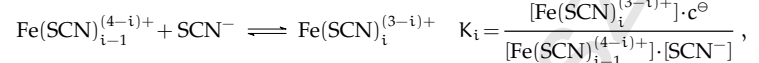
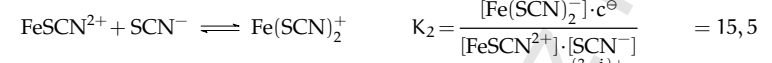
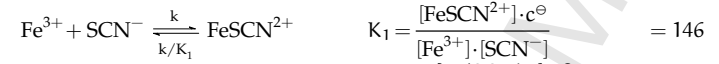


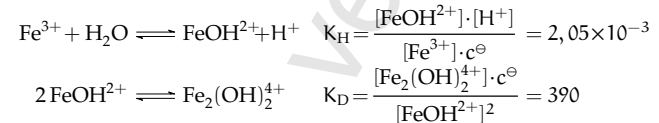
J. F. Bellow, Jr. R. E. Connick és C. P. Coppel cikke (J. Amer. Chem. Soc., 80, 2961–2967 oldalak, 1958) alapján készült.

Egy vas(III)-at és tiocianátionokat tartalmazó vizes oldatban az alábbi egyensúlyi komplexképződési folyamatok játszódnak le (az egyensúlyi állandókat K-val, a standard 1 mol/dm³ koncentrációértéket c^o-sal jelöljük):



ahol i értéke 3 és 6 között lehet. K₁ és K₂ fent megadott értékeit használták az említett cikkben.¹ Mivel K₁ > K₂ és a K₃–K₆ értékek kisebbek a K₂-nél is, ezért gyakorlatilag csak mono-tiocianát komplex keletkezik, ha a vas(III)-ionok igen nagy feleslegben vannak a tiocianát ionokhoz képest. Ekkor az első egyensúly kivételével a többi elhanyagolható.

Ha az oldat pH-ja nagyobb 1–1,5-nél, akkor a vas(III)-akvakomplex jelentős mértékben deprotonálódik, valamint többmagvú komplexeket is képezhet. A folyamatok nagyobb pH-n nem írhatók le csak a fenti egyenletekkel, a következő folyamatok figyelembevétele is szükséges:



A monokomplex koncentrációjának változását leíró sebességi egyenlet:

$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-] - \frac{k}{K_1/c^o} \cdot [\text{FeSCN}^{2+}] \quad (19.1)$$

Ha az alkalmazott kísérleti feltételek mellett a tiocianát nem protonálódik, akkor a reakció tetszőleges időpontjában csak szabadon, vagy monokomplexben kötötten létezhet, így koncentrációja tetszőleges t időpillanatban megadható a

$$[\text{SCN}^-]_t = [\text{FeSCN}^{2+}]_\infty + [\text{SCN}^-]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}]_t \quad (19.2)$$

kifejezéssel (t=∞ az egyensúlyi koncentrációt jelenti). Ha a (19.2) kifejezést behelyettesítjük a (19.1) egyenletbe, [SCN⁻]_∞ értékét a K₁ kifejezéséből kiszámítjuk, valamint feltételezzük a [Fe³⁺] állandóságát (nagy feleslegben van!), akkor átrendezés és a t index elhagyása után a

$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} = k \cdot ([\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}]) \cdot \left([\text{Fe}^{3+}] + \frac{1}{K_1/c^o} \right) \quad (19.3)$$

¹ A gyakorlat során K₂-t nem használjuk, K₁ értékét pedig az ln K₁ = 454/T + 0,429 · I + 2,98 empirikus képlettel lehet kiszámolni adott T termodinamikai hőmérsékleten és I ionerősségen. A képlet a IUPAC által megadott stabilitási állandókból lett meghatározva, és a vizsgálható hőmérséklet- és ionerősségtartományban legalább 5 %-os pontossággal adja meg K₁ értékét.

19. gyakorlat (☞)

A VAS(III) – TIOCIANÁT REAKCIÓ KINETIKÁJÁNAK VIZSGÁLATA A MEGÁLLÍTOTT ÁRAMLÁS MÓDSZERÉVEL

Elméleti alap: Atkins: Fizikai Kémia, 26.1–3 (4. kiadás), vagy 25.1–3 (6. kiadás) fejezetek

19.1. Bevezetés

A kémiai reakciókat sebességük alapján korábban két nagy csoportba sorolták. Az egyikbe azok a reakciók tartoztak, amelyek sebességét meg tudták határozni, a másik csoportot pedig azok a reakciók alkották, amelyek sebességét (a reakció lassúsága vagy gyorsasága miatt) nem tudták megmérni. Gyors reakcióknak azokat a reakciókat nevezték, amelyek kevesebb, mint egy másodperc alatt lejátszódnak.

Az ún. stopped-flow (megállított áramlás) módszerének kifejlesztésével (1960-as évek) lehetőség nyílt a gyors reakciók vizsgálatára. A stopped-flow spektrofotométer egy olyan, általában UV-Vis tartományban használható készülék, amely egy olyan speciális keverőkamrával van felszerelve, amelyben a keveredési idő nagyon kicsi, a jelenleg korszerűnek számító berendezéseknél kb. 3 ms. A technika különösen az enzimreakciók vizsgálatában vált jelentőssé, hiszen ezek a reakciók nagyon rövid idő alatt – de nem pillanatszerűen – játszódnak le, ezért klasszikus módszerekkel nem lehetséges a tanulmányozásuk. Pszeudo-elsőrendű kísérleti körülmények között az enzimreakciók vizsgálhatóvá váltak a megállított áramlás módszerével.

A gyakorlaton egy jóval egyszerűbb reakciót kell vizsgálni, amely a



egyenlettel írható le. Vizes oldatban Fe³⁺ nem létezik, valójában Fe(H₂O)₆³⁺ és ennek deprotonált formája fordul elő, csak az egyszerűség kedvéért használjuk a továbbiakban ezt a jelölést. Hasonlóan, a FeOH²⁺ fogja jelölni a deprotonált formát.

A vas(III)-ion a tiocianáttal intenzív, vörösbarna színű komplexeket képez, maximálisan hatos koordinációs számmal. Megfelelően híg oldatokban és nagy Fe(III) felesleg esetén gyakorlatilag csak az első koordinációs lépés történik meg. Ez a reakció a másodperc törtrésze alatt lejátszódik. A keletkező komplexeknek intenzív fény elnyelése van 460 nm környékén. A reakció előrehaladása az oldat abszorbanációjának időbeli mérésével követhető. A mechanizmus egyszerűsége és reprodukálhatósága miatt ezt a reakciót is használják a stopped-flow fotométerek hitelesítésére.

19.2. Irodalmi áttekintés

Számos kutatócsoport vizsgálta a vas(III) – tiocianát reakció kinetikáját, feltételezve, hogy a reakció vas(III)-ra és tiocianátra nézve is elsőrendű. Az alábbi leírás

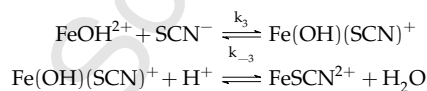
kifejezéshez jutunk. Ha a (19.3) egyenletet integráljuk úgy, hogy a $t=0$ -ban és a $t=\infty$ -ben ismerjük a vas(III)-mono-tiocianát koncentrációt, akkor integrálás után a következő egyenletet kapjuk:

$$k \cdot t = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}] + \frac{1}{K_1/c^\ominus}} \cdot \ln \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}]_0} \quad (19.4)$$

A (19.4) egyenletben szereplő mennyiségek a k sebességi állandó kivételével kísérletesen mérhetőek. Az említett cikkben az $\ln([\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}])$ értékeket az idő függvényében ábrázolva egyenest kaptak, amely a tiocianát elsőrendűségét bizonyítja, vagyis az alkalmazott körülmények között valóban csak mono-tiocianát komplex képződött. A sebességi állandó számításához az $\ln([\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}])$ értékeket ábrázolták az idő függvényében, és az így kapott pontokra egyenest illesztettek. Ennek meredeksége:

$$m = k \cdot \left([\text{Fe}^{3+}] + \frac{1}{K_1/c^\ominus} \right),$$

amelyből a vas(III) koncentráció és az egyensúlyi állandó ismeretében a másodrendű sebességi állandó kiszámítható. Az így meghatározott sebességi állandókra $200\text{--}250 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ körüli értékeket kaptak. Ezeket az értékeket összehasonlítva más kutatók által bázikusabb körülmények között mért adatokkal ($2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ körül), azt találták, hogy a hidrogénion koncentrációnak lényeges hatása van a reakció sebességére. Ennek bizonyítására különböző pH-jú oldatokban végeztek méréseket. A mérések eredményeiből arra a következtetésre jutottak, hogy a pH növekedésével nő a reakció sebessége, és lennie kell egy bázis-katalizált folyamatnak is. Ezért mechanizmusukat olyan lépésekkel egészítették ki, amelyeknek sebessége függ a hidrogénion koncentrációjától. Az akvakomplex deprotonálódása mellett a következő reakciókat vették figyelembe:



A k_3 sebességi állandóra $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ nagyságrendű értéket állapítottak meg.

A mért adatokból kiszámolt k sebességi állandót ábrázolva a hidrogénion koncentráció reciprokának függvényében, egyenest kaptak. Ez alapján a következő sebességi egyenletet írták fel:

$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-] + \frac{k_2 \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{k_1}{K_1/c^\ominus} \cdot [\text{FeSCN}^{2+}] - \frac{k_2 \cdot [\text{FeSCN}^{2+}]}{K_1/c^\ominus \cdot [\text{H}^+]}$$

Ezt az egyenletet a (19.1)-gyel összevetve, a

$$k = k_1 + \frac{k_2}{[\text{H}^+]} \quad (19.5)$$

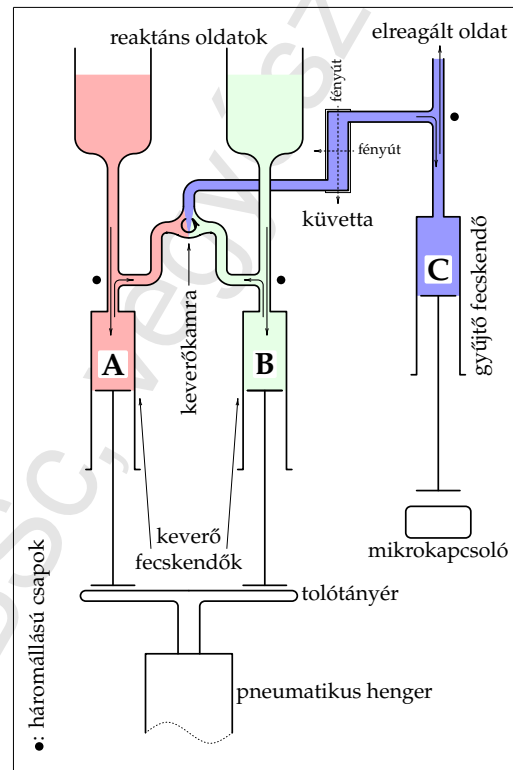
összefüggést találjuk a sebességi állandók között, ahol k az adott pH-n érvényes formális másodrendű sebességi állandó, k_1 a pH-tól független, valamint k_2 a hidroxid koncentrációval arányos másodrendű állandó.

A katalitikus hatást azzal magyarázták, hogy a koordinációs szférában lévő hidroxidion gyengíti a vas(III)-ionok és a víz molekulák közötti datív kötést, ezért a tiocianátiónek és a vízmolekulák cseréje könnyebben lejátszódik. Egy másik elképzelés szerint a hidroxidion kölcsönhatásba lép a vas(III) elektronrendszerével és ez stabilisabb aktivált komplexet eredményez.

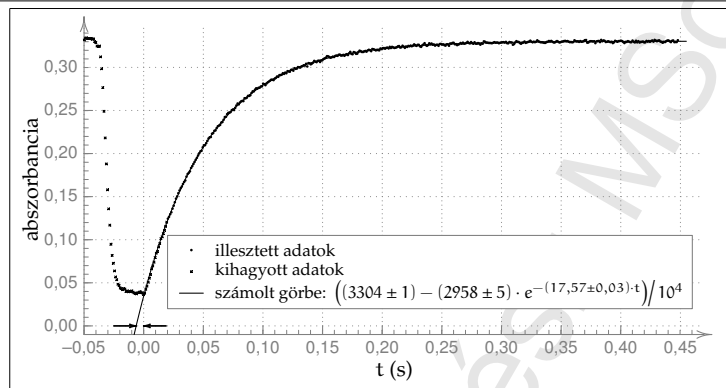
19.3. A stopped-flow technika

A világon csak néhány cég gyárt kereskedelmi forgalomban kapható készüléket. Ezek általában egyfénnyutas fotométerek, amelyben a minta abszorbanációját egy összehasonlító oldat előzetesen mért abszorbanációjához viszonyítva mérjük. A monokromatikus fény előállítása optikai rácscsal történik, amelyik egy optikai üvegcábel keresztül csatlakozik a kvarcból készült, termosztálható reaktorhoz.

A stopped-flow technikában a reagenseket két pneumatikus fecskendővel (A és B) egy keverőkamrába juttatják (ld. a 19.1. ábrán). A keverőkamra után egy küvetta, majd egy újabb (C) fecskendő van. Ha az (A) és (B) fecskendőből oldatot nyomunk a küvetta keresztül, akkor az új oldat az előző mérésből ottmaradt oldatot maga előtt tolja. Ezenkívül az áramló oldat a (C) fecskendőt egy mikrokapcsolóig mozgatja, amely benyomásakor megállítja az áramlást és elindítja az abszorbancia –idő görbe felvételét. Ez a technika lehetővé teszi az egy másodperces felezési időnél jóval gyorsabb reakciók követését is.



19.1. ábra. A stopped-flow készülékek sematikus ábrája.



19.2. ábra. A holtidő szemléltetése. A két nyíl közötti távolság mutatja ezt az időtartamot egy stopped-flow készülékkel mért, növekvő abszorbancia – idő görbén. (A görbe elején lévő nagy abszorbanciacsökkenés a már elreagált oldat kimosása miatt észlelhető.)

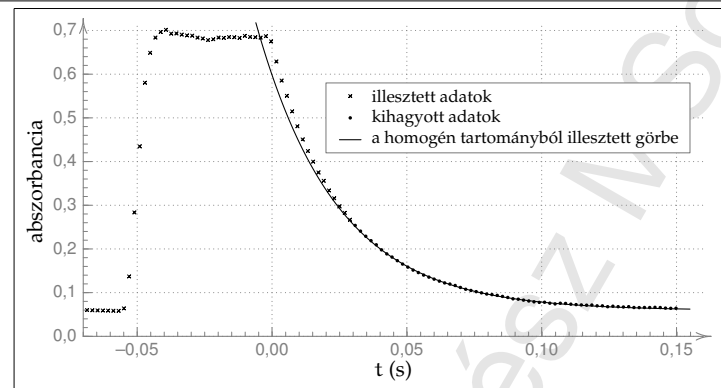
19.3.1. A holtidő (dead-time)

Amikor a (C) fecskendő dugattyúja lenyomja a mikrokapcsolót, az áramlás megáll, és elindul a spektrofotometriás mérés. A reakció már a keverőkamrában beindul, ezért a detektálás kezdetekor a reaktánsok egy része már átalakult. Néhány millimásodperc eltelik, amíg a reakcióelegy eljut a keverőkamrából a küvetta, ezért a detektálás kezdetének időpontja nem egyezik meg a reakció indulásának idejével. A különbséget nevezik holtidőnek. Ez jelentősen befolyásolhatja a mérés pontosságát (ld. a 19.2. ábrát), főleg a reakció kezdeti szakaszában, hiszen a valós abszorbancia – idő adatpárok itt különböznek legjelentősebben az ábráról leolvasható adatoktól.

A holtidő egyszerűen meghatározható egy olyan pszeudo-elsőrendű reakció vizsgálataival, ahol a színes részecskék szintelen terméké alakulnak át. Legyen az abszorbancia A_1 az áramlás megállásakor ($t=0$). Jelöljük A_0 -al a valós kezdeti abszorbanciát, vagyis egy olyan elegyben mért abszorbanciát, amelyből teljesen hiányzik a szintelen reaktáns. A holtidő (t_d) egyenlő azzal az idővel, amely alatt A_0 -ról A_1 -re változik az abszorbancia. Ez egy elsőrendű reakció esetén: $t_d = \ln(A_0/A_1)/k$, ahol k a reakció sebességi állandója. Ha a folyamat csak pszeudo-elsőrendű, akkor a k is csak egy látszólagos sebességi együttható.

19.3.2. A keveredési idő (mixing-time)

A fizikai áramlástan alapján a keveredés kettő vagy három szakaszból áll egy stopped-flow készülékben. Az első szakaszban a keverő „eldarabolja” az oldatokat úgy, hogy néhány tízed μ-es oldatrészleteket felváltva fecskendez be a keverőbe az (A) és (B) fecskendőkbe. A keveredés második szakaszában az egymás mögött áramló (A) és (B) oldatelemek közötti koncentrációkülönbséget a turbulens áramlás



19.3. ábra. A keveredési idő hatásának szemléltetése egy stopped-flow készülékkel mért csökkenő abszorbancia – idő görbén.

és a diffúzió egyenlíti ki. Ez a koncentrációkiegyenlítő és a holtterefogatban játszódik le, illetve tovább folytatódik a küvetta, ha a holtterefogatban nem ment teljesen végbe. A harmadik szakasz akkor van, ha a keveredés még nem teljes az áramlás megállásakor. Ezután már csak diffúzió hat, de ez is elegendő, hiszen ilyen kis térfogatrészek között a diffúzió teljesen homogenizál néhány millimásodperc alatt.

Az oldatok „összelövése” utáni néhány millimásodpercig (ez a keveredési idő) lassabban megy a reakció, mert a reaktánsok koncentrációja még nem érte el a teljes keveredésnek megfelelő értéket. Ezért a valószínűleg nagyobb abszorbanciát mérünk mintha a reakció lassabb lenne (19.3. ábra), ha a reaktáns „színes” (fényelnyelő) és a termék „szintelen”.

A keverés annál hatékonyabb, minél kisebb térfogatelemekre osztja fel a keverő az oldatokat, minél turbulensebb az áramlás és minél gyorsabb a diffúzió. A diffúzió pedig annál gyorsabb, minél kisebb az oldatok viszkozitása és a reagáló részecskék tömege.

A (19.2). ábra azt mutatja, hogyan változik az oldat abszorbanciája a stopped-flow küvetta, az általunk vizsgált reakcióban, ahol a termék a fényelnyelő.

19.4. A gyakorlat kivitelezése

19.4.1. A végrehajtandó feladat

Előre elkészített méréstervezet alapján, a gyakorlatvezető által előírt – vagy természetesen hiányában szoba- – hőmérsékleten határozza meg stopped-flow spektrofotométerrel a vas(III)-tiocianát reakció sebességi állandóit (k_1 és k_2 , ld. a (19.5) és az előtte lévő egyenletek)!

19.1. táblázat. Egy példa a kezdeti koncentrációk tervezéséhez.

Sorszám	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sorozatjel	a	a	a	a	b	b	b	b	c	c	c	c	a, b, c
$[\text{Fe}^{3+}]_0$	f1	f2	f4	f5	f3	f3	f3	f3	f3	f3	f3	f3	f3
$[\text{SCN}^-]_0$	s3	s3	s3	s3	s1	s2	s4	s5	s3	s3	s3	s3	s3
$[\text{H}^+]_0$	h3	h3	h3	h3	h3	h3	h3	h3	h1	h2	h4	h5	h3

19.4.2. Méréstervezés

Tervezzünk a gyakorlatvezető utasítása szerint egy 13 tagból álló oldatsorozatot, amelyben a vas(III)- és a tiocianátiókok kezdeti koncentrációi egyenesen arányosan, míg a hidrogénionok kezdeti koncentrációjának reciproka változik egyenletesen az alábbi tartományokban:

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,01 - 0,001 \text{ M}; [\text{SCN}^-]_0 = 0,001 - 0,0001 \text{ M}; [\text{H}^+]_0 = c_H - 0,01 \text{ M},$$

ahol c_H értékét a gyakorlatvezető adja meg 0,2–0,4 M között.

Az ionerősség is hat a sebességi állandóra, ezért ezt a mérés alatt állandó értékre kell beállítani egy inert, jól oldódó sóval. Ennek anyagi minőségét és az ionerősség nagyságát (0,6–1,0 M között) a gyakorlatvezető határozza meg, figyelembe véve, hogy milyen ionerősséget lehet állandó értéken tartani a fentebb előírt koncentrációtartományokban.²

A mérési terv áttekinthetősége érdekében érdemes táblázatot készíteni, amely tartalmazza a mérés sorszámát, a vas(III)-, a tiocianát- és a hidrogénionok kezdeti koncentrációját, az ionerősséget és az ennek beállításához szükséges sókoncentrációt. Célyszerű 3 db, öttagú reakcióelegy-sorozatot készíteni, amelyekben két reagens koncentrációja mindig állandó, a harmadik komponens pedig a megadott tartományokban változik. Ez 15 elegyet jelentene, de ebben jó tervezéssel a sorozatok középső tagja lehet mindegyik sorozatban ugyanaz az oldat, így a reakcióelegyek száma 13-ra csökken. Például, ha a gyakorlatvezető előírja a

$$\begin{array}{llllll} [\text{Fe}^{3+}]_0: & f1, & f2, & f3, & f4, & f5 \text{ M}, \\ [\text{SCN}^-]_0: & s1, & s2, & s3, & s4, & s5 \text{ M} & \text{és} \\ [\text{H}^+]_0: & h1, & h2, & h3, & h4, & h5 \text{ M} \end{array}$$

koncentrációkat, akkor a 19.1. táblázat mutatja az elkészítendő reakcióelegyek kezdeti koncentrációját.

19.4.3. A törzsoldatok készítése

A méréstervezés alapján készítsünk négy törzsoldatot:

1. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (+sav)
2. HClO_4 vagy HNO_3
3. NaSCN vagy KSCN
4. NaClO_4 vagy NaNO_3 ,

és ezek különböző arányú összekeverésével, ill. hígításával 50 cm³-es mérőlombi-

²Pl., ha a legnagyobb savkoncentráció 0,4 M, akkor az ionerősség nem lehet 0,812 M-nél kisebb a leírásban később részletezett hígulás miatt.

kokban állítsuk elő a számított koncentrációjú oldatokat (minden egyes mérésorhoz 50–50 cm³ vas(III)- és tiocianát oldat kell!).

A vas(III) törzsoldatának minimálisan 0,005 M erős savat is kell tartalmaznia, hogy a fémion hidrolízisének visszaszorításával biztosan elkerüljük csapadék kiválását. A tervezésben és számításokban ennek a savmennyiségnek is szerepelnie kell.

Az oldatok készítésénél vegyük figyelembe, hogy a vas(III)- és a tiocianát tartalmú oldatok összekeverésekor fellépő hígulás miatt a stopped-flow küvetájába kerülő oldat koncentrációja az eredetinek fele lesz. Ez azt jelenti, hogy a komponensekre nézve a tervezettnél kétszer töményebb oldatot kell készíteni.

Az oldatokat úgy állítsuk össze, hogy a tiocianát kivételével valamennyi komponens egy oldatba mérjük össze. Kisebbsé lehet tenni a keverési időt, ha azonos ionerősségű oldatokat „lövünk össze”, mert a keverés hatékonysága függ az oldatok ionerősségének a különbségétől is, a sűrűség- és viszkozitáskülönbség miatt. Ezért a tiocianát oldatokba is tegyünk annyi ionerősség-beállító oldatot, hogy a két oldat ionerőssége azonos legyen. Az összelövendő oldatokban a beállított ionerősség a tervezett, hiszen az oldatok összekeveredésekor már nem hígítják egymást a sóra nézve!

A törzsoldatok készítéséhez szükséges anyagokat analitikai mérlegen mérjük be!

A vas(III)-nitrát változó kristályvíztartalma miatt beméréssel nem tudunk pontos koncentrációjú törzsoldatot készíteni, ezért klasszikus analitikai módszerrel meg kell határozni a vas(III) pontos koncentrációját.

Használat előtt a kiválasztott üvegeszközöket zsírtalanítsuk 1 M NaOH oldattal, vagy (ha több időnk van) krómkénsav oldattal! *A kész mérési tervet a gyakorlatvezetőnek be kell mutatni a kísérletek kezdete előtt!*

19.4.4. A vas(III) koncentrációjának meghatározása komplexometriásan

A vas(III)-ionok EDTA-val annyira stabilis komplexet képeznek, hogy közvetlen titrálás is használható pH~2–3-nál (savas oldatra a hidroxid-csapadék leválásának elkerülése végett van szükség). A végpont jelzésére szulfo-szalicilsav vagy tiron indikátor használható. A vas(III)-ionok szulfo-szalicilsavval ibolyás, tironnal kék színű komplexet képeznek. Mindkét esetben az oldatot elszíntelenedésig, illetve a vas(III) színének megjelenéséig kell titrálni (kisebb pH-n a vas(III)-oldat szintelen, pH~2 felett egyre erősebben sárga).

Szükség esetén az oldatok pH-ját 1,5 M HCl oldattal vagy 1,5 M NaOH oldattal állítsuk be (a pH-t indikátopapírral ellenőrizzük), majd 3 csepp indikátor hozzáadása után az oldatot 40–50°C-ra melegítjük és EDTA mérőoldattal, a Fe(III)EDTA komplex sárga színének állandósulásáig titráljuk.

19.4.5. A spektrumok felvétele

A mérés megkezdése előtt legalább harminc perccel kapcsoljuk be a termosztátot (ha használjuk) és a spektrofotométert. A használt készülék bekapcsolása és beállítása a gyakorlatvezetővel történik a mellékelt leírás alapján, itt csak az általánosan érvényes munkamenetet írjuk le.

A mérési tervből válasszuk ki azt a mérési sort, amelyben a vas(III)- és a tiocianát-ionok koncentrációja a legnagyobb. Ezen oldatok kb. 5–5 cm³-ének 1:1 arányú össze-

keverésével elkészített vas(III)-monotiocianát oldatok spektrumát vegyük fel a 350–500 nm tartományban egy hagyományos spektrofotométerrel. A spektrum alapján válasszuk ki, hogy milyen hullámhosszon fogjuk a stopped-flow spektrofotométerrel a méréseket végrehajtani. A hullámhossz kiválasztásánál vegyük figyelembe, hogy a vas(III)-mono-tiocianát komplexre a Beer-Lambert törvény az 0,1–1,5 abszorbancia értékek között érvényes a spektrofotométerek többségénél.

A fecskendőket feltöltésekor ügyeljünk arra, hogy a fecskendőben ne legyenek levegőbuborékok, mert a küvetába kerülő légbuborékokon a fény szóródik és ez komoly mérési hibát okozhat.

Minden oldat mérése előtt öblítsük át a fecskendőket, és termosztálás esetén várjuk meg, amíg az oldatok felveszik a termosztát hőmérsékletét (kb. öt perc).

Ha nem termosztálunk, akkor a mérés során érvényes szobahőmérsékletet rögzítsük a jegyzőkönyvbe. Ha termosztálunk, akkor minden mérésnél olvassuk le a termosztát hőmérsékletét és ezeket írjuk fel a jegyzőkönyvbe. Ügyeljünk arra, hogy egy mérési soron belül $\pm 0,2^\circ\text{C}$ -nál többet ne változzon a hőmérséklet. Minden oldat mérését legalább 5-ször meg kell ismételni, hogy az esetlegesen rossz „lövések”, vagy hibás számítógépes mentés ne okozhasson problémát.

19.4.6. A kísérleti adatok értékelése

A felvett spektrumokat először a stopped-flow spektrofotométerhez tartozó számítógépen rendelkezésre álló programmal értékeljük ki. Ezt érdemes a spektrumok felvétele után azonnal elvégezni és a sebességi állandó értékeit a jegyzőkönyvbe feljegyezni. A számítógépes program az

$$A_t = A_\infty - (A_\infty - A_0) \cdot e^{-k_{\text{pseudo}} \cdot t}$$

függvényt illeszti a kinetikai görbére és nemlineáris paraméterbecsléssel kiszámítja a k_{pseudo} pszeudo-elsőrendű sebességi állandót, valamint az A_∞ és A_0 illesztett értékeit. A_∞ az oldat abszorbanciája az egyensúly beállása után, $(A_\infty - A_0)$ a kísérletileg mért abszorbanciaváltozás, A_t pedig a t időponthoz tartozó abszorbancia.

Az így meghatározott látszólagos sebességi állandóból a valós másodrendű folyamat sebességi állandója a $k_{\text{pseudo}} = k \cdot ([\text{Fe}^{3+}] + 1/K_1)$ képlettel számítható a (19.4) egyenlet alapján, ahol K_1 a gyakorlati leírás 1. lábgyezetében megadott képlettel számítható adott hőmérsékleten és ionerősségnél. Néhány jellemző összetételt, valamint számított k_{pseudo} és k sebességi együtthatókat tartalmaz a 19.2. táblázat. Ehhez hasonlóan kell a jegyzőkönyvben is az adatokat összefoglalni.

Ennek az értékelési módszernek az a hibája, hogy nem veszi figyelembe a vas(III) koncentrációjának csökkenését. Ha tízszeresnél nagyobb vas(III) feleslegben végezzük a méréseket, akkor ez valóban elhanyagolható, de kicsi (2–3-szoros) vas(III) feleslegnél már nem. Itt az átlagos $[\text{Fe}^{3+}]$ -val számolva valamennyire figyelembe vehetnénk a hatást, de a kísérleti adatok alapján nem tudjuk megmondani, hogy a tiocianátnak pontosan hány százaléka alakult át vas(III)-mono-tiocianáttá, ezért a teljes $[\text{Fe}^{3+}]$ -val számolunk. Kisebb feleslegeknél az eredmény pontosságát már nem a mérés pontossága, hanem ez az elhanyagolás határozza meg. Ilyen esetekben a korrekt megoldás nem a különböző közelítések alkalmazása, hanem pontos matematikai modell segítségével nemlineáris paraméterbecslés alkalmazása, de erre

19.2. táblázat. Egy jellemző mérésorozat értékelésének részlete.

$[\text{Fe(III)}]_0/\text{M}$	$[\text{SCN}^-]_0/\text{M}$	$[\text{H}^+]/\text{M}$	I/M	$k_{\text{pseudo}}/\text{s}^{-1}$	$k/(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
0,0050	0,00025	0,025	0,249	$17,71 \pm 0,16$	1494
0,0050	0,00050	0,025	0,250	$17,81 \pm 0,14$	1503
0,0050	0,00100	0,025	0,250	$18,30 \pm 0,04$	1544
0,0025	0,00025	0,025	0,249	$14,28 \pm 0,21$	1527
0,0025	0,00050	0,025	0,250	$14,27 \pm 0,13$	1526
0,0025	0,00100	0,025	0,250	$14,47 \pm 0,09$	1547
0,0100	0,00025	0,100	0,249	$10,98 \pm 0,03$	652
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

a hallgatói gyakorlat ideje nem elegendő. Ezek figyelembevételével az alábbiakat számoljuk ki:

- Számítsuk ki k értékét minden oldatra, az ismételt mérésekre külön-külön.
- Ábrázoljuk az összes illesztett másodrendű k -t a hidrogénion-koncentráció reciprokának függvényében. A pontokra illesszünk egyenest, valamint a tengelymetszetből és a meredekségből határozzuk meg a k_1 és k_2 sebességi állandók értékét (ld. a (19.5) egyenletet) a statisztikai jellemzőikkel együtt.
- Az eredményeket táblázatban foglaljuk össze. A táblázatnak tartalmaznia kell mind a 13 oldatra a reagens és a hidrogénion pontos kezdeti koncentrációját, a mérési hőmérsékletet, valamint k_{pseudo} és k értékeit.

Ellenőrző kérdések

I. hét: mérés tervezése, törzsoldatok elkészítése

1. Milyen komplexképződési folyamatok játszódnak le egy vas(III)-at és tiocianátot tartalmazó, erős savas rendszerben?
2. Hogyan biztosítható az, hogy a vizsgált rendszerben csak 1:1 összetételű komplex képződjék?
3. Milyen egyensúlyi folyamatok jelentősek pH~2 körül egy Fe(III)-oldatban?
4. Milyen további egyensúlyi folyamatok lesznek jelentősek, ha a pH-t növeljük egy Fe(III)-at és tiocianátot is tartalmazó oldatban?
5. Mi az ionerősség és mi a jelentősége ionreakciók tanulmányozásában?
6. Hogyan biztosítható állandó ionerősség a reaktív elegyben?
7. Miért célszerű az összekeverendő oldatokban azonos ionerősséget tartani?
8. Miért nem lehet azonos az összelövéendő oldatokban a koncentráció a reaktív oldatok tervezett koncentrációival?
9. Milyen megfontolásokat kell figyelembe venni a törzsoldatok elkészítésekor?
10. Ha több oldatsorozatot mérünk egyidejűleg, akkor hogyan lehet csökkenteni az elkészítendő oldatok számát?

- Maximum mekkora lehet a tiocianát koncentrációja abban az oldatban, amelyet 0,0070 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -oldattal 1:1 térfogatarányban összekeverve a $\text{Fe}(\text{III})$ 12-szeres sztöchiometriai feleslegben lesz?
- Öttagú oldatsorozatot kell készíteni, amely a $[\text{H}^+]$ 0,015–0,35 M között változik úgy, hogy az $1/[\text{H}^+]$ értékek változnak egyenletesen. Mennyi az öt koncentráció számszériája?
- Mennyinek kell lenni a NaClO_4 koncentrációnak egy 0,50 M ionerősségű oldatban, ha az oldat még 0,010 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -ot és 0,10 M HClO_4 -at is tartalmaz?
- Hány cm^3 (0,0100 M perklorosavat is tartalmazó) 0,0500 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -oldatot, valamint hány cm^3 0,800 M HClO_4 -oldatot kell együttesen egy 50,0 cm^3 -es lombikba bemezteni, hogy jelre töltés után a $\text{Fe}(\text{III})$ -ra nézve 0,0100 M, a H^+ -re nézve pedig 0,020 M oldatot kapjunk?

II. hét: mérés és értékelés

- Hogyan határozza meg komplexometrián egy oldat vas(III) tartalmát?
- Írja le 3–5 mondatban a megállított áramlás módszerének lényegét!
- Rajzolja fel egy „stopped-flow” készülék sematikus ábráját!
- Mi a holtidő? Magyarázza meg két-három mondatban, miért létezik a holtidő?
- Mi a keveredési idő, és ennek milyen hatása van a mért abszorbancia – idő görbékre?
- Írja fel a FeSCN^{2+} képződésének sebességi egyenletét és magyarázza meg 2–3 mondatban!
- Hogyan határozza meg a kinetikai mérésekhez használandó hullámhosszat?
- A mérések alatt mire kell figyelni, hogy a regisztrált kinetikai görbék pontosak legyenek?
- Milyen egyszerűsítő feltételek mellett lehet a vizsgált rendszerben másodrendű sebességi állandót (k) számítani?
- Milyen összefüggés alapján értékeli ki a mérési adatait?
- Mit jelent a „pszeudo-elsőrendű kinetika” kifejezés?
- Egy oldat bemérés alapján 0,6 M NaNO_3 -t, 0,01 M HNO_3 -at, 0,002 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -ot és 0,0001 M KSCN -ot tartalmaz. Mekkora az oldatban az ionerősség, ha (a) nincs reakció az oldatban vagy (b) vas(III)-monokomplex képződik a sztöchiometria- ilag lehetségeshez képest 50 %-ban? A reakció hány százalékkal változtatja meg az (a) pontban számolt ionerősséget?
- Hány gramm $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -t kell analitikai mérlegben pontosan bemezteni ahhoz, hogy 250,0 cm^3 0,04 M koncentrációjú $\text{Fe}(\text{III})$ -törzsoldatot készítsünk?
 $A_r(\text{Fe}, \text{O}, \text{N}, \text{H})=55,85; 16,00; 14,01$ és 1,01
- $[\text{Fe}(\text{III})]_0=0,005\text{ M}$, $[\text{SCN}^-]_0=0,0005\text{ M}$ és $[\text{H}^+]_0=0,02\text{ M}$ kiindulási koncentrációk mellett a mért pszeudo-elsőrendű állandó értéke $18,5\text{ s}^{-1}$ -nek adódott. Mekkora a valós másodrendű sebességi együttható értéke a mérés pH-ján?

„A vas(III) – tiocianát reakció kinetikájának vizsgálata a megállított áramlás módszerével”
c. gyakorlat melléklete:

A HI-TECH SF61 készülék használata

A készülék bekapcsolása még az oldatkészítés előtt:

- Először az elektronikai paneleket tartalmazó részt (szürke doboz) kapcsoljuk be a doboz hátoldalán balra, alul lévő főkapcsolóval.
- Ezután a szürke doboz előlapján a látható (visible) lámpa tápegységét is be kell kapcsolni. A lámpának legalább egy órát kell melegelednie.
- A számítógépet DOS operációs rendszerben kell elindítani, a „Command prompt only, majd az alapbeállítás „.... for RKBIN mainly” menüpontok kiválasztásával.
- Amikor a DOS elindult, az „rk” paranccsal elindítjuk a vezérlő és értékelő programot. A nyomtatóválasztást az Esc billentyűvel kikerüljük.

Készülékbeállítás az oldatok elkészítése után:

- Először a mechanikus egységet mossuk át desztillált vízzel. Ehhez a készülék jobb oldalán lévő, háromállású kapcsolót a FLUSH állásba (ebben az állásban az összelőtt oldatok közvetlenül a gyűjtőedénybe jutnak a harmadik fecskendő ki-hagyásával), majd az előlapon lévő FILL-DRIVE kapcsolókat FILL állásba tesszük (lassan mozgatva!!!). Amennyiben van folyadék a műanyag oldattároló fecskendőkben, azokat az üvegfecskendőkbe szívjuk úgy, hogy ezen fecskendők fém dugattyúját végig a toltányérhez fogva, együtt mozgatjuk azokat. Vigyázzunk arra, hogy a műanyag fecskendőkben a folyadékszint ne menjen lejjebb annál a résznél, ahol azok elszűkülnek. Miután az üvegfecskendőket megtöltöttük, az előlapi kapcsolókat DRIVE állásba mozgatjuk, és a toltányérral az üvegfecskendők tartalmát a gyűjtőedénybe ürítjük. Ezt a műveletet többször megismételjük úgy, hogy mindkét tárolófecskendőt 3–3 ml vízzel megtöltjük, ezeket szakaszosan az üvegfecskendőkbe szívjuk, majd a gyűjtőedénybe juttatjuk.

Ha a két műanyag tárolóban nem egyenlő a kiürítendő folyadékok szintje, akkor a dugattyúkat egyenként kell mozgatni, vigyázva arra, hogy a másik dugattyú közben a helyén maradjon.

Az utolsó vízádagot csak akkor ürítjük ki, amikor a készülék alapvonalát már beállítottuk.

- A monokromátor (szürke doboz felett) bal oldalán lévő forgatógombbal beállítjuk a kívánt hullámhosszat.
- A programban az „Acquire Menu/Live Mode” menüpontban beállítjuk a sötét-áramot és az alapvonalat. Ehhez ebben az üzemmódban a szürke doboz jobb oldali előlapján lévő, a fotoelektron-sokszorozó feszültségét állító gombbal („Vol tage adjust”) addig növeljük a feszültséget, amíg el nem érjük azt, hogy a képernyőn kijelzett abszorbancia (AU) nulla érték körül ugrál. Ekkor a mechanikus egység hátoldalán, a teteje körül lévő sötétáramlapot betoljuk a fényútba, és a szürke „+” gombot (numerikus billentyűzet) kétszer megnyomva állítjuk be a sötétáramot. Ezután kihúzzuk a sötétáramlapot, a szürke doboz feszültségállító gombjával megint finoman behangoljuk az alapvonal nulla AU-ját, és a szürke „+” gombot kétszer megnyomva állítjuk be ezt az értéket.

4. A „Live Mode”-ból Esc-pel kilépve a „Storage Menu”-ben beállítjuk a könyvtárnevet, ahol az adatokat tárolni akarjuk („Change Directory”), illetve a méréseinket tartalmazó fájlok első hat karakterét („Change Series Name”) az összes tárolóra („for All Buffers”). Ezekkel a mérés előkészítése készen van.

Mérések az oldatok elkészítése után:

1. A tárolófecskendők kiürítése után azokat feltöltjük az összelövendő oldatokkal, egyszer 3–3 ml-rel átmossuk a készüléket (ürítés a FLUSH állásban!), majd a tároló fecskendőket újra megtöltjük, és az üvegfecskendőkbe szívjuk az oldatokat. A jobboldali háromállású kapcsoló WASTE állásában – ha szükséges – a gyűjtőfecskendő tartalmát kiürítjük, a kapcsolót DRIVE állásba forgatjuk, majd meggyőződünk arról, hogy az előlapi forgatókapcsolók is DRIVE állásban vannak.
2. A programot „Live Mode”-ba tesszük, a bal/jobbs nyílak segítségével beállítjuk a kívánt időtartományt, majd a szóköz (Spc) billentyűt lenyomva mérésállásba kapcsoljuk a programot. Ezután a tolótányér határozott, de nem erőszakos felfelé nyomásával összelöjük az oldatokat, amíg azok a harmadik fecskendő segítségével megállítják az áramlást és a „trigger” jelen keresztül elindítják a mérést. A mért feszültség – idő görbét a program a mérés után azonnal felrajzolja.
3. A mérés után a mechanikus egység jobboldali forgatógombját WASTE állásba helyezzük, kiürítjük a gyűjtőfecskendőt, majd a gombot visszaforgatjuk DRIVE állásba. Ezután a 2. pont alapján a mérés ismételhető, egy feltöltéssel 5–6-szor. Ennyi párhuzamos mérést érdemes végezni egy oldatpárral.
4. A következő oldatpár mérése az 1–3. pontokban leírtak ismétlésével lehetséges.

A készülék kikapcsolása:

1. Először kiürítjük a műanyag fecskendőket, majd desztillált vízzel átmossuk a mechanikus egységet. A tároló fecskendőkben mindig hagyunk 3–3 ml vizet.
2. A szürke dobozon a fotoelektron-sokszorozó feszültséggombját nullára tekerjük, a látható lámpa tápegységét kikapcsoljuk, majd az egész elektronikus doboz főkapcsolóját is lekapcsoljuk.

Mért feszültség adatok transzformálása abszorbancia adatokká és a görbék elmentése:

1. Az Esc billentyűvel visszamegyünk a főmenübe.
2. A program „Analysis Menu/Transform All” menüjében az összes mérést átalakítja a vezérlő program.
3. A program főmenüjéből a „Write (Save) File” menüpontban lehet az adatokat menteni. A mentés előtt a mentendő adatokat a szóköz billentyűvel lehet kijelölni, és az Enter billentyűvel lehet a mentést elindítani.
4. A mért adatokat egy 1,44 Mb-os hajlékonylemezre másolva a laborban lévő régebbi gépek bármelyike pendrive-ra tudja másolni. Másik lehetőség, hogy a mérőgépet Windows-ban indítva a másolás a hálózaton keresztül történik.

Értékelés:

1. A vezérlő program a mért görbákat ki is tudja értékelni az „Analysis Menu/Fit Menu” almenüben. Ebben azt a görbét tudjuk értékelni, ami a képernyőn van, ez a „Display Menu/Select Buffer” menüpontban változtatható meg.

2. A „Fit Menu/Equation Menu” pontban kiválasztjuk a megfelelő görbealakot, ez jelen esetben az „1 exp +off”, vagyis egy exponenciális görbe, lehetséges alapvonallal.
3. Ezután az „End Cursor” és „Start Cursor” pontok segítségével, az utolsó és első figyelembe veendő időpontot jelöljük ki.
4. Ezek után a „Run Fit” pont végrehajtja az illesztést és kiírja/rajzolja az eredményeket. Ezeket vagy le lehet írni a jegyzőkönyvbe, vagy a „Report” menüponton keresztül S?? kiterjesztésű file-okba lehet menteni.
5. A vezérlő számítógépet a programból történő kilépés után kézzel kell kikapcsolni.