištirpinama 10 ml vandens. Tirpalas parūgštinamas ledine acto rūgštimi (apie 0.75 ml) iki  $pH=6.5-7.5$  (pagal indikatorinį popierėlį).

Kitoje stiklinėlėje 0.63 g (0.0025 mol)  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  ištirpinama 4 ml vandens, parūgštinto vienu lašu ledinės acto rūgšties.

$Na_2WO_4$  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. Tirpalą ataušinus iki kambario temperatūros, nuosėdos atskiriamos filtruojant per Büchner piltuvą. Stiklinėlėje likusioms nuosėdoms suplauti į piltuvą panaudojamas filtratas. Gautos drėgnos nuosėdos nusauginamos filtro popieriumi.

Reakcijos produktas (apie 6.25 g) supilamas į 10 ml 2M  $H_2SO_4$  tirpalo ir kelias minutes pašildomas. Neištirpęs likutis nufiltruojamas. Esantys tirpale  $CoW_{12}O_{40}^{6-}$  jonai oksiduojami kalio persulfatu. Tam tikslui tirpalas pašildomas iki virimo ir, nuolat maišant, pridedamos nedidelės (apie 0.25 g) kieto  $K_2S_2O_8$  porcijos tol, kol tirpalas tampa auksinės spalvos (viso gali reikėti apie 1.65 g  $K_2S_2O_8$ ). Persulfato pertekliaus suardymui tirpalas šildomas dar 5 min.

Po to tirpalas atšaldomas ledo vonioje ir susidarę  $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 20 H_2O$  kristalai nufiltruojami per Büchner piltuvą praplaunami dietilo eteriu. Po to medžiaga gerai apspaudžiama tarp filtro popieriaus arba popierinio rankšluosčio ir sudedama į biuksą. Medžiaga laikoma uždarytame biukse.

## 2. Oksidacijos - redukcijos reakcijos kinetikos tyrimas

Tiriant reakciją tarp oksidatoriaus  $CoW_{12}O_{40}^{5-}$  ir reduktoriaus  $SCN^-$ , oksidatoriaus jonų koncentracijos kitimas stebimas spektrofotometriškai esant  $\lambda_{max} \approx 388$  nm. Dėl liekamosios absorbcijos ( $A_\infty$ , kai  $t = \infty$ ) skaičiavimuose naudojamas skirtumas  $A - A_\infty$ .

Paruošiama 50 ml  $2 \cdot 10^{-3}$  M  $K_5CoW_{12}O_{40}$  tirpalo vandenyje ir po 25 ml 1 M  $NaNO_3$  tirpalų, turinčių  $2 \cdot 10^{-2}$  M,  $3 \cdot 10^{-2}$  M,  $4 \cdot 10^{-2}$  M ir  $5 \cdot 10^{-2}$  M  $NaSCN$  (ar  $KSCN$ ). Rodanido jonų tirpalai ruošiami, atitinkamai skiedžiant pradinį 0.1 M  $SCN^-$  tirpalą ir pridedant į kiekvieną kolbutę po 10 ml 2.5 M  $NaNO_3$  tirpalo.

Pradžioje spektrofotometru užrašomas oksidatoriaus absorbcijos spektras 350-750 nm srityje (sumaišius stiklinėlėje po 2 ml oksidatoriaus tirpalo ir vandens ir supylus į 1 cm kiuvetę), palyginamuoju tirpalu naudojant vandenį. Apskaičiuojamas molinis ekstinkcijos koeficientas absorbcijos maksimume esant  $\lambda \approx 388$  nm. Šis matavimas leidžia pakoreguoti tolesnio kinetikos tyrimo sąlygas, kuriame pradinė absorbcijos reikšmė esant 388 nm turi būti apie 0.5-1.5. Jei absorbcija yra mažesnė, tai galima padidinti kiuvetės ilgį arba paruošti didesnės koncentracijos oksidatoriaus tirpalą. Antru atveju tiek pat kartų padidinama ir reduktoriaus tirpalų koncentracijos.

Toliau į stiklinėlę su 2 ml oksidatoriaus tirpalo įpilama 2 ml reduktoriaus mažiausios koncentracijos tirpalo ir užfiksuojamas laikas. Tirpalas sumaišomas ir greitai perpilamas į 1 cm kiuvetę, kuri įstatoma į spektrofotometrą. Praėjus tiksliai 1 min, pradedama brėžti absorbcijos priklausomybę nuo laiko prie fiksuoto bangos ilgio (388 nm). Tokie pat matavimai atliekami, panaudojant vis didesnės koncentracijos reduktoriaus tirpalus.  $A_\infty$  reikšmei nustatyti paskutinis matuotas tirpalas perpilamas atgal į stiklinėlę, pašildomas iki virimo (kad reakcija įvyktų iki galo), ir, ataušinus tirpalą, pamatuojama absorbcija. Po to spektrofotometras vėl perjungiamas į bangų ilgių skleidimo režimą ir užrašomas redukuotos formos absorbcijos spektras 350-750 nm srityje.

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  $A-A_\infty$ . Gautos tiesinės priklausomybės koordinatėse  $(A-A_\infty) - t$ ,  $\ln(A-A_\infty) - t$  arba  $(A-A_\infty)^{-1} - t$  atitinkamai atspindi  $m$  reikšmę 0, 1 arba 2, o tiesių nuolinkiai yra lygūs  $k' = k \cdot c_{SCN^-}^n$  reikšmėms. Toliau brėžiama  $k'$  -  $c_{SCN^-}$  priklausomybė. Gauta tiesinė priklausomybė rodo, kad  $n=1$ , o tiesės nuolinkis atitinka  $k$  reikšmę.

Darbo su spektrofotometru aprašymas yra prie spektrofotometro.

### 3. Klausimų temos darbo gynimui

Izopoli- ir heteropoli-rūgštys bei jų druskos  
Savybės ir panaudojimas

### 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.