

AKADEMIA MEDYCZNA im. MIKOŁAJA COPERNIK

KRAKOWIE

Zakład Chemii Nieorganicznej

Włodzimierz Opoka

Badania nad możliwościami jedniego oznaczania
metali reakcji rugowania pierwiastkami niższych
potencjalach redoks

/praca doktorska

Bibl. Medyczna CM UJ



1816095874

P r o f e s o r

Doc. dr hab., Włodzimierz Rzeszutk

Kraków 1987

Obzr 1988

Prezentowana praca została wykonana w latach 1980-1986 w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej im. M. Kopernika w Krakowie.

Zawarte w pracy wyniki badań zostały częściowo opublikowane:

1. Rzeszutko W., Opoka W.; Indirect determination of Hg(II) based on reaction with metallic silver, Z. Anal. Chem. 303, 415-416, 1980.
2. Rzeszutko W., Opoka W.; Indirect determination of Pd(II) based on reaction with metallic silver, Pamiętnik Farmaceutyczny CLXIV, Francja, 1983.
3. Majewski S., Kapera K., Opoka W., Rzeszutko W.; Srebrnotopliwy stop PR-82c, Stomatologia kliniczna 6, 71-75, 1982-83.

Ponadto wyniki badań były referowane na zebraniu Sekcji Analitycznej Krakowskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego - grudzień 1984 r., oraz Międzynarodowej Medycznej Konferencji w Schwerin NRD - wrzesień 1985 r.

Panu

Docentowi dr hab. Włodzimierzowi Rzeszutko składam wyrazy podziękowania za wskazanie tematu oraz cenne uwagi i życzliwość w czasie wykonywania niniejszej pracy.

SPIS TRESCI

1. Wstep.....	
2. Cel i założenia pracy	24
3. Część doświadczalna,	26
3.1. Badanie reakcji Ag° jonami Au(III)	29
3.1.1. Oznaczenie pośrednie jonów Au(III) za pomocą miareczkowania wydzielonych jonów Ag(I)	31
3.2. Badanie reakcji Ni° , Zn° , Mg° z jonami Ag(I) i Au(III)	34
3.2.1. Badanie reakcji Ni° z jonami Ag(I)	35
3.2.2. Badanie reakcji Ni° z jonami Au(III)	36
3.2.3. Badanie reakcji Zn° z jonami Ag(I)	37
3.2.4. Badanie reakcji Zn° z jonami Au(III)	39
3.2.5. Badanie reakcji Mg° z jonami Ag(I)	40
3.2.5.1. Badanie reakcji Mg° z jonami Ag(I) w środowi- sku wodnym.....	41
3.2.5.1.1. Wpływ temperatury na reakcję magnezu z jo- nami Ag(I)	42
3.2.5.1.2. Wpływ pH na reakcję magnezu z jonami Ag(I)	42
3.2.5.1.3. Wpływ siły jonowej na reakcję magnezu z jo- nami Ag(I)	45
3.2.5.1.3.1. Oznaczenie pośrednie jonów Ag(I) za po- mocą oznaczania wydzielonych w równoważ- nej ilości jonów Mg(II) metodą komplekso- nometryczną.....	46
3.2.5.1.3.2. Oznaczenie pośrednie jonów Ag(I) poprzez oznaczenie wydzielonych w równoważnej	

ilości jonów Mg(II) metodą AAS,.....	47
3.2.5.2. Badanie reakcji Mg ²⁺ z jonami Ag(I) w środowisku wodno-organicznym,.....	49
3.2.5.2.1. Badanie reakcji Mg ²⁺ z jonami Ag(I) w środowisku wodno-benzenowym,.....	50
3.2.5.2.2. Badanie reakcji Mg ²⁺ z jonami Ag(I) w środowisku wodno-acetonowym,.....	51
3.2.5.2.3. Badanie reakcji Mg ²⁺ z jonami Ag(I) w środowisku wodno-metanolowym,.....	53
3.2.5.2.4. Oznaczenie jonów Ag(I) poprzez oznaczenie wydzielonych w równoważnej ilości jonów Mg(II) metodą kompleksometryczną i AAS po reakcji w środowisku wodno-metanolowym z dodatkiem elektrolitu obojętnego,.....	55
3.2.5.3.1. Badanie reakcji Mg ²⁺ z jonami Ag(I) w środowisku metanolu,.....	58
3.2.5.3.2. Badanie reakcji Mg ²⁺ z jonami Zn(II) w środowisku metanolu,.....	58
3.3. Zastosowanie magnezu do zagęszczania śladów Ag(I),.....	59
3.4. Zastosowanie reakcji rugowania do otrzymania średniotopliwego stopu dentystycznego,.....	60
4. Omówienie wyników i wnioski,.....	62
5. Literatura,.....	72

1. Wstęp

Aktualnie trudno sobie wyobrazić rozwój badań w chemii, naukach technicznych, fizyce, biologii, medycynie czy też ochronie środowiska bez udziału chemii analitycznej.

Kontrola analityczna surowców, półproduktów i produktów stała się nieodzownym wymogiem w różnych dziedzinach działalności człowieka.

Burzliwy rozwój nauki i przemysłu spowodował większe zapotrzebowanie na wysoko wyspecjalizowanych analityków.

Poszerzył się krąg użytkowników informacji analitycznych o przedstawicieli takich zawodów jak ekonomiści czy prawnicy.

W celu ułatwienia porozumiewania się pomiędzy analitykami i odbiorcami informacji analitycznych stosuje się w zakresie chemii analitycznej różnorodne podziały opracowywanych metod analitycznych.

Analityk odpowiada na dwa zasadnicze pytania dotyczące analizowanej próbki tzn. co w niej jest i ile "tego" jest? Stąd wynika jeden z głównych podziałów na analizę jakościową i ilościową.

W obrębie analizy jakościowej wyodrębnia się analizę kationów i anionów, natomiast w obrębie analizy ilościowej wyodrębnia się analizę klasyczną i instrumentalną. Bardziej szczegółowy podział w obrębie analizy klasycznej wyróżnia analizę wagową i miareczkową, a w obrębie analizy instrumentalnej metody spektroskopowe, elektrochemiczne, radiometryczne i chromatograficzne.

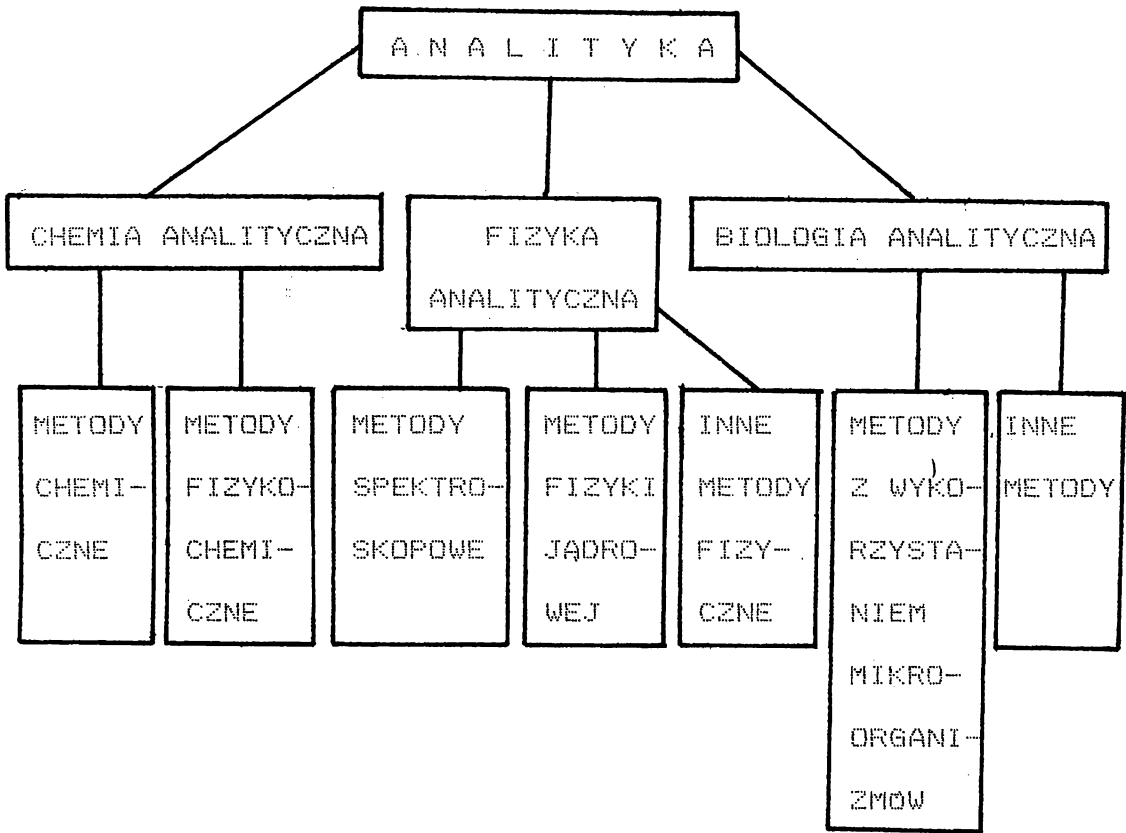
Biorąc pod uwagę ilości analizowanej próbki metody dzieli się na makro-, półmikro- i mikroanalityczne.

Metody dzieli się w zależności od stosowanych odczynników wykorzystywanych w danym oznaczeniu np. na oksydometryczne z użyciem utleniaczy czy też kompleksometryczne z zastosowaniem kompleksowych związków chemicznych.

Powstają również tak specyficzne określenia jak "analiza leku" obejmująca metody oznaczania związków chemicznych mających działanie lecznicze. Mieści się to nadal w zakresie analizy klasycznej lub instrumentalnej. Uwzględniając podział chemii na chemię organiczną i nieorganiczną stosuje się również podział na analizę organiczną i nieorganiczną. Proces analityczny jest zagadnieniem złożonym zależnym głównie od charakteru badanych materiałów, dlatego zastosowanie uniwersalnego podziału metod analitycznych z różnych punktów widzenia jednocześnie jest bardzo trudne. Z tego względu dotychczas proponowane podziały są w mniejszym lub większym stopniu niedoskonałe.

Propozycja Zołotowa [71] podziału metod analitycznych wydaje się być najbardziej zwarta i konsekwentna. Wprowadza on pojęcie analityki i dzieli metody analityczne przyjmując za podstawę mechanizm przebiegających procesów /schemat I/.

Schemat I



Niezależnie od wyodrębnienia analityki i proponowanych podziałów metod analitycznych jeden podział wydaje się nie budzić wątpliwości. Jest to podział wszystkich metod analitycznych na metody bezpośrednie i pośrednie.

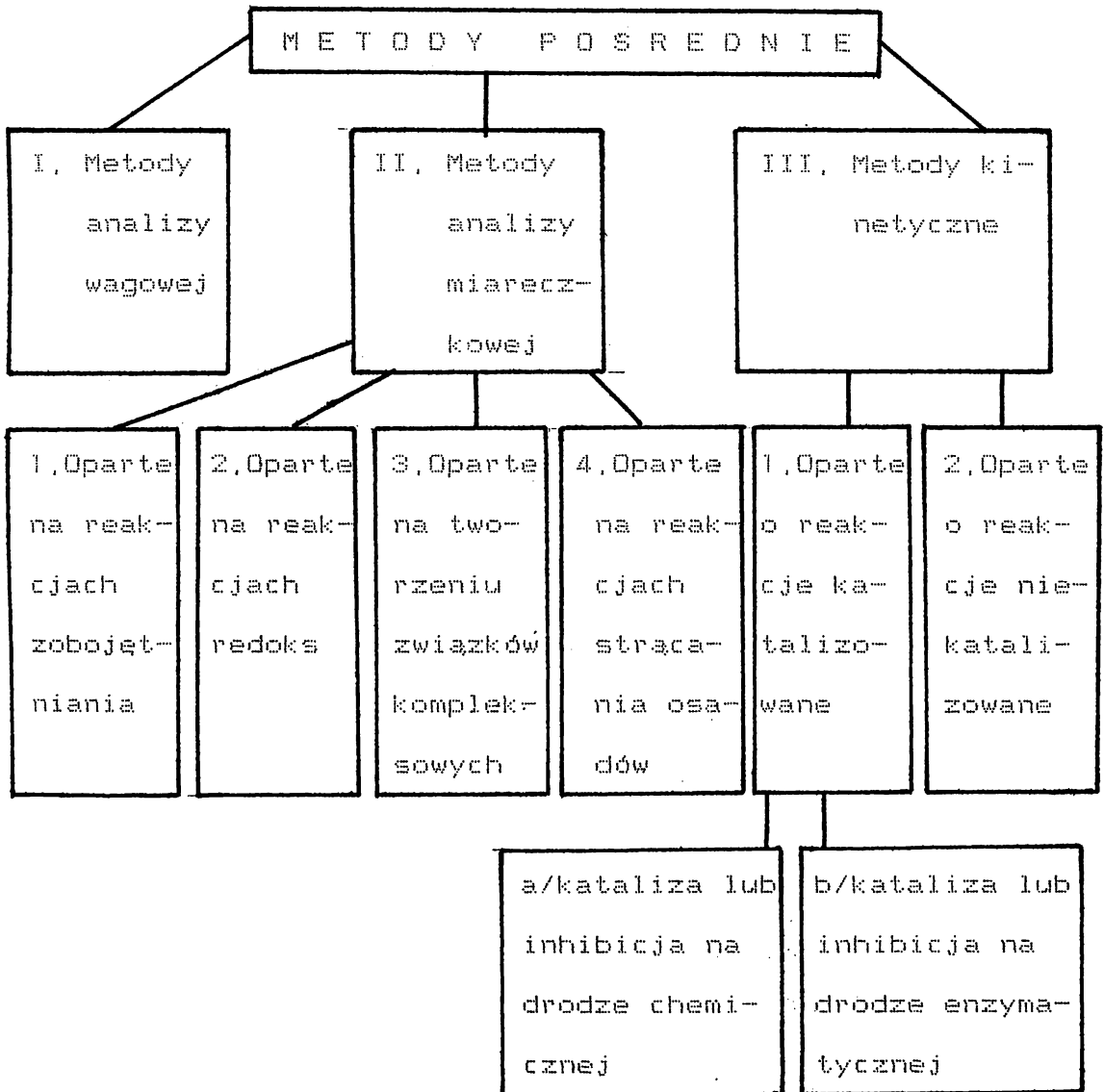
Metody pośrednie jak wiadomo są stosowane w przypadku zbyt wolno zachodzącej reakcji podstawowej bez możliwości wyznaczenia PK względnie wtedy, gdy oznaczany jon lub związek nie reaguje bezpośrednio z danym odczynnikiem.

Poniżej przedstawiono próbę systematycznego ujęcia pośrednich metod chemicznych, ponieważ tylko tę grupę metod w obrębie podziału Zołotowa [71] można jednoznacznie scharakteryzować opierając się na mechanizmie reakcji będącej

podstawą danego oznaczenia /schemat II/.

S c h e m a t I I

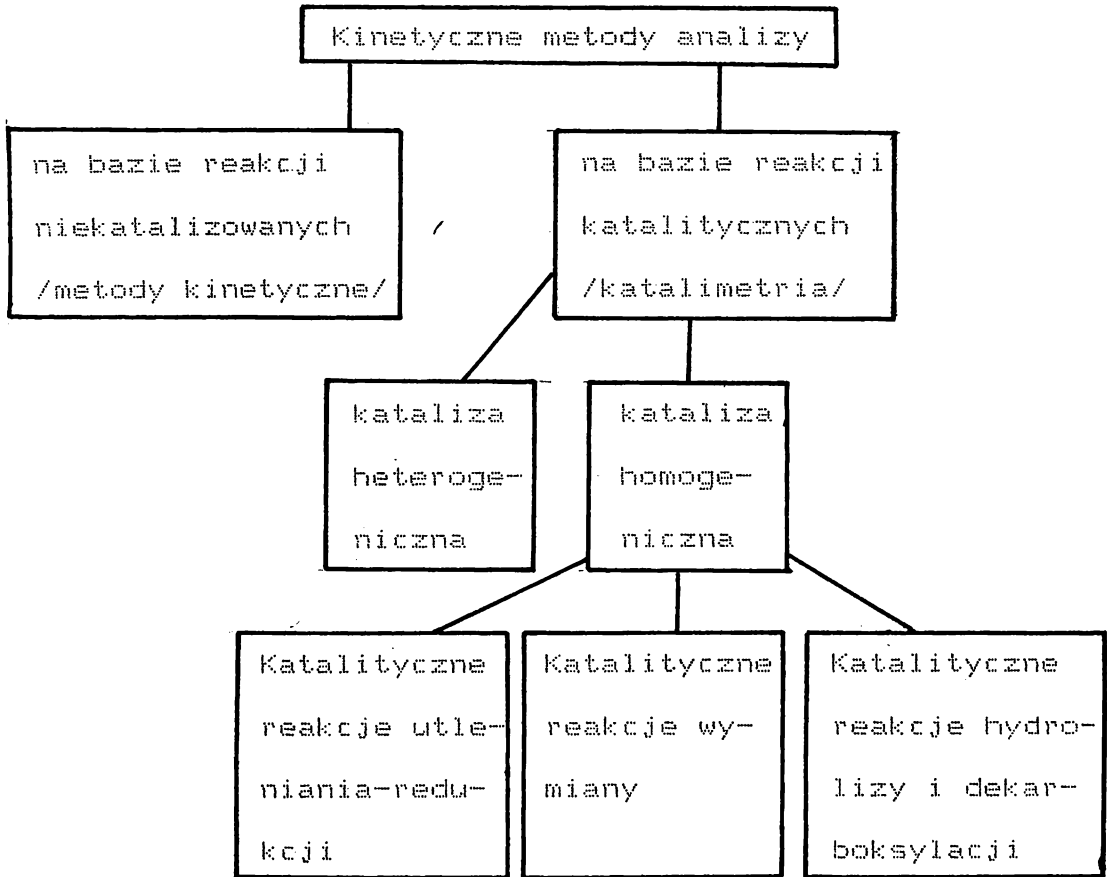
Proponowany podział pośrednich chemicznych
metod analizy



Na schemacie II zamieszczono podział metod kinetycznych na oparte o reakcje katalizowane i niekatalizowane, wykorzystując częściowo propozycje podziału kinetycznych metod

analizy zawarta w monografii Müllera [49] a przedstawiona na schemacie III.

S c h e m a t I I I



Tak jak wynika z obu schematów modyfikacja zawarta w schemacie II polega na wprowadzeniu podziału metod analitycznych w oparciu o reakcje katalizowane na dwie podgrupy. Pierwsza to metody opierające się na katalizie lub inhibicji na drodze chemicznej natomiast druga podgrupa zawiera metody oparte o katalizę lub inhibicję na drodze enzymatycznej.

Opierając się o podział zaproponowany na schemacie II przedstawiono wybrane przykłady oznaczeń w obrębie metod chemicznych,

METODY CHEMICZNE

I, Metody analizy wagowej,

- 1, Oznaczanie wody krystalizacyjnej, dokonuje się pomiaru masy danego związku chemicznego przed i po ogrzewaniu w odpowiednich warunkach,
- 2, Oznaczanie SiO_2 z ubytku masy badanej próbki po reakcji z kwasem fluorowodorowym, który tworzy z krzemem lotny SiF_4 ,
- 3, Pośrednie oznaczenie kobaltu polegające na utlenieniu kompleksu Co(II) -1,10-fenantroliny lub związku kompleksowego Co(II) -2,2'-bipirydyny za pomocą jonów Au(III) i zważeniu otrzymanego złota będącego w równoważnej ilości do jonów Co(II) [58],
- 4, Oznaczanie związków chemicznych ulegających termicznemu rozkładowi jak np. węglany lub szczawiany,

II, Metody analizy miareczkowej, w których znajdują zastosowanie wszystkie znane typy reakcji chemicznych,

- 1, Metody oparte na reakcji zobojętnienia:
 - a, Oznaczenie azotu metodą Kjeldahla,

b. Oznaczanie kwasów w oparciu o reakcję redoks jak np. wykorzystanie reakcji jodanu potasowego z jodkiem potasowym do oznaczenia słabych kwasów organicznych [50]. Ilość wydzielonego jodu jest równoważna do ilości kwasu zawartego w próbce. Jest to szczególny przypadek oznaczenia "alkacymetrycznego".

2. Metody oparte na reakcjach redoks:

- a. Nadmanganianometryczne oznaczenie Bi(III) polegające na odmiareczkowaniu dodanego nadmiaru kwasu szczawowego roztworem nadmanganianu potasowego [6].
- b. Oznaczanie jonów Au(III), które zredukowano dodanym w nadmiarze roztworem kwasu szczawowego do złota metalicznego, a jego nadmiar odmiareczkowano roztworem nadmanganianu potasowego [57].
- c. Oznaczanie jonów Ca(II) poprzez ilościowe stracenie roztworem kwasu szczawowego, a po przesaczeniu i roztworzeniu w roztworze kwasu siarkowego zmiareczkowanie jonów szczawianowych, będących w równoważnej ilości do jonów Ca(II), za pomocą roztworu nadmanganianu potasowego. Można również nadmanganianometrycznie odmiareczkować nadmiar, dodanego do próbki zawierającej jony Ca(II), roztworu kwasu szczawowego.
- d. Oznaczanie jonów Cu(II) polegające na przeprowadzeniu reakcji redoks z jonami J^- , a następnie zmiareczkowaniu wydzielonego w równoważnej ilości jodu,
- e. Oznaczenie aldehydu mrówkowego polegające na dodaniu do próbki zawierającej ten związek nadmiaru roztworu jodu, który odmiareczkuje się po przeprowadze-

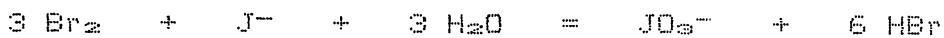
niu reakcji,

- f. Oznaczenie 8-hydroksychinoliny wykonuje się jeszcze bardziej złożoną metodą określaną jako bromianometryczna. Polega ona na dodaniu do próbki zawierającej ten związek nadmiaru bromu (otrzymanego w reakcji bromianu potasowego z bromkiem potasowym) w celu przeprowadzenie reakcji bromowania. Nadmiar bromu utlenia po tej reakcji jony J^- . Otrzymany w równoważnej ilości jod w stosunku do bromu, który nie przereagował z 8-hydroksychinoliną miareczkuje się roztworem tiosiarcznanu sodowego. Na tej podstawie oblicza się ilość bromu, który przereagował z 8-hydroksychinoliną, a to z kolei daje możliwość obliczenia zawartości tego związku w próbce,
- g. Oznaczenie jonów $Fe(III)$ poprzez redukcję metalicznym palladem do $Fe(II)$ i oznaczenie wydzielonych w równoważnej ilości jonów $Fe(II)$ oksydometrycznie [64].

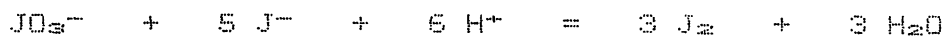
2'. Metody amplifikowane [7,8] zasługują na osobne omówienie w obrębie reakcji redoks, gdyż dany układ redoks jest dwu a nawet wielokrotnie powtarzany. Daje to możliwość wielokrotnego wzmocnienia przy oznaczaniu związków nieorganicznych i organicznych.

Poniżej przedstawiono przykłady, gdzie uzyskano wzmocnienie po przeprowadzeniu odpowiednich reakcji:

- a. Jednym z przykładów, w którym uzyskuje się efekt wzmocnienia jest reakcją utleniania jonów jodkowych do jodanu za pomocą bromu wg równania:



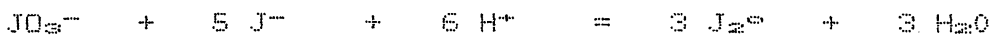
a następnie utlenianiu otrzymanym jodanem wprowadzonych jonów jodkowych do jodu wg równania;



Otrzymany jod tworzy niebieski związek adsorpcyjny ze skrobią, który oznacza się kolorymetrycznie, uzyskując sześciokrotny wzrost czułości reakcji.

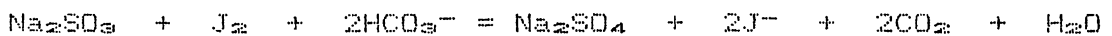
- b. Możliwość wielokrotnego wzmocnienia uzyskuje się również przy oznaczaniu jonów Bi(III) dokonując ekstrakcji benzenem BiJ_3 . W dalszej kolejności re-ekstrahuje się ten związek do warstwy wodnej, gdzie jony jodkowe utlenia się do jodanowych, a następnie dodaje się jodku potasowego uzyskując w reakcji z jodanem jod, który oznacza się kolorymetrycznie metodą jodoskrobiową [44].
- c. Oznaczenie jodometryczne bizmutu, gdzie w wyniku odpowiednich reakcji redoks otrzymuje się 228 atomów jodu odpowiadających 1 jonowi bizmutu (III) [9].
- d. Oznaczenie siarki w związkach organicznych polega-
jące na dodaniu do otrzymanego kwasu siarkowego nadmiaru nasyconego bromianu barowego, a następnie do oddzielnego bromianu barowego dodaje się nadmiaru jodku potasowego i kwasu. Uzyskany po reakcji jod jest miareczkowany roztworem tiosiarcznanu sodowego. Sposób ten daje dwunastokrotne wzmocnienie [21].
- e. Oznaczenie arseninu poprzez utlenianie nadjodanem do

arsenianu i przeprowadzenie reakcji otrzymanego jodanu z jonami jodkowymi oraz zmiareczkowanie wydzielonego jodu. W tej metodzie uzyskuje się trzykrotne wzmocnienie [10]. Oznaczenie przebiega wg poniższych reakcji:



f. Oznaczenie jonów siarczynowych polega na przeprowadzeniu reakcji tych jonów z jodem. Uzyskane jony jodkowe są utleniane za pomocą bromu do jodanu, a jodan w wyniku reakcji z jonami jodkowymi wydziela jod, będący w równoważnej ilości do jonów siarczynowych. Po zmiareczkowaniu otrzymanego jodu roztworem tiosiarczanu uzyskuje się sześciokrotne wzmocnienie [10].

Reakcje przebiegają wg poniższych równań:



g. Oznaczenie mono-, di-, trietanolaminy polega na utlenianiu danego aminoalkoholu za pomocą nadjodanu potasowego, a następnie przeprowadzeniu reakcji

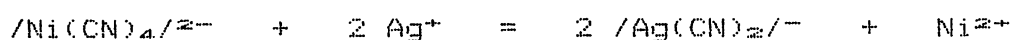
otrzymanego jodanu z jonami jodkowymi. Otrzymany jod jest miareczkowany roztworem tiosiarczanu. Dzięki tej procedurze uzyskuje się odpowiednio dla etanoloaminy 6-krotne, dietanoloaminy 12-krotne i trietanolaminy 18-krotne wzmocnienie [111].

h. Oznaczenie Hg(II) polega na dodaniu określonego nadmiaru jodku do próbki zawierającej te jony i przeprowadzeniu ekstrakcji otrzymanego jodku rtęci (II). Nadmiar jodku, który nie przereagował jest utleniany za pomocą bromu do jodanu, co pozwala uzyskać od 6-cio do 36-cio krotne wzmocnienie. Stosuje się tu oznaczenie jodometryczne [56].

i. Oznaczenie Mn(II) polegające na otrzymaniu po reakcji z nadjodanem nadmanganianu. Powstały w tej reakcji nadmanganian i jodan utleniają jony J^- do wolnego jodu, który oznacza się jodometrycznie [24].

3. Metody oparte na tworzeniu związków kompleksowych:

a. Oznaczenie $Ag(I)$ metodą przez podstawienie opracowaną przez Flaschkę [18], w której miareczkuje się jony niklu roztworem EDTA wyparte z cyjanonikielinu $/Ni(CN)_4/^{2-}$ przez jony srebrowe. Mechanizm tej reakcji przedstawia poniższe równanie:



Kompleks jonów srebrowych z EDTA nie jest zbyt trwały by można oznaczać te jony w miareczkowaniu bezpośrednim [55].

b. Oznaczenie Al(III) polegające na dodaniu do próbki

zawierającej te jony nadmiaru wersenianu dwusodowego, a następnie odmiareczkowaniu roztworem soli Fe(III) wobec kwasu salicylowego.

- c. Oznaczenie berylu polegające na straceniu osadu $\text{Be}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ i po przesaczeniu roztwarza się ten osad w roztworze kwasu solnego. Otrzymany roztwór przepuszcza się przez kolumnę jonowymienną zatrzymującą jony $\text{Be}(\text{II})$, natomiast jony PO_4^{3-} strąca się w postaci osadu $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$. Po roztworzeniu osadu ortofosforanu magnezowoamonowego dodaje się znany nadmiar roztworu EDTA, który odmiareczkuje się roztworem chlorku magnezowego [66].

Oznaczenie anionów polega na dodaniu do próbki zawierającej dany anion nadmiaru kationu, który tworzy trwałe połączenie z tym anionem, a następnie odmiareczkuje się jego nadmiar roztworem EDTA wobec odpowiedniego wskaźnika.

Można również stosować bardziej złożoną procedurę, w której po dodaniu nadmiaru kationu strącającego osad z oznaczanym anionem, dodaje się z kolei nadmiar roztworu EDTA. Nadmiar ten odmiareczkuje się za pomocą soli innego metalu.

- d. Oznaczenie jonów siarczanowych polega na dodaniu nadmiaru mianowanego roztworu chlorku barowego, odsączeniu otrzymanego osadu siarczanu barowego i dodaniu do przesączu nadmiaru mianowanego roztworu EDTA, który z kolei odmiareczkuje się roztworem soli Mg(II) wobec czerni eriochromowej T.

- e. Oznaczenie fosforanów poprzez dodanie do próbki za-

wierającej te jony nadmiaru jonów Zr(IV). Wytrącony osad odsącza się, a w przesączu miareczkuje się jony Zr(IV) roztworem EDTA [14].

f. Oznaczenie chromianów polega na strąceniu osadu chromianu srebrowego, odsączeniu i roztworzeniu tego osadu w amoniakalnym roztworze cyjanonikielinu potasowego. W wyniku reakcji powstają jony Ni(II), które miareczkuje się roztworem EDTA [65].

g. Oznaczenie fluorków polega na dodaniu do próbki zawierającej te jony nadmiaru jonów Sm(III), które strącają osad z jonami fluorkowymi, a następnie odmiareczkowaniu ich nadmiaru roztworem EDTA [15]. Na podobnej zasadzie oznacza się jony F⁻ w miareczkowaniu odwrotnym przy użyciu lantanu (III) [48].

4. Metody oparte na reakcjach strącania osadów:

a. Oznaczenie chlorków metodą Volharda,

b. Oznaczenie jonów arsenianowych po strąceniu osadu Ag₃AsO₄ roztworzeniu w roztworze kwasu azotowego i zmiareczkowanie jonów Ag(I) roztworem rodanku potasowego wobec alunu żelazowo-amonowego.

III. Metody kinetyczne [29,45,51].

1. Oparte o reakcje katalizowane:

a. Kataliza lub inhibicja na drodze chemicznej:

- oznaczenie srebra przy wykorzystaniu promocyjnego działania jonów Ag(I) na przebieg reakcji kwasu sulfanilowego z nadsiarczanem potasowym [38]. Jony Ag(I) oznaczono również przy wykorzystaniu ich

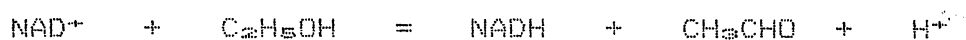
- wpływu na reakcję utleniania jonów Mn(II) do nadmanganianu za pomocą nadsiarczanu amonu [37],
- oznaczenie Cr(VI) poprzez wykorzystanie katalitycznego działania tych jonów na reakcję utleniania jonów jodkowych za pomocą nadtlenu wodoru [23],
 - oznaczenie Au(III) polegające na inhibicji reakcji jodu z azydkiem sodowym za pomocą utworzonego związku kompleksowego 2-merkaptopuryny z jonami Au(III) [36],

Przebieg tej reakcji przedstawia poniższe równanie:



- oznaczenie Pd(II) z wykorzystaniem hamującego wpływu kompleksowego związku 6-merkaptopuryny z jonami palladu (II) na reakcję jodu z azydkiem sodowym [35],
- b. Kataliza lub inhibicja na drodze enzymatycznej [17]:
- oznaczenie Pb(II) poprzez ich wpływ na reakcję wskaźnikową, która jest reakcją hydrolizy p-nitrofenolofosforanu do barwnego p-nitrofenolu przy użyciu fosfatazy alkalicznej [67],
 - oznaczenie jonów Zn(II) poprzez aktywację epoenzymu fosfatazy alkalicznej w obecności i nieobecności magnezu za pomocą jonów cynku oraz oznaczenie jonów Ca(II) przy zastosowaniu tej samej reakcji enzymatycznej [69],
 - oznaczenie jonów Hg(II) i Ag(I) poprzez wykorzy-

stanie ich wpływu hamującego na drożdżową dehydrogenazę alkoholową katalizującą poniższą reakcję [70]:



2. Oparte o reakcje niekatalizowane:

- a. Oznaczenie Vit B₁₂ poprzez kinetyczne oznaczenie jonów Co(II) lub CN⁻ z wykorzystaniem reakcji auto-utleniania kwasu galusowego jako wskaźnikowej [28].
- b. Kinetyczne oznaczenie Cu(II) w oparciu o reakcję utleniania 1,2-naftochinonu-4-sulfonianu za pomocą nadtlenu wodoru [27].

W obrębie metod fizykochemicznych zaliczanych przez Zolotowa [71] do chemii analitycznej dużą grupę metod stanowią metody pośrednie. Poniżej przytoczono wybrane przykłady w obrębie różnych technik analitycznych.

METODY FIZYKOCHEMICZNE

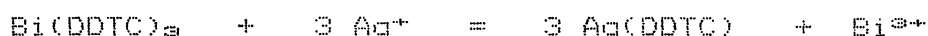
Spektrofotometryczne oznaczenie cyjanków wykorzystuje fakt, że cyjanki zapobiegają tworzeniu silnie absorbującego trójskładnikowego związku kompleksowego pomiędzy srebrem (I), 1,10-fenantroliną i czerwienią bromopirogalolową i powodują zmniejszenie wartości absorpcji [16].

Możliwe jest również kolorymetryczne pośrednie oznaczenie siarczanów na bazie reakcji z 2-aminoperimidyną [1].

Tę samą technikę wykorzystano do oznaczenia jonów talu (I) dodając do próbki zawierającej te jony nadmiar

czterofenyloboranu a następnie przeprowadzono barwną reakcję lucygeniny z nadmiarem tego odczynnika [63].

Oznaczenie srebra (I) polegające na reakcji substytucji w dietyloditiokarbaminianie bizmutu jonami srebrowymi, a następnie polarograficznym oznaczeniu jonów Bi(III) [34]. Mechanizm tej reakcji przedstawia poniższe równanie:



Tą samą techniką oznaczono jony K(I) po ich strąceniu za pomocą czterofenyloboranu, a następnie po rozтворzeniu tego osadu w acetonie dodano w nadmiarze jony Tl(I), których nadmiar po strąceniu osadu czterofenyloboranu talu (I) oznaczono polarograficznie [42].

Metodę fotometrii płomieniowej można wykorzystać do oznaczenia krzemu [20]. W odpowiednio przygotowanej próbce strąca się krzem w postaci K_2SiF_6 , a następnie po przesączeniu i przemyciu osadu dodaje się roztworu kwasu solnego. Kolejny przesącz zawiera jony K(I), które oznacza się metodą fotometrii płomieniowej.

Oznaczenie jonów fosforanowych i arsenianowych polegające na dodaniu do próbki zawierającej jeden z tych jonów nadmiaru Ag(I), a po strąceniu osadu oznacza się ich nadmiar wykorzystując jonoselektywną elektrodę potencjometrycznie [68].

Duże możliwości oznaczeń pośrednich daje technika absorpcyjnej spektrometrii atomowej [32].

Oznaczenie selenu polegające na ilościowym strąceniu tego pierwiastka w postaci związku kompleksowego

$\text{Pd}(\text{*DanSe})_2\text{Cl}_2$, a następnie oznaczeniu palladu metodą AAS [26].

Przy oznaczaniu fosforu tą samą techniką ekstrahuje się otrzymany kwas fosforowanadomolibdenowy a w otrzymanym ekstrakcie oznacza się wanad [30].

W stopach z aluminium oznaczono fosfor tą samą techniką po reakcji z molibdenianem amonowym [12].

Molibdenian amonu znajduje zastosowanie do oznaczania jonów $\text{Ge}(\text{IV})$, tworząc związek ekstrahujący się do metylo-izo-butylu ketonu (MIBK), w którym molibden jest oznaczany metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej [46].

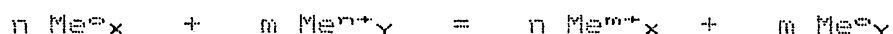
Metoda termometryczna, w której wykorzystuje się efekt cieplny reakcji znalazła również zastosowanie do prowadzenia oznaczeń pośrednich [54]. Przykładowo oznaczenie krzemionki po przeprowadzeniu w H_2SiF_6 a następnie wykonanie reakcji z chlorkiem potasowym [3].

Metody kombinowane, które składają się z różnych technik i metod analitycznych również stosuje się do oznaczeń pośrednich. Przykładem jest katalityczno-amperometryczne i katalityczno-potencjometryczne miareczkowanie jonów $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ [19]. Kolejne przykłady metod kombinowanych to: oznaczenie telluru (IV) polegające na dodaniu do próbki zawierającej jony $\text{Te}(\text{IV})$ nadmiaru jonów pirolidynoditiokarbaminianowych (PDTK), które odmiareczkowane są kulometrycznie generowanymi jonami srebra [43]; katalityczno-termometryczne miareczkowanie - oznaczenie drugorzędowych amin alifatycznych [31], słabych kwasów [22]

* Dan - 2,3 diaminonaftalen

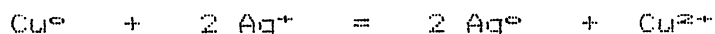
oraz oznaczenie Cu(II) w wyniku rozkładu monohydratu siarczanu czteroammoniomiedziowego [53].

W ramach wcześniej omówionych reakcji redoks pewną grupę stanowią metody pośrednich oznaczeń opierających się na poniższym ogólnym równaniu:

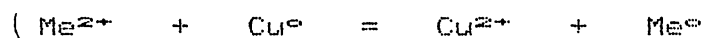


Reakcje tego typu określane jako reakcje cementacji, stosowane w niniejszej pracy, wykorzystywane są w chemii analitycznej nie tylko do tzw. zageszczania śladów jak np. zageszczenie jonów Au(III) za pomocą rtęci [47]. Stosuje się je także, kierując się wartościami potencjałów normalnych, w pośrednich metodach oznaczeń w oparciu o szereg elektrochemiczny metali. Metal o potencjale normalnym niższym od metalu będącego w postaci jonowej, po przeprowadzonej reakcji jest oznaczany bezpośrednio.

Dotychczas w ten sposób oznaczano jony Ag(I) po reakcji z metaliczną miedzią [25,59]. Oznaczenie przebiegało wg równania:



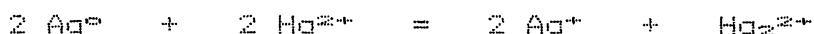
Miedź zastosowano również do oznaczenia jonów Hg(II), Pd(II) gdzie reakcje zachodziły wg równania:



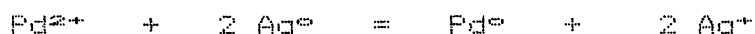
oraz jonów Pt(IV), gdzie empirycznie ustalono przebieg re-

akcji 3 Cu ; Pt [60],

Kolejnym przykładem ilościowego przebiegu reakcji pomiędzy metalami o wyższych potencjałach normalnych od układu $2H^+/H_2$ jest oznaczenie jonów rtęci (II) w reakcji z metalicznym srebrem [61] wg reakcji:



Otrzymane jony Ag(I) po oddzieleniu od jonów $Hg_2(II)$ miareczkowano roztworem rodanku potasowego o stężeniu $c(KSCN) = 5 \cdot 10^{-2} mol \cdot l^{-1}$ w środowisku pirydyny. Ilościowy przebieg oznaczenia uzyskano w zakresie stężeń 5-15 mg $Hg(II)$ w próbce. Wg podobnej reakcji oznaczono jony Pd(II) [62]:



W tym oznaczeniu powtarzalne wyniki uzyskano dla próbek zawierających po 1,197 mg Pd(II) stosując metodę z wizualnym sposobem wyznaczania PK. Natomiast miareczkując potencjometrycznie wydzielone jony Ag(I) roztworem $c(KJ) = 5 \cdot 10^{-2} mol \cdot l^{-1}$ oznaczono jony Pd(II) będące w ilościach 424-769 μg w próbce.

Pozytywny efekt uzyskany w reakcji metalicznego srebra z jonami $Hg(II)$ i Pd(II) dawał nadzieję na ilościowy przebieg reakcji tego metalu z jonami Au(III).

Dotychczasowe pozycje piśmiennictwa traktujące o reakcjach wypierania dotyczą głównie reakcji pomiędzy metalami, których wartości potencjałów normalnych są wyższe od $E^{\circ}2H^+/H_2^{\circ}$ [25,59,60,61,62].

Próbe pośredniego oznaczenia jonów metali wykorzystując metale rugujące o potencjałach normalnych niższych od wodoru podjął Kłoczko [33]. Zastosował po raz pierwszy metodę kolorymatryczną do pośredniego oznaczenia jonów Co(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II), Ag(I) i Hg(II) po redukcji metalicznym żelazem. Jest to jedyna praca dotycząca zastosowania reduktora o wartości potencjału normalnego niższej od $E^\circ 2H^+/H_2^\circ$ do prowadzenia oznaczeń jonów metali o wartościach potencjałów normalnych niższych i wyższych od $E^\circ 2H^+/H_2^\circ$.

Tak jak przyznaje sam Autor dodatki substancji utleniających, kompleksujących a zwłaszcza zmieniających pH przeszkadzały w prowadzonych reakcjach.

Aby zmniejszyć wpływ ubocznej reakcji żelaza z jonami wodorowymi utrzymano pH mieszaniny reakcyjnej w granicach 6 - 8 stosując roztwory wolne od CO_2 .

Przy pośrednim oznaczaniu związków organicznych znajduje zastosowanie szereg specyficznych reakcji, które nie występują w metodach oznaczania związków nieorganicznych. Są to między innymi reakcje kondensacji, estryfikacji, dekarboksylacji, dehydratacji. Zwłaszcza reakcje dehydratacji stosowane do oznaczania pentoz, alkoholi można stosować jedynie do oznaczeń pośrednich.

Do oznaczania związków organicznych stosuje się również wymienione już wcześniej typy reakcji z zastosowaniem aparatury analitycznej lub też bez jej użycia.

Tak więc obraz mnogości i różnorodności metod pośrednich w znacznym stopniu uzupełniają metody pośrednie stosowane w oznaczaniu związków organicznych [2].

Na podstawie przytoczonych przykładów można stwierdzić, że pośrednie metody oznaczeń mają szerokie możliwości rozwoju. Stanowią one znaczną część obecnie stosowanych metod, które są ciągle rozwijane. O zakwalifikowaniu do grupy metod pośrednich decyduje mechanizm podstawowej reakcji chemicznej wykorzystywanej w danym oznaczeniu,

2. Cel i założenia pracy

Opierając się na danych literaturowych i dotychczasowych wynikach własnych badań, postanowiono w niniejszej pracy określić granice możliwości wypierania metalami o niższych wartościach potencjałów normalnych jonów metali o wyższych wartościach potencjałów normalnych. Chodzi więc o uzyskanie odpowiedzi na pytanie, którym metalem o możliwie niskiej wartości potencjału normalnego można jeszcze prowadzić proces wypierania, uzyskując przy tym ilościowy przebieg reakcji.

Brano pod uwagę tylko te reakcje, w których otrzymywano po redukcji metal w postaci pierwiastkowej, wypierając za pomocą metalu w postaci pierwiastkowej.

Spośród metali o wartościach potencjałów normalnych dodatnich metalem, który zastosowano jako reduktor było srebro, ze względu na teoretyczną możliwość reakcji z jonami złota (III) wynikającą z istniejącej różnicy potencjałów normalnych oraz jego stosunkowo łatwą dostępność.

Z grupy metali o ujemnych wartościach potencjałów normalnych do reakcji wypierania wybrano magnez, ponieważ reakcja tego metalu z jonami wodorowymi nie zachodzi gwałtownie, tak jak to ma miejsce przy zastosowaniu następnego w szeregu elektrochemicznym wapnia czy sodu. Ma to szczególne znaczenie ze względu na prowadzenie reakcji redoks w roztworach wodnych.

Wpływ równolegle zachodzącej reakcji magnezu z jonami wodorowymi postanowiono zmniejszać poprzez zmianę pH, siły jonowej, temperatury środowiska reakcji oraz zmieniając

jego polarność poprzez stosowanie rozpuszczalników organicznych.

Dobierając odpowiednio w/w parametry założono ustalenie ich wpływu na reakcję zasadniczą magnezu z jonami metalu o potencjale normalnym wyższym od wodoru i dokonanie oznaczenia na podstawie wydzielonych w równoważnej ilości jonów Mg(II).

Magnez postanowiono również zastosować do reakcji wypierania jonów metalu o potencjale normalnym niższym od potencjału wodoru (E°) oraz do zagęszczania śladów Ag(I).

Stosowane do reakcji wypierania srebro postanowiono odzyskać i dodatkowo wykorzystać. Powstała koncepcja wykorzystania go do otrzymania stopu, który mógłby znaleźć zastosowanie jako stop dentystyczny.

Część doświadczalna.

Odczynniki*:

1. Aceton cz,d,a.
2. Amoniak cz,d,a, steżony, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = \text{mol l}^{-1}$,
3. Amonu chlorek cz,d,a,
4. Benzen cz,d,a,
5. Bufor amoniakalny o $\text{pH} = 10$,
6. Chloroform cz,d,a,
7. Czerń eriochromowa T
Cynk cz,d,a, granulki, proszek,
8. Cynku chlorek cz,d,a, roztwór wodny $c(\text{Zn/II/}) =$
 $= 1000 \mu\text{g/ml}$,
9. Kwas azotowy cz,d,a, steżony,
10. Kwas chlorozłotowy cz, roztwory wodne o steżeniach;
 $c(\text{Au/III/}) = 2000; 200 \mu\text{g/ml}$,
11. Kwas nadchlorowy 70% prod, Veb, Laborchemie Apolda
/DDR/; roztwór wodny 4,7%,
12. Kwas siarkowy cz,d,a, o steżeniach; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$
 $= 3,0; 1 * 10^{-1}; 1 * 10^{-2} \text{ mol } * \text{l}^{-1}$,
13. Kwas solny cz,d,a, steżony; o steżeniach 1 + 4;
 $c(\text{HCl}) = 1 * 10^{-1}; 1 * 10^{-2}; 4 * 10^{-3} \text{ mol } * \text{l}^{-1}$
roztwory wodne,
14. Magnez cz,d,a, folia prod, firmy Merck, RFN,
15. Magnezu chlorek cz,d,a, roztwór wodny $c(\text{Mg/II/}) =$
 $= 1000 \mu\text{g/ml}; 5 * 10^{-3} \text{ mol } * \text{l}^{-1}$,

* Odczynniki przy których nie podano producenta są
produkcji PCH Gliwice.

17. Metanol cz.d.a.
18. Miedzi azotan cz.d.a. o stężeniach; 3,0%; $c(\text{Cu/II/}) = 1000 \mu\text{g/ml}$.
19. Mureksyd.
20. Nikiel karbonylkowy / proszek świeżo redukowany na gorąco w strumieniu gazowego wodoru przez 2 godziny/ prod. huty "Trzebinia" w Trzebini.
21. Niklu chlorek cz.d.a. roztwór wodny o stężeniu;
 $c(\text{NiCl}_2) = 5 * 10^{-3} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$.
22. Potasu rodanek, roztwór wodny o stężeniu $c(\text{KSCN}) = 2 * 10^{-2}; 5 * 10^{-2} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$.
23. Pirydyna cz.d.a.
24. Potasu siarczan cz.d.a. roztwór wodny o stężeniu;
 $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 5 * 10^{-1} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$.
25. Sodu azotan o stężeniach; $c(\text{NaNO}_3) = 5 * 10^{-3}; 1 * 10^{-3} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$.
26. Sodu siarczek cz.
27. Sodu wersenian cz.d.a. o stężeniach; $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 1 * 10^{-2}; 5 * 10^{-3} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$.
28. Sodu wodorotlenek cz.d.a. roztwory wodne o stężeniach;
 $c(\text{NaOH}) = 2 * 10^{-2}; 1 * 10^{-3} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$.
29. Srebra azotan cz.d.a. o stężeniach; $c(\text{AgNO}_3) = 1 * 10^{-2}; 1 * 10^{-3}; 2,5 * 10^{-5} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$ roztwory wodne, $c(\text{Ag/I/}) = 100 \mu\text{g/ml}$ oraz roztwór metanolo-
wy $c(\text{AgNO}_3) = 5 * 10^{-4} \text{ mol} * \text{l}^{-1}$.
30. Srebro cz.d.a. proszek otrzymany wg [61].
31. Złoto 3 N /99,9%/ w postaci folii z Mennicy Państwo-
wej.

Aparatura:

1. pH-Metr Uniwersalny typ N 5122 prod. firmy Mera Elwro, Wrocław,
2. pH-Metr typ N 5123 prod. firmy Mera Elwro, Wrocław,
3. Absorpcyjny spektrometr atomowy typ AAS 1 N prod. Carl Zeiss Jena,
4. Kąźnia wodna typ 357 prod. firmy Elpan, Lubawa,
5. Mieszadło magnetyczne typ ATM 50 prod. Spółdzielni Sprzętu Pomiarowego i Medycznego, Poznań,
6. Elektroda srebrna typ EAg-01, prod. Wytwórni Czujników Fizykochemicznych, Czekanów k, Gliwic,
7. Elektroda kalomelowa typ K-602, prod. Wytwórni Przyrządów Laboratoryjnych, Gliwice,
8. Elektroda kombinowana typ SAgP-201 W, prod. Wytwórni Przyrządów Laboratoryjnych, Gliwice,
9. Sączek ze spiekem szklanym G-4,

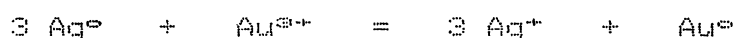
3.1. Badanie reakcji Ag° z jonami Au(III) .

Realizując cel i założenia pracy w pierwszej kolejności przystąpiono do zbadania przebiegu reakcji pomiędzy metalicznym srebrem a jonami Au(III) . Różnica wartości potencjałów normalnych układów $E^{\circ} \text{Au}^{3+}/\text{Au}^{\circ} = 0,990 \text{ V}$ i $E^{\circ} \text{Ag}^{+}/\text{Ag}^{\circ} = 0,799 \text{ V}$ dawała nadzieję na ilościowy przebieg reakcji [39]. Przy zbliżonej różnicy wartości potencjałów normalnych pomiędzy srebrem a palladem, uzyskano ilościowy przebieg reakcji wypierania [62].

Do oznaczeń pobierano roztwór wzorcowy kwasu chlorozłotowego zawierającego 2,00 mg Au(III) w 1 ml w ilości 2,00 do 15,00 mg Au(III) oraz srebro w postaci proszku po 0,250 g i dodawano wodę do objętości 30 ml. Reakcje prowadzono w temperaturze 25°C w czasie do 120 minut często mieszając. Po tym czasie do każdej z próbek dodawano po kilka ml pirydyny. Następnie sączone próbki przez sączek bibułowy karbowany No 388 prod. NRD (przy użyciu tego sączka przesączone wszystkie próbki wykonane w tej pracy) przemywano wodą, dodawano po 2 ml 3,0% roztworu azotanu miedziowego i 2,0 ml chloroformu. Dla każdej ilości Au(III) robiono po kilka oznaczeń, miareczkując otrzymane jony Ag(I) roztworem rodanku potasowego o stężeniu $c(\text{KSCN}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do uzyskania żółto-zielonego zabarwienia warstwy chloroformowej [59]. Pirydyna w tej metodzie oznaczania pełni rolę rozpuszczalnika otrzymywanego osadu chlorku srebrowego oraz jednego ze składników związku kompleksowego $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{SCN})_2$ ekstrahującego się do warstwy chloroformowej, umożliwiając wyznaczenie

punktu końcowego miareczkowania,

Do wszystkich miareczkowań wykonywanych w niniejszej pracy stosowano biuretę o pojemności 10 ml z kapilarną nasadką umożliwiającą uzyskanie ok. 60 kropeł z 1 ml titranta. Próby ślepe przygotowywano w tych samych warunkach stosując takie ilości roztworu kwasu solnego, aby pH było takie samo jak próbek badanych. Na podstawie wyników miareczkowań wydzielonych jonów Ag(I) stwierdzono przy założonym przebiegu reakcji:



wydajność procesu ok. 19%.

Prowadzenie reakcji rugowania na wrzającej łaźni wodnej z tymi samymi ilościami Au(III) oraz zwiększenie ilości metalu rugującego od 0,25 do 2,50 g dało wzrost wydajności reakcji do 40% dla próbek zawierających po 15 mg Au(III), a 55% dla próbek zawierających po 2 mg Au(III).

Ze względu na mniejszą wydajność reakcji przy wyższych stężeniach jonów Au(III) przeprowadzono reakcje dla ilości od 400,0 do 1000,0 μg jonów złota (III) w próbce, stosując po 2,00 g srebra.

Zmniejszone ilości otrzymanych jonów Ag(I) wymagały metody, którą można by je oznaczyć w środowisku alkalicznym od pirydyny oraz w obecności jonów Cl^{-} będących w roztworze kwasu chlorozłotowego. Postanowiono zastosować metodę potencjometryczną miareczkując jony Ag(I) roztworem siarczku sodowego w układzie elektrod srebrowej jako wskaźnikowej i kalomelowej jako odniesienia, utrzymując objętość

wyjściową próbek 80,0 ml. Dtrzymywany osad Ag_2S o $L_{\text{Ag}_2\text{S}} = 5,6 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ był nierozpuszczalny w pirydynie, znajdującej się w próbkach w celu rozpuszczania osadu AgCl . Po licznych próbach ustalenia miana praktycznego siarczku sodowego na wzorcowych roztworach azotanu srebrowego zrezygnowano z tego titranta, gdyż nie otrzymano powtarzalnych wyników. Kolejnym titrantem użytym do miareczkowania jonów srebrowych był roztwór jodku potasowego, ze względu na nierozpuszczalność w pirydynie otrzymywanego osadu AgI i jego stosunkowo niską wartość iloczynu rozpuszczalności $L_{\text{AgI}} = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

3.1.1 Oznaczenie pośrednie jonów Au(III) za pomocą miareczkowania wydzielonych jonów Ag(I) .

Przed oznaczeniem jonów Au(III) po reakcji z metalicznym srebrem wykonano krzywą kalibracyjną.

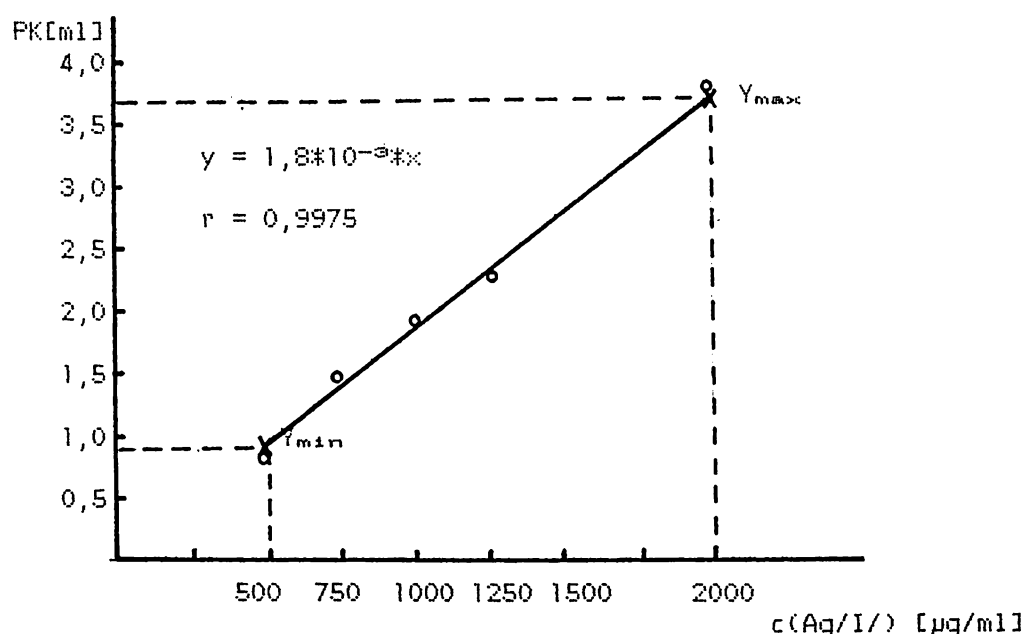
Do kolbek stożkowych o pojemności 50 ml pobierano roztwór wzorcowy azotanu srebra o stężeniu jonów Ag(I) 100 $\mu\text{g/ml}$ w ilościach odpowiadających 500,0, 750,0, 1000,0, 1250,0, 2000,0 $\mu\text{g Ag(I)}$ w próbce, ilości $c(\text{HCl}) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ odpowiadające stężeniu jonów H^+ w roztworze wzorcowym kwasu chlorozłotowego, dodawano srebra w postaci proszku po 2,00 g oraz uzupełniano wodą do objętości 30 ml. Dla każdej ilości $\mu\text{g Ag(I)}$ przygotowywano po 5 próbek, które wstawiano na gorącą łaźnię wodną na 20 min. Po tym czasie dodawano do każdej próbki po 4 ml pirydyny i po 5 minutach sączono do zlewek o pojemności 100 ml

przemycając srebro na sączku trzema porcjami wody po 10 ml. Po przesączeniu dodawano tyle wody, aby końcowa objętość każdej próbki wynosiła 80 ml. Każdą próbkę miareczkowano roztworem jodku potasowego $c(KJ) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ przy użyciu pH-Metru Uniwersalnego typ N 5122 w układzie elektrod srebrowej jako wskaźnikowej i chlorosrebrowej jako odniesienia. Dodawano titranta po 0,3 ml.

Dla każdego stężenia robiono po 5 miareczkowań, a ich średni wynik stanowił jeden z punktów krzywej kalibracyjnej. Poniższą krzywą kalibracyjną, jak i pozostałe, obliczono stosując analizę regresji i przedstawiono na ryc. 1.

Ryc. 1.

Wykres zależności punktu końcowego miareczkowania (PK) od stężenia jonów Ag(I) .



Po otrzymaniu krzywej kalibracyjnej przystąpiono do oznaczania jonów Au(III).

Do pięciu kolbek stożkowych o pojemności 50 ml pobierano roztwór wzorcowy Au(III) o stężeniu 200 µg/ml odpowiednio po 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ml. Dodawano następnie po 2,00 g proszku srebra, wody do objętości 30 ml i wstawiano na wrzącą łaźnię wodną na 20 min. Po tym czasie dodawano do każdej próbki po 4 ml pirydyny i po 5 min, sączone do zlewek o pojemności 100 ml. Przemywano srebro z wydzielonym na nim złotem trzema porcjami wody po 10 ml i uzupełniano wodą każdą z próbek do objętości 80 ml.

Tak otrzymaną, każdą z pięciu próbek dla danego stężenia, miareczkowano roztworem jodku potasowego $c(KJ)=5 \cdot 10^{-3}$ mol \cdot l $^{-1}$ potencjometrycznie w tym samym układzie elektrod, oznaczając wydzielone w równoważnej ilości jony Ag(I).

Otrzymane wyniki będące średnią arytmetyczną z 5 oznaczeń dla każdego stężenia odczytano metodą ekstrapolacji z wykreślonej wcześniej krzywej kalibracyjnej.

Na podstawie otrzymanych wyników, stwierdzono, że reakcja metalicznego srebra w postaci proszku z jonami Au(III) przebiega ilościowo w próbkach zawierających po 400,0 i po 600,0 µg Au(III).

Ogólną charakterystykę otrzymanych wyników określono na podstawie średniej arytmetycznej (\bar{x}), odchylenia standardowego (SD), współczynnika zmienności (V) oraz oszacowano dwustronne 95%-owe przedziały ufności (p). W ten sam sposób opracowano pozostałe wyniki w niniejszej pracy.

Wyniki oznaczenia jonów Au(III) zestawiono w tabeli I.

T a b e l a I

Wyniki pośredniego oznaczenia Au(III) za pomocą miareczkowania wydzielonych jonów srebra (I) roztworem KJ,

No.	Pobrano Au(III) /µg/	Oznaczono Au(III) $\bar{x} \pm SD(5)$ /µg/	Przedział ufności p=0,95	Współczynnik zmienności V(%)
1.	400,0	396,9±10,21	396,9±12,67	2,57
2.	600,0	580,8±22,01	580,8±27,33	3,79

3.2. Badanie reakcji Ni⁰, Zn⁰, Mg⁰ z jonami Ag(I) i Au(III),

W kolejnym etapie badań do reakcji rugowania zastosowano metale o potencjale normalnym niższym od układu 2H⁺/H₂⁰. Wybrano nikiel, cynk oraz metal o możliwie niskiej wartości potencjału, który mógł być użyty do reakcji rugowania tj. magnez, ponieważ następny w szeregu elektrochemicznych metali bar czy sód, z powodu zbyt gwałtownej reakcji z wodą nie nadawał się do tego typu oznaczeń.

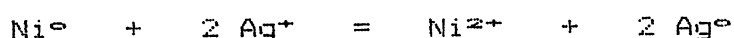
Za pomocą niklu, cynku oraz magnezu podjęto próbe ilościowego oznaczenia jonów Ag(I) i Au(III), a ich stężenia

dobierano tak, aby wydzielone jony Ni(II), Zn(II) i Mg(II) można było oznaczyć kompleksometrycznie.

3.2.1. Badanie reakcji Ni⁰ z jonami Ag(I).

Przy użyciu niklu jako reduktora założono krótszy czas reakcji tj. 10 minut, niż jak to było w przypadku układów redoks, gdzie jon rugowany i metal rugujący miały potencjał normalny wyższy od wodoru. Kierowano się znacznie większą różnicą potencjałów normalnych niklu $E^{\circ}\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{\circ} = -0,23 \text{ V}$ i srebra $E^{\circ}\text{Ag}^{+}/\text{Ag}^{\circ} = 0,799 \text{ V}$ sugerującą szybszy przebieg reakcji oraz możliwością zmniejszenia wpływu reakcji ubocznej z jonami wodorowymi. Okazało się, że mimo stosunkowo dużej różnicy potencjałów normalnych reagujących układów po 10 minutach reakcja nie zaszła.

W związku z powyższym zmodyfikowano warunki reakcji. Do próbek zawierających po 10 ml roztworu $c(\text{AgNO}_3) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dodawano po 0,5 g niklu w postaci proszku i prowadzono reakcję w temperaturze 25°C często mieszając. Taką samą ilość niklu i czas reakcji stosowano do prób ślepych dodając zamiast roztworu $c(\text{AgNO}_3) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ po 10 ml roztworu $c(\text{NaNO}_3) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Po reakcji, próbki badane i ślepe sączono, a otrzymane jony Ni(II) miareczkowano roztworem $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, wobec mureksydu jako wskaźnika. Uzyskana w ten sposób wydajność liczona przy założonym przebiegu reakcji:



wynosiła ok. 20%. Zwiększenie ilości dodawanego niklu do 2,0 g, wydłużenie czasu reakcji do kilku godzin i nawet prowadzenie reakcji na wrzącej łaźni wodnej, spowodowało wzrost wydajności reakcji tylko do ok. 55%.

3.2.2. Badanie reakcji Ni^{2+} z jonami $Au(III)$.

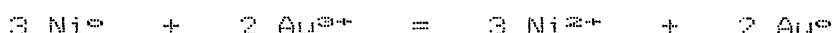
Do reakcji niklu z jonami $Au(III)$ stosowano roztwór kwasu chlorozłotowego, zawierający w 1 ml 200 μg złota (III). Wyższy potencjał normalny układu $E^{\circ}Au^{3+}/Au^0 = 0,99$ V od srebra dawał większe szanse na przebieg reakcji w krótszym czasie. Potwierdziło się to przypuszczenie, gdy do roztworu kwasu chlorozłotowego wprowadzono proszek niklu i już po kilku minutach zauważono odbarwienie tego roztworu. Świadczyło to o redukcji jonów $Au(III)$. Ze względu na odczyn kwaśny roztworu kwasu chlorozłotowego do próbek ślepych postanowiono dodawać takie ilości roztworu kwasu solnego o stężeniu $c(HCl) = 1 \cdot 10^{-2} mol \cdot l^{-1}$, aby pH próbek ślepych miało tę samą wartość co badanych.

Przygotowano po kilka próbek zawierających po 2000,0 μg $Au(III)$, do których dodawano po 10,0 ml wody i po 1,0 g niklu w postaci proszku. Reakcje prowadzono w temp. 25°C mieszając mechanicznie w ciągu 30 minut. Następnie próbki badane i ślepe sączone, dodawano po 5 ml roztworu wodorotlenku amonu o stężeniu $c(NH_4OH) = 3 mol \cdot l^{-1}$ i miareczkowano wydzielone jony $Ni(II)$ roztworem $c(Na_2EDTA) = 1 \cdot 10^{-2} mol \cdot l^{-1}$ wobec mureksydu. Podobnie postępowano z próbkami ślepych, do których zamiast roztworu wzorcowego $Au(III)$ dodawano roztwór kwasu solnego $c(HCl) =$

$= 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ aby uzyskać pH takie jak próbek badanych oraz wodę do objętości 20 ml i po 1,00 g niklu.

Niskie pH rzędu 1,5 powodowało znaczny rozrzut wyników próbek ślepych dlatego przeprowadzono tę reakcję w roztworze o pH wyższym.

Postanowiono do próbek badanych i ślepych dodawać roztwór wodorotlenku sodowego $c(\text{NaOH}) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ w celu uzyskania pH ok. 6,5 zachowując pozostałe warunki reakcji takie same. Przy podwyższonym pH wydajność reakcji przy założonym przebiegu:



wynosiła około 30%.

Wydłużenie czasu reakcji do 60 minut w tych samych warunkach, powodowało zmniejszenie wydajności reakcji do ok. 15%, ponieważ zużywano większą objętość titranta na próby ślepe. Próbowano zmniejszyć wartość próby ślepej poprzez dodawanie rozpuszczalników organicznych, ponieważ na próby ślepe zużywano blisko połowę objętości titranta co na próby badane.

Dodatek metanolu oraz benzenu w ilości 25% objętości mieszaniny reakcyjnej nie powodował wyraźnego wzrostu wydajności reakcji.

3.2.3. Badanie reakcji Zn° z jonami Ag(I) .

Do reakcji rugowania jonów Ag(I) użyto cynk w postaci pyłu oraz w postaci małych granulek. Pył cynkowy dawał

zbyt duże wartości prób ślepych w stosunku do badanych rzędu 50%, a jednocześnie duży rozrzut wyników, dlatego zrezygnowano z jego stosowania.

Granulki cynku aktywowane w roztworze kwasu siarkowego $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do reakcji z jonami Ag(I) używano w ilościach 0,5 do 1,0 g oraz wzorcowy roztwór azotanu srebrowego o stężeniach $c(\text{AgNO}_3) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ po 10 ml w serii i $c(\text{AgNO}_3) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ po 10 ml. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej, w środowisku obojętnym i kwaśnym od kwasu nadchlorowego. Kwas ten zastosowano ze względu na to, że jony nadchloranowe nie wytrącają osadu z jonami Ag(I) .

Najlepsze wyniki badania uzyskano stosując po 10 ml roztworu wzorcowego $c(\text{AgNO}_3) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 10 ml wody, 0,2 ml roztworu kwasu nadchlorowego o stężeniu 4,7%, po 1,0 g cynku w postaci małych granulek. Reakcję prowadzono w temperaturze 25°C mieszając mechanicznie, w ciągu 15 min. Podobnie postępowano z próbami ślepych stosując roztwór azotanu sodowego o tym samym stężeniu zamiast roztworu azotanu srebrowego.

Po tym czasie próby badane i ślepe, w ilości po 5 sączono, przemywano 3 porcjami wody po 5 ml, dodawano po 2,0 ml buforu amoniakalnego i miareczkowano wydzielone jony Zn(II) roztworem $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wobec czerni eriochromowej T. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli II.

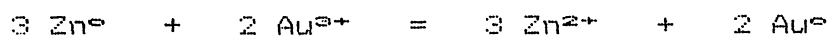
T a b e l a II

Oznaczenie pośrednie jonów Ag(I) za pomocą miareczkowania wydzielonych jonów Zn(II).

Pobrano Ag(I) /mg/	Oznaczono Ag(I) /mg/	Odchylenie standardowe $\bar{x} \pm SD(S)$	Przedział ufności p=0,95	Współczynnik zmienności V(%)
10,79	9,93 10,14 11,43 11,22 10,36	10,62±0,669	10,62±0,831	6,30

3.2.4. Badanie reakcji Zn^0 z jonami Au(III).

Do reakcji rugowania jonów Au(III) użyto cynk również w postaci małych granulek w ilości od 0,5 do 1,0 g. Ze względu na większą różnicę potencjałów normalnych układów Au^{3+}/Au^0 i Zn^{2+}/Zn^0 [39] reakcję prowadzono w temperaturze 25°C w czasie od 10 do 25 minut. W poszczególnych seriach próbek badanych pobierano po 1000 µg i 2000 µg Au(III). Wydajność niewiele ponad 60% przy założonym przebiegu reakcji:



uzyskano w serii składającej się z 5 próbek zawierających po 2000 μg Au(III) . Te ilości jonów Au(III) rugowano za pomocą porcji cynku po 1,00 g w ciągu 15 minut. Reakcję prowadzono w temperaturze 25°C . Do 5 prób ślepych używano odpowiedniej ilości roztworu kwasu solnego, aby pH próbek ślepych było takie samo jak badanych. Objętość próbek badanych i ślepych wynosiła po 20 ml.

Po przesączeniu i przemyciu 3 porcjami wody po 5 ml wydzielone jony Zn(II) miareczkowano roztworem $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

3.2.5. Badanie reakcji Mg° z jonami Ag(I) .

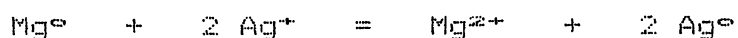
Kolejnym metalem, który zastosowano do rugowania jonów Ag(I) był magnez. Z reakcji magnezu z jonami Au(III) zrezygnowano ze względu na brak powtarzalności wyników próbek badanych i ślepych. W przypadku magnezu wystąpił bardzo znaczny wpływ reakcji ubocznej z jonami H^+ , dlatego wystąpiła konieczność bardziej wszechstronnego zbadania wpływu różnych czynników na reakcję Mg° z jonami Ag(I) . Założono możliwie krótki czas reakcji, gdyż ze względu na bardzo dużą różnicę potencjałów normalnych srebra i magnezu reakcja zachodziła natychmiast po wprowadzeniu reduktora. Ze względów technicznych wykonania oznaczenie w powtarzalnych warunkach czas ten nie mógł być krótszy niż trzy minuty. Natomiast wydłużenie czasu reakcji do 5 minut i więcej powodowało znaczny rozrzut wyników prób ślepych.

3.2.5.1. Badanie reakcji Mg^0 z jonami $Ag(I)$ w środowisku wodnym,

Do reakcji rugowania stosowano magnez w postaci cietej taśmy aktywowanej przez 15 sekund w roztworze kwasu solnego $c(HCl) = 1 * 10^{-1} mol * l^{-1}$, ponieważ wykazano, że z magnezem aktywowanym reakcja zachodzi w większym stopniu,

Wykonano dla porównania reakcję dla 5 próbek zawierających po 10 ml $c(AgNO_3) = 5 * 10^{-3} mol * l^{-1}$ i 15 ml wody oraz porcje magnezu po 0,5 g aktywowanego i nieaktywowanego w roztworze kwasu solnego,

Do prób ślepych pobierano po 10 ml $c(NaNO_3) = 5 * 10^{-3} mol * l^{-1}$ i 15 ml wody, Reakcję prowadzono 3 minuty na łaźni wodnej mieszając mechanicznie w temperaturze $25^{\circ}C$, następnie sączone próbki, przemywano trzykrotnie 5 ml wody, dodawano po 1 ml roztworu buforu amoniakalnego i miareczkowano wydzielone jony $Mg(II)$ roztworem $c(Na_2EDTA) = 5 * 10^{-3} mol * l^{-1}$ wobec czerni eriochromowej T, Wydajność reakcji przy założonym przebiegu:



przy użyciu magnezu nieaktywowanego wynosiła ok. 28,9%, a magnez aktywowany zapewniał wydajność ok. 37%.

Kierując się powyższymi wynikami do reakcji rugowania stosowano taśmę magnezu uprzednio aktywowaną,

3.2.5.1.1. Wpływ temperatury na reakcję magnezu z jonami Ag(I),

Aby ustalić wpływ temperatury na reakcję magnezu z jonami Ag(I) przeprowadzono 3 serie oznaczeń w temperaturze 25°C, 65°C, 100°C zachowując pozostałe warunki takie same.

Do 5 zlewek à 150 ml pobierano po 10 ml $c(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztworu azotanu srebrowego, dodawano po 15 ml wody i po 0,5 g magnezu w postaci cietej taśmy,

Wstawiano do łaźni wodnej o temp. 25°C na okres 3 minut. Po tym czasie próbki sączono, przemywano trzykrotnie 5 ml wody, dodawano po 1 ml roztworu buforu amoniakalnego i miareczkowano roztworem $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wobec czerni eriochromowej T. Podobnie postępowano z próbkami ślepyimi stosując po 10 ml $c(\text{NaNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zamiast roztworu azotanu srebrowego.

Ze względu na zbliżone wartości uzyskane po przeprowadzeniu reakcji magnezu z jonami Ag(I) w temp. 25°C i 65°C dalsze badania postanowiono przeprowadzić w temperaturze 25°C ponieważ w tej temp. był najmniejszy rozrzut wyników, natomiast w temperaturze 100°C największy.

3.2.5.1.2. Wpływ pH na reakcję magnezu z jonami Ag(I),

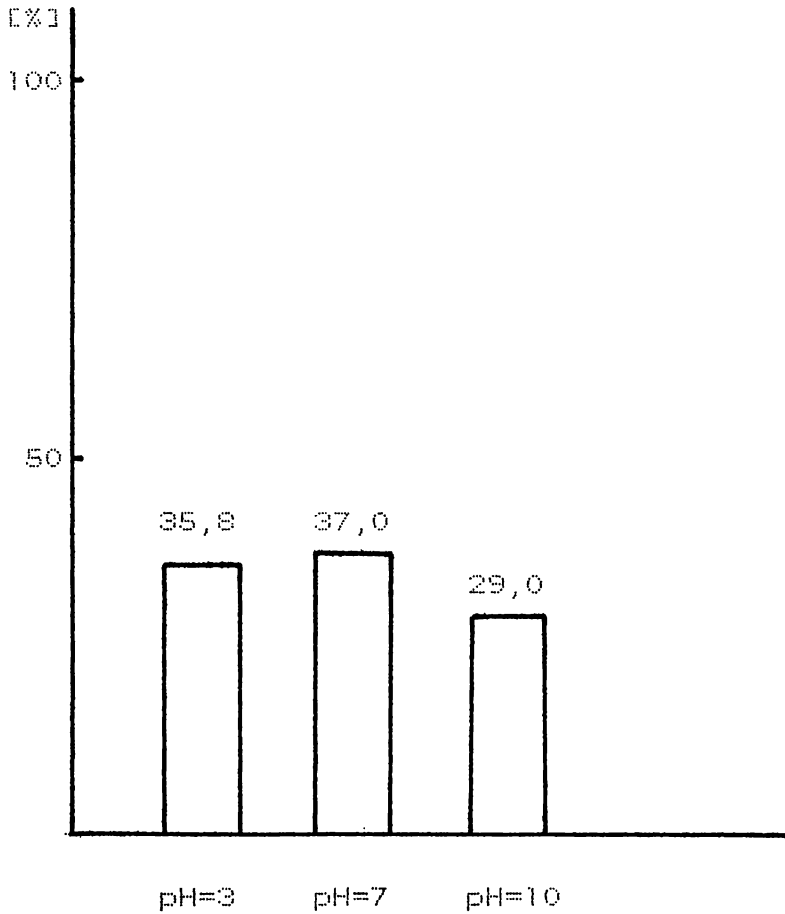
W następnej kolejności zbadano wpływ pH na przebieg reakcji magnezu z jonami Ag(I),

Do zlewek à 150 ml dodawano po 10 ml roztworu azotanu

srebrowego $c(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 0,25 ml roztworu kwasu siarkowego $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dla próbek o $\text{pH} = 3$, natomiast 2,50 ml roztworu wodorotlenku sodowego $c(\text{NaOH}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dla próbek o $\text{pH} = 10$. Każdą z próbek uzupełniano wodą do objętości 25 ml. Do próbek ślepych zamiast roztworu azotanu srebrowego dodawano roztworu azotanu sodowego $c(\text{NaNO}_3) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ oraz takie same objętości roztworów kwasu siarkowego i wodorotlenku sodowego i wodę ad 25ml. Magnezu dodawano po 0,5 g. $\text{pH} = 7$ uzyskiwano wykonując oznaczenie w środowisku wodnym przy zachowaniu pozostałych warunków takich samych. Reakcję prowadzono przez 3 minuty na łaźni wodnej mieszając mechanicznie w temp. 25°C . Po tym czasie sączono próbki i przemywano 3 porcjami wody po 5 ml. Następnie dodawano po 1 ml buforu amoniakalnego i miareczkowano wydzielone jony $\text{Mg}(\text{II})$ kompleksometrycznie roztworem $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Uzyskane wyniki obrazuje ryc. 2.

Ryc. 2.

Wydajność reakcji Mg^{2+} z jonami $Ag(I)$ prowadzonej przy pH równym: 3, 7, 10.



Do oznaczeń w kolejnych seriach założono na podstawie uzyskanych wyników, prowadzenie dalszych prób w roztworach o pH = 7, gdyż zakwaszenie nie powoduje wzrostu wydajności tej reakcji.

3.2.5.1.3. Wpływ siły jonowej na reakcję magnezu z jonami Ag(I).

Następny czynnik, którego wpływ zbadano na reakcję Mg^{2+} z Ag(I) to siła jonowa.

Do 5 zlewek à 150 ml pobierano po 10 ml roztworu azotanu srebrowego $c(AgNO_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ oraz w serii pierwszej po 1 ml roztworu azotanu sodowego $c(NaNO_3) = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a drugiej 3 ml i uzupełniano wodą do objętości 25 ml. Dodawano po 0,5 g taśmy magnezowej; Reakcję prowadzono w ciągu 3 minut na łaźni wodnej mieszając mechanicznie w temp. 25°C i przy $\text{pH} = 7$. Po tym czasie sączono próbki i przemywano trzykrotnie porcjami wody po 5 ml.

Do przesączu dodawano po 1 ml buforu amoniakalnego, czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem $c(Na_2EDTA) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Podobnie postępowano z próbkami ślepyimi, stosując zamiast roztworu azotanu srebrowego roztwór azotanu sodowego o $c(NaNO_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ w takiej samej objętości.

Na podstawie miareczkowania wydzielonych jonów $Mg(II)$ stwierdzono znaczny wpływ siły jonowej na wydajność reakcji. I tak wydajność reakcji w roztworze o sile jonowej $\mu_1 = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wynosiła ok. 64% a przy $\mu_2 = 1,22 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ok. 100%.

Stwierdzono również, że zastosowanie innego elektrolitu tj. siarczanu potasowego powoduje otrzymanie zbliżonych wyników oznaczenia w roztworach o tej samej sile jonowej co z użyciem azotanu sodowego.

3.2.5.1.3.1. Oznaczanie pośrednie jonów Ag(I) za pomocą oznaczania wydzielonych w równoważnej ilości jonów Mg(II) metodą kompleksometryczną.

Do 5 zlewek à 150 ml pobierano po 10 ml azotanu srebrowego $c(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 3 ml roztworu azotanu sodowego $c(\text{NaNO}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, wody do objętości 25 ml i po 0,5g magnezu. Reakcje prowadzono na łaźni wodnej mieszając mechanicznie w temp. 25°C w ciągu 3 minut. Po tym czasie próbki sączono do kolb Erlenmayera à 300 ml, przepłymano trzema porcjami wody po 5 ml, dodawano po 1 ml roztworu mieszaniny buforu amoniakalnego i miareczkowano roztworem wersenianu dwusodowego $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wobec czerni eriochromowej T. Podobnie postępowano z próbkami ślepyimi, stosując zamiast roztworu azotanu srebrowego, roztwór azotanu sodowego $c(\text{NaNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ również w ilości 10 ml. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli III.

T a b e l a III

Wyniki pośredniego oznaczania jonów Ag(I) za pomocą miareczkowania wydzielonych w równoważnej ilości jonów Mg(II).

Pobrano Ag(I) /mg/	Oznaczono Ag(I) /mg/	Odchylenie standardowe $\bar{x} \pm SD(5)$	Przedział ufności p=0,95	Współczynnik zmienności V(%)
5,39	5,31 5,05 6,12 6,12 5,34	5,59±0,499	5,59±0,619	8,92

3.2.5.1.3.2. Oznaczenie pośrednie jonów Ag(I) poprzez oznaczenie wydzielonych w równoważnej ilości jonów Mg(II) metodą AAS.

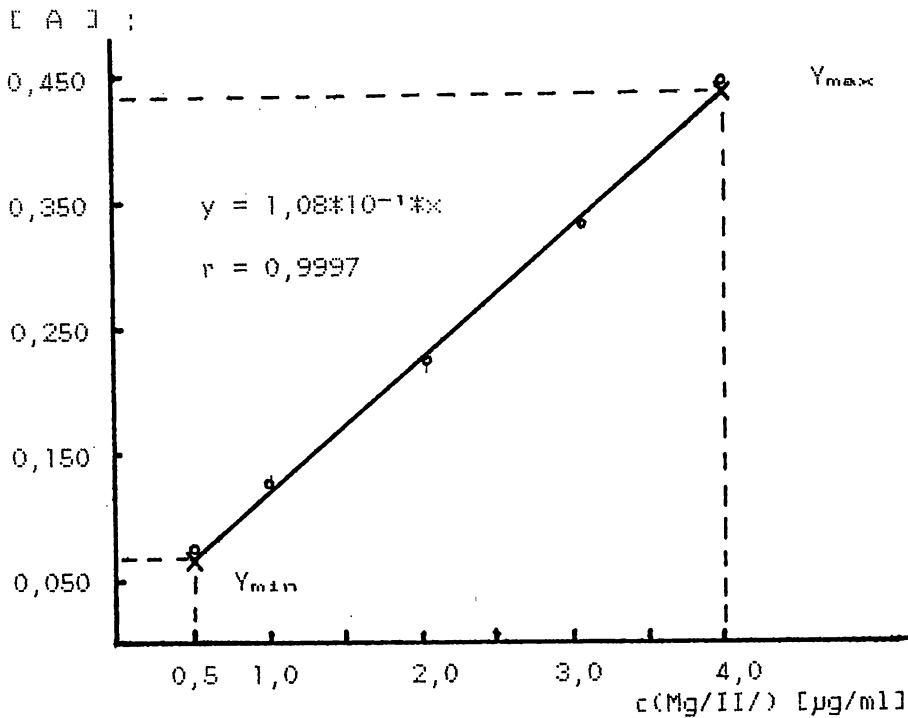
Po przeprowadzeniu w tych samych warunkach reakcji jak w metodzie miareczkowej sączono próbki badane i ślepe do kolb miarowych 250 ml, przemywano trzykrotnie 5 ml wody i uzupełniano do kreski. Jednocześnie sporządzano roztwory wzorcowe Mg(II) o stężeniach 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 µg/ml

z dodatkiem odpowiedniej ilości azotanu sodowego.

Za pomocą aparatu do absorpcyjnej spektrometrii atomowej zmierzono w tych samych warunkach wartości absorbancji roztworów wzorcowych otrzymując krzywą kalibracyjną /ryc.3/ i próbek badanych, a wyniki zestawiono w tabeli IV.

Ryc. 3.

Wykres zależności absorbancji od stężenia jonów Mg(II). (λ_{\max} 285,2 nm)



T a b e l a IV

Wyniki pośredniego oznaczania jonów Ag(I) poprzez oznaczenie wydzielonych w równoważnej ilości jonów Mg(II) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Pobrano Ag(I) /mg/	Oznaczono Ag(I) /mg/	Odchylenie standardowe $\bar{x} \pm SD(5)$	Przedział ufności p=0,95	Współczynnik zmienności V(%)
5,39	5,45 5,82 4,75 5,61 5,82	5,49±0,441	5,49±0,549	8,05

Zastosowano tu metodę AAS jako drugą, potwierdzającą ilościowy przebieg reakcji magnezu z jonami Ag(I) w wyżej wymienionych warunkach.

3.2.5.2. Badanie reakcji Mg²⁺ z jonami Ag(I) w środowisku wodno-organicznym.

Początkowo zbadano wpływ obecności rozpuszczalników organicznych na PK w metodzie kompleksometrycznej, miareczkując wzorcowy roztwór Mg(II), ponieważ metodę tę zastosowano do oznaczenia wydzielonych jonów magnezu (II) po reakcji z Ag(I).

Poprzez dodawanie rozpuszczalników organicznych w ilości stanowiącej 20% i 60% mieszaniny reakcyjnej postanowiono obniżyć wartość próby ślepej w stosunku do próbek badanych. Okazało się, że użyty benzen, aceton i metanol w stosowanych ilościach nie wpływają na przesunięcie punktu końcowego miareczkowania.

3,2,5,2,1. Badanie reakcji Mg^{2+} z jonami $Ag(I)$ w środowisku wodno-benzenowym.

Do zlewek pobierano po 10 ml roztworu azotanu srebrowego o stężeniu $c(AgNO_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$, w pierwszej serii, po 5 ml a w drugiej po 15 ml benzenu, wodę ad 25 ml i po 0,500 g magnezu. Takie same objętości benzenu i magnezu stosowano do prób ślepych, dodając zamiast roztworu wzorcowego azotanu srebra roztwór azotanu sodu $c(NaNO_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ biorąc po 10 ml roztworu. Reakcję prowadzono w temp. $25^\circ C$ na łaźni wodnej mieszając mechanicznie w ciągu 3 minut. Po tym czasie próbki sączono i przemywano wodą. Wydzielone jony $Mg(II)$ miareczkowano roztworem wersenianu dwusodowego o stężeniu $c(Na_2EDTA) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ wobec czerni eriochromowej T w buforze amoniakalnym.

Benzen stosowany do badanej reakcji powoduje znaczny rozrzut uzyskiwanych wyników zarówno będąc w ilości stanowiącej 20% jak i 60% mieszaniny reakcyjnej. Przykładowo w serii, gdzie benzen stanowił 20% objętości mieszaniny reakcyjnej, wydajność reakcji wahała się od ok. 31% do ok. 52%. Podobnie było, gdy benzen stanowił 60% objętości mie-

szaniny reakcyjnej. Należy to tłumaczyć apolarnością benzenu oraz trudnościami w sączeniu mieszaniny wody z benzolem przez co wydłuża się czas kontaktu metalu rugującego ze środowiskiem reakcji. Efektem tego były znaczne różnice w wydajności reakcji magnezu z jonami Ag(I) .

Z tego względu w dalszej kolejności postanowiono zastosować rozpuszczalnik mieszający się z wodą.

3.2.5.2.2. Badanie reakcji magnezu z jonami Ag(I) w środowisku wodno-acetonowym.

Rozpuszczalnikiem o stosunkowo niskiej wartości stałej dielektrycznej, który użyto w celu uzyskania wyników o mniejszym rozrzucie niż w przypadku użycia benzenu był aceton. Przebieg badania był podobny tj. do zlewek pobierano po 10 ml roztworu azotanu srebrowego $c(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 5 ml acetonu w jednej serii a 15 ml acetonu w drugiej, wody do objętości 25 ml i po 0,500 g magnezu.

Reakcję prowadzono w ciągu 3 minut na łaźni wodnej w temp. 25°C mieszając mechanicznie. Po przesączeniu i przemyciu 3 porcjami wody po 5 ml dodawano wody do objętości 40 ml, buforu amoniakalnego i miareczkowano roztworem wersenianu dwusodowego o stężeniu $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wobec czerni eriochromowej T.

Z próbami ślepyimi postępowano podobnie stosując roztwór azotanu sodowego o stężeniu $c(\text{NaNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zamiast roztworu wzorcowego azotanu srebrowego.

W serii próbek zawierających po 20% objętości acetonu

wydajność reakcji wynosiła od 26,0% do 29,5% natomiast przy objętości acetonu w mieszaninie reakcyjnej wynoszącej 60% wydajność reakcji wahała się od 25,4% do 26,9%.

Tak więc przy większej objętości acetonu uzyskiwano mniejszy rozrzut wyników ale i mniejsza wydajność reakcji.

Stosując te same ilości acetonu tj. po 5 ml i po 15 ml w serii oznaczono jony srebra za pomocą oznaczania wydzielonych jonów Mg(II) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, zmniejszając czterokrotnie ilość metalu rugowanego.

Do zlewek pobierano po 2,5 ml roztworu azotanu srebrowego o stężeniu $c(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, w pierwszej serii po 5 ml acetonu a w drugiej po 15 ml, wody do objętości 25 ml i po 0,2 g magnezu. Reakcje prowadzono w temp. 25°C na łaźni wodnej mieszając mechanicznie w ciągu 3 minut. Następnie sączone próbki do kolb miarowych 50 ml, przemywano 3 porcjami po 5 ml H₂O i uzupełniano do kreski wodą.

Przygotowano jednocześnie dwie krzywe wzorcowe o stężeniach jonów Mg(II) = 0,2, 0,6, 1,0, 1,4, 1,8 µg/ml z 5 ml acetonu w jednej serii i 15 ml w drugiej. Z próbkami ślepyimi postępowano podobnie. Okazało się, że przy badaniu mniejszych stężeń jonów Ag(I) w próbkach z 20% objętością acetonu wydajność reakcji wynosiła od 10,5% do 22,5% a w próbkach zawierających 60% acetonu od 7,9% do 13,8%. Potwierdzono tu mniejszą wydajność reakcji w próbkach, których aceton stanowił 60% objętości. Jednocześnie zauważono wyraźny wzrost rozrzutu wyników w stosunku do próbek zawierających wyższe stężenie metalu rugowanego, co nie pozwalało na wykorzystanie możliwości metody AAS

i oznaczenie mniejszych ilości Ag(I) ,

3.2.5.2.3. Badanie reakcji magnezu z jonami Ag(I)
w środowisku wodno-metanolowym,

Kolejnym rozpuszczalnikiem o wartości stałej dielektrycznej mniejszej niż woda ($\epsilon = 78,54$ w 25°C) a większej niż aceton ($\epsilon = 20,70$ w 25°C) zastosowanym do tego samego układu reakcji był metanol ($\epsilon = 31,2$ w 25°C). Postępowano podobnie jak przy stosowaniu benzenu i acetonu dodając po 10 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztworu azotanu srebrowego i kolejno do każdej z serii odpowiednio 5 ml i 15 ml metanolu oraz wodą uzupełniano do objętości 25 ml. Po dodaniu po 0,5 g magnezu wstawiono próbki na łaźnię wodną o temp. 25°C i mieszano mechanicznie w ciągu 3 minut. Następnie sączone próbki, przemywano 3 porcjami wody po 5 ml i miareczkowano wydzielone jony Mg(II) w buforze amoniakalnym wobec czerni eriochromowej T roztworem $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. W ten sam sposób postępowano z próbkami ślepyimi.

W przypadku metanolu użytego do mieszaniny reakcyjnej stwierdzono tylko jego wpływ na zmniejszenie rozrzutu wyników, ale wydajność reakcji była zbliżona do wydajności uzyskiwanej w środowisku wodnym tj. od 34,5% do 38,4%. Należy to tłumaczyć bardziej zbliżoną wartością stałej dielektrycznej metanolu do wody niż acetonu.

Wykonana dodatkowa seria oznaczeń z ilością metanolu stanowiącą 40% objętości w próbkach potwierdziła uzyskane wyżej wyniki. Również w środowisku wodno-metanolowym postanowiono zbadać przebieg reakcji z czterokrotnie mniej-

szą ilością Ag(I) ,

Do zlewek dodawano po 2,5 ml roztworu azotanu srebrowego $c(\text{AgNO}_3) = 5 * 10^{-2} \text{mol} * \text{l}^{-1}$ odpowiednio po 5 ml i po 15 ml metanolu oraz uzupełniano wodą do objętości 25 ml. Po wrzuceniu do każdej z próbek po 0,2 g magnezu, prowadzono reakcje na łaźni wodnej mieszając mechanicznie w temp. 25°C w ciągu 3 minut. Następnie sączono próbki do kolb miarowych \hat{a} 50 ml, przemywano wodą i uzupełniano do kreski. Podobnie postępowano z próbkami ślepyimi.

Przygotowano jednocześnie dwie krzywe wzorcowe zawierające stężenia jonów Mg(II) równe: 0,2, 0,6, 1,0, 1,4, 1,8 $\mu\text{g/ml}$ i odpowiednio po 5 ml i po 15 ml metanolu.

Próbki badane i ślepe oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, gdyż wydzielone jony Mg(II) metodą miareczkową nie można było oznaczyć ze względu na ich niskie stężenie.

Uzyskana wydajność reakcji od 5,9% do 10,4% dla próbek zawierających po 20% metanolu i od 7,0% do 10,5% dla próbek, w których metanol był w objętości stanowiącej 60% mieszaniny reakcyjnej, a jednocześnie duży rozrzut wyników nie dawał nadziei na oznaczenie jonów Ag(I) w mniejszym stężeniu.

Kierując się uzyskanymi wcześniej wynikami przystąpiono do ilościowego oznaczenia jonów Ag(I) po reakcji z metalicznym magnezem.

3.2.5.2.4. Oznaczenie jonów Ag(I) poprzez oznaczenie wydzielonych w równoważnej ilości jonów Mg(II) metodą kompleksometryczną i AAS po reakcji w środowisku wodno-metanolowym z dodatkiem elektrolitu obojętnego.

Do 5 zlewek pojemności 150 ml dodawano po 10 ml roztworu wzorcowego azotanu srebrowego o $c(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 10 ml metanolu, 3 ml azotanu sodowego $c(\text{NaNO}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ i wodę ad 25 ml. Dodawano następnie po 1,0 g magnezu, gdyż ilość 0,5 g nie zapewniała ilościowego przebiegu reakcji i wstawiano na łaźnię wodną mieszając mechanicznie na okres 3 minut. Reakcję prowadzono w temp. 25°C. Podobnie postępowano z próbkami ślepyimi stosując zamiast roztworu wzorcowego AgNO_3 roztwór azotanu sodowego o $c(\text{NaNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Próbki badane i ślepe sączono przemywając dwukrotnie 5 ml wody do kolb Erlenmayera o 300 ml. Po uzupełnieniu wodą do objętości 40 ml dodawano po 1 ml buforu amoniakalnego i miareczkowano roztworem wersenianu dwusodowego o $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wobec czerni eriochromowej T. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli V.

T a b e l a V

Wyniki pośredniego oznaczenia jonów Ag(I) za pomocą miareczkowania wydzielonych w równoważnej ilości jonów Mg(II) metodą kompleksometryczną po reakcji w środowisku wodno-metanolowym z dodatkiem elektrolitu obojętnego.

Pobrano Ag(I) /mg/	Oznaczono Ag(I) /mg/	Odchylenie standardowe $\bar{x} \pm SD(5)$	Przedział ufności p=0,95	Współczynnik zmienności V(%)
5,39	5,39 5,93 5,39 5,28 5,39	5,48 ± 0,258	5,48 ± 0,321	4,72

Do oznaczenia wydzielonych jonów Mg(II) metodą AAS przygotowano krzywą wzorcową, z której dokonano odczytu wartości dla prób ślepych i badanych. Do roztworów wzorcowych jonów Mg(II) dodawano po 10 ml metanolu i po 3 ml azotanu sodowego $c(\text{NaNO}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

W przypadku metody AAS reakcję prowadzono również dla pięciu próbek zawierających po 10 ml roztworu azotanu srebrowego po 10 ml $c(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 10 ml metanolu, 3 ml $c(\text{NaNO}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ na łązni wodnej w temp. 25°C mieszając mechanicznie przez 3 minuty, po tym czasie

próbki badane i ślepe sączono do kolb miarowych & 250 ml, przemywano dwukrotnie 5 ml wody i uzupełniano wodą do kreski. Oznaczenie prowadzono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli VI.

T a b e l a VI

Wyniki pośredniego oznaczenia jonów Ag(I) poprzez oznaczenie wydzielonych w równoważnej ilości jonów Mg(II) metodą AAS po reakcji w środowisku wodno-metanolowym z dodatkiem elektrolitu obojętnego,

Pobrano Ag(I) /mg/	Oznaczono Ag(I) /mg/	Odchylenie standardowe $\bar{x} \pm SD(5)$	Przedział ufności p=0,95	Współczynnik zmienności V(%)
5,39	5,56 5,84 5,56 5,73 5,31	5,60±0,201	5,60±0,250	3,59

3,2,5,3,1. Badanie reakcji Mg^{2+} z jonami $Ag(I)$
w środowisku metanolu,

Przed wykonaniem oznaczenia wykonano krzywą kalibracyjną jonów $Mg(II)$ o stężeniach: 0,1, 0,4, 0,8, 1,6, 3,2 $\mu g/ml$ z ilością metanolu stanowiącą 20% objętości mierzonych roztworów. W próbkach po reakcji magnezu z jonami $Ag(I)$ metanol również stanowił 20% objętości,

Do kolbek stożkowych pobierano po 2,5 ml metanolowego roztworu azotanu srebrowego o $c(AgNO_3) = 5 * 10^{-2} mol * l^{-1}$ dodawano metanol do objętości 10 ml oraz po 0,2 g magnezu. Reakcję prowadzono w temp. $25^{\circ}C$ w ciągu 3 minut mieszając mechanicznie. Po tym czasie próbki sączono do kolbek miarowych ≈ 50 ml, przemywano dwukrotnie 5 ml H_2O i uzupełniano wodą do kreski,

Podobnie postępowano z próbkami ślepyimi, które stanowił metanol w ilości 10 ml i porcje magnezu po 0,2 g. Wydzielone jony $Mg(II)$ oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Uzyskana wydajność reakcji wynosiła od 4,1% do 6,5%.

3,2,5,3,2. Badanie reakcji Mg^{2+} z jonami $Zn(II)$
w środowisku metanolu,

Jeszcze niższą wydajność uzyskano w reakcji Mg^{2+} z jonami $Zn(II)$, bo ok. 1%.

Do kolbek stożkowych pobierano po 5 ml metanolowego roztworu siarczanu cynkowego $c(ZnSO_4) = 5 * 10^{-2} mol * l^{-1}$, 5 ml metanolu, magnezu po 0,2 g i wstawiano do łaźni wo-

dney. Reakcje prowadzono w temp. 25°C mieszając mechanicznie w ciągu 3 minut. Po tym czasie próbki badane i ślepe składające się z 10 ml metanolu i 0,2 g magnezu sączono do kolb miarowych o 50 ml, przemywano dwukrotnie 5 ml wody i uzupełniano wodą do kreski.

Wyniki odczytywano z tej samej krzywej kalibracyjnej, którą przygotowywano dla oznaczenia wydzielonych jonów Mg(II) po reakcji z jonami Ag(I) w środowisku metanolowym.

Metoda miareczkowa z wizualnym sposobem wyznaczania PK nie znalazła tu zastosowania, ponieważ na próbki badane i ślepe zużywano te same objętości EDTA.

3.3. Zastosowanie magnezu do zagęszczania śladów Ag(I).

Ilościowy przebieg reakcji magnezu z jonami Ag(I) dawał nadzieję na jej wykorzystanie do zagęszczania śladów srebra (I). Dla sprawdzenia tej możliwości sporządzono roztwory azotanu srebrowego o stężeniu $c(\text{AgNO}_3) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ w ilości po 2 dm³ i dodawano do nich porcje magnezu w postaci drobno pociętej taśmy po 2,0 g. Reakcje prowadzono w zlewce, której zawartość mieszano w ciągu 25 minut przy użyciu mieszadła magnetycznego.

Po tym czasie próbki sączono przez sączonek ze spiekem szklanym G 4. Następnie magnez wraz z wydzielonym na nim srebrem roztwarzano w 30 ml stężonego kwasu azotowego a po reakcji dodawano wodę do objętości 50 ml.

W tak otrzymanych 5 próbkach oznaczono jony Ag(I) metodą Volharda miareczkując roztworem rodanku potasowego

o stężeniu $c(\text{KSCN}) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Zużyto po ok. 2,40 ml titranta.

Uzyskana wydajność reakcji ok. 95% potwierdza możliwość praktycznego wykorzystania magnezu do zagęszczania śladów srebra (I).

3.4. Zastosowanie reakcji rugowania do otrzymania średniotopliwego stopu dentystycznego.

W celu wykorzystania srebra wysokiej czystości w postaci proszku, stosowanego do prob ślepych, postanowiono nawiązać współpracę z Zakładem Protetyki Stomatologicznej Akademii Medycznej im. M. Kopernika w Krakowie. Okazało się, że dla potrzeb protetyki stomatologicznej brak jest odpowiedniego stopu do celów dydaktycznych.

Z danych literaturowych wynikało, że srebro obok Au, Pd, Pt jest stosowane do otrzymywania stopów klinicznych - natomiast nie ma odpowiedniego stopu z przeznaczeniem dla celów dydaktycznych [4,5,52].

Zastosowanie srebra, miedzi i cynku przy równoczesnym wyeliminowaniu bardzo drogich składników stopowych jak Au, Pd, Pt pozwoliło na uzyskanie stopu relatywnie taniego przy spełnieniu wszystkich wymogów stawianych tego typu materiałom.

Do otrzymania stopu dwuskładnikowego Ag-Cu używano odpowiedni nadmiar miedzi w postaci proszku do redukcji roztworu azotanu srebra. Reakcje prowadzono w zlewce mieszając zawartość za pomocą mieszadła magnetycznego do momentu, gdy nie stwierdzono obecności jonów Ag(I) w reakcji.

z roztworem kwasu solnego. W ten sposób uzyskiwano mieszaninę proszków miedzi i srebra o zamierzonym składzie, która po wysuszeniu i stopieniu dawała stop o dużej jednorodności.

Po dalszych próbach z wprowadzonym trzecim składnikiem stopu - cynkiem otrzymano stop oznaczony symbolami PR-82c o składzie Ag-Cu-Zn, który spełnia wszelkie wymogi jako stop do celów szkoleniowych [40,41]. Jest stosunkowo tani i można go wielokrotnie przetapiać uzyskując za każdym razem wierne odlewy. Stop PR-82c można również uzyskać z metali będących w postaci granulek i folii, lecz większą jednorodność, już po pierwszym stopieniu, uzyskuje się stosując otrzymane wcześniej w reakcji rugowania proszki srebra i miedzi. Należy wtedy stapianie prowadzić w strumieniu gazowego wodoru a cynk w odpowiedniej ilości wprowadzać w postaci mosiądzu.

4. Omówienie wyników i wnioski

W przedstawionej pracy przebadano możliwości rugowania metali w obrębie układów redoks zaprezentowanych na poniższym schemacie.

S c h e m a t I V

Reakcje redoks w oparciu o szereg elektrochemiczny metali:

- | | | |
|---|--|---|
| a), | b), | c), |
| potencjały normalne jonów wypieranych i metalu rugującego wyższe od $E^{\circ}2H^+/H_2^{\circ}$. | potencjały normalne jonów wypieranych oraz metalu rugującego niższe od $E^{\circ}2H^+/H_2^{\circ}$. | potencjał normalny jonów wypieranych wyższy od wodoru a metalu rugującego niższy od $E^{\circ}2H^+/H_2^{\circ}$. |

Dotychczas w grupie metali o wartościach potencjałów normalnych wyższych od wodoru, w opublikowanych pracach nie próbowano ilościowo wypierać jonów Au(III) za pomocą srebra, dlatego zajęto się tym układem redoks. Mimo niewielkiej różnicy potencjałów normalnych srebra i złota wynoszącej 0,191 V uzyskano ilościowy przebieg reakcji w seriach próbek zawierających po 400,0 i 600,0 μg Au(III).

Można to tłumaczyć powstawaniem osadu chlorku srebrowego z wydzielonych jonów Ag(I) oraz jonów chlorkowych występujących w stosowanym roztworze kwasu chlorozłotowego, co z kolei wpływało na wzrost różnicy potencjałów warunkowych reagujących układów. Różnica ta wyliczona z równania Nernsta jest około dwukrotnie wyższa niż różnica pomiędzy wartościami potencjałów normalnych układów $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ a Ag^+/Ag^0 . Z przebadanych układów różnica wartości potencjałów normalnych złota i srebra jest najmniejsza przy której uzyskano ilościowy przebieg reakcji.

We wcześniejszej pracy [60], gdzie próbowano wypierać jony Au(III) miedzią nie uzyskano ilościowego przebiegu reakcji mimo większej różnicy potencjałów normalnych, ponieważ tu z kolei nie powstawał osad.

Problem oznaczania jonów Ag(I) w obecności jonów Cl^- , obecnych w badanych roztworach kwasu chlorozłotowego, rozwiązano prowadząc miareczkowanie wydzielonych jonów srebra (I) w środowisku pirydyny roztworem KJ wyznaczając PK potencjometrycznie. Pirydyna pełniła tu rolę rozpuszczalnika osadu AgCl oraz, gdy próbowano oznaczyć wyższe stężenie Au(III) i stosowano metodę miareczkową z wizualnym sposobem wyznaczania PK, stanowiła jeden ze składników związku kompleksowego ekstrahującego się do warstwy chloroformu w PK miareczkowania [59]. Wydajność reakcji dla próbek zawierających po 15,0 mg Au(III) wynosiła 40%, a dla próbek zawierających po 2 mg Au(III) - 55%.

Próby oznaczenia mniejszych stężeń jonów Au(III) niż 400,0 μg zakończyły się niepowodzeniem, ponieważ nie można było oznaczyć w środowisku pirydyny, wyznaczając PK poten-

cjometrycznie tak niskiego stężenia wydzielonych jonów Ag(I) . Tak więc ilościowe oznaczenie jonów Au(III) za pomocą miareczkowania wydzielonych jonów Ag(I) jest możliwe w stosunkowo niewielkim zakresie stężeń.

W przypadku, gdy metal rugujący i rugowany miał potencjał normalny niższy od wodoru tj. w reakcji magnezu z jonami Zn(II) uzyskano wydajność reakcji ok. 1%. Fakt niskiej wydajności tej reakcji, mimo stosunkowo znacznej różnicy wartości potencjałów normalnych, uzasadniają duże trudności napotymane przy otrzymywaniu powłok cynkowych na metalach o potencjale normalnym niższym od wodoru w wyniku elektroredukcji w środowisku organicznym [13]. Trudności takie nie występują w przypadku uzyskiwania powłok ochronnych metali o potencjałach normalnych wyższych od wodoru np. powłoki ze srebra lub złota.

Reakcje magnezu z jonami Zn(II) prowadzono w środowisku metanolowym, gdyż w tym rozpuszczalniku rozpuszczono sól Zn(II) , by uniknąć równoległej reakcji magnezu z jonami H^+ . Po reakcji wydzielone jony Mg(II) oznaczano kompleksometrycznie oraz metodą AAS. Tak niskie stężenia jonów magnezu (II), które otrzymywano w wyniku reakcji, można było oznaczyć metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Zaprzesztao badań w tym kierunku, gdy nawet przy redukcji jonów Ag(I) , a więc metalu o znacznie wyższej wartości potencjału normalnego niż cynk, za pomocą magnezu uzyskano wydajność reakcji ok. 5%. Stosowano metanolowy roztwór azotanu srebra, a próbki ślepe i badane po reakcji przemywano wodą i oznaczano w nich stężenie jonów Mg(II) metodą AAS. Tutaj również nie można było zastosować metody

kompleksonometrycznej ze względu na zbyt niskie stężenie wydzielonych jonów $Mg(II)$.

Stosunkowo niewiele zbadany układ redoks, w którym jon rugowany ma potencjał normalny wyższy od wodoru, a metal rugujący niższy od wodoru stanowił główną część prowadzonych badań.

Szczególnie duże trudności wystąpiły, gdy rugowano za pomocą magnezu jony $Au(III)$ i $Ag(I)$ spowodowane równoległą reakcją reduktora z jonami wodorowymi. Podobne trudności miał Kłoczko stosując jako reduktor żelazo [33].

Jednym ze sposobów zniwelowania wpływu równoległej reakcji reduktora z jonami wodorowymi było zastosowanie metali o potencjale normalnym zbliżonym do wodoru. W tym celu jako reduktor, poza magnezem, został użyty cynk o wartości potencjału normalnego $E^{\circ}Zn^{2+}/Zn^{\circ} = -0,76 V$ oraz nikiel $E^{\circ}Ni^{2+}/Ni^{\circ} = -0,23 V$ [39]. W miarę zbliżania się wartości potencjału normalnego reduktora do zera i tym samym zmniejszenia się różnicy potencjałów normalnych reagujących układów, uzyskano coraz mniejszą wartość próby ślepej w stosunku do badanej. Jednocześnie zmniejszała się wydajność reakcji, dlatego próbowano ją zwiększać poprzez zmniejszenie pH i wzrost temp. do $100^{\circ}C$. Na wartość próby ślepej, a tym samym na wydajność reakcji wpływała postać użytego reduktora. W miarę wzrostu potencjału normalnego reduktora należało stosować metal o większej powierzchni. I tak magnez użyto w postaci taśmy, cynk w postaci granulek a nikiel o największej powierzchni, bo w postaci proszku.

Ilościowy przebieg uzyskano tylko w reakcji cynku z jo-

nami Ag(I) i magnezu z jonami Ag(I) . Ze względu na jednoczesną reakcję magnezu pomiędzy srebrem (I) oraz w znacznym stopniu Mg z jonami H^+ , uzyskanie ilościowego przebiegu reakcji z jonami Ag(I) wymagało dopracowania warunków, w których byłby mniejszy wpływ reakcji ubocznej z jonami wodorowymi. Wymagało to zbadania przebiegu tej reakcji w różnych warunkach.

Zaczęto od sprawdzenia przebiegu reakcji magnezu z jonami Ag(I) w temp. 25°C , 65°C i 100°C . W temp. 25°C uzyskano najmniej rozrzut wyników, dlatego dalszą część badań przeprowadzono w tej temperaturze.

W celu zbadania wpływu pH na powyższą reakcję wykonano oznaczenie przy pH: 3,0, 7,0, 10,0. Najwyższą wydajność reakcji ok. 37% uzyskano przy pH = 7,0. Można to tłumaczyć mniejszą różnicą wartości potencjałów warunkowych pomiędzy układami $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ a $2\text{H}^+/\text{H}_2^0$, gdyż przy tym pH potencjał warunkowy wodoru wynosi - 0,414 V [39]. Dzięki niższej wartości potencjału warunkowego wodoru reakcja magnezu z jonami H^+ zachodziła w mniejszym stopniu niż w próbkach o pH = 3. Najniższą wydajność - ok. 29% przy pH = 10,0 należy tłumaczyć zmniejszeniem się różnicy wartości potencjałów formalnych reagujących układów spowodowanej obniżeniem wartości potencjału warunkowego wodoru jak i srebra. Potencjał warunkowy srebra obniżył się z powodu wiązania jonów Ag(I) w postaci osadu AgOH . Obniżenie pH do 3,0 nie spowodowało oczekiwanego wzrostu wydajności w stosunku do reakcji prowadzonej przy pH = 7,0, ponieważ zachodziła tu intensywniejsza reakcja magnezu z jonami wodorowymi, zwiększając wartość próby ślepej. Tak więc pH roztworu w spo-

sób istotny wpływa na przebieg tego typu reakcji.

Kolejnym czynnikiem, którego wpływ zbadano na reakcję magnezu z jonami wodorowymi przy $\text{pH} = 7,0$ i w temp. 25°C była siła jonowa. Blisko 100% wydajności reakcji uzyskano dla roztworu o sile jonowej $\mu_2 = 1,22 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ przy stosowaniu dwóch różnych elektrolitów tj. roztworu azotanu sodowego i siarczanu potasowego. Przy prowadzonej reakcji w roztworze o sile jonowej $\mu_1 = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wydajność reakcji wynosiła tylko ok. 60%.

Występujący problem wysokich wartości prób ślepych w badanych układach redoks próbowano rozwiązać poprzez zmianę środowiska reakcji, dodając rozpuszczalniki organiczne o różnej polarności. Rozpuszczalniki te stanowiły 20% i 60% objętości mieszaniny reakcyjnej.

Ze względu na najwyższe wartości prób ślepych w reakcji magnezu z jonami Ag(I) w stosunku do badanych, rzędu 50% postanowiono zbadać wpływ rozpuszczalników organicznych na przebieg tej reakcji. Zmniejszenie wartości uzyskiwanych dla prób ślepych spowodowałoby zwiększenie wydajności reakcji.

Z trzech wybranych rozpuszczalników o różnych polarnościach tj. benzenu, acetonu i metanolu najkorzystniejszym okazał się metanol, ponieważ z dodatkiem tego rozpuszczalnika uzyskiwano mniejszy rozrzut wyników niż przy użyciu apolarnego benzenu, a większą wydajność reakcji jak w środowisku wodno-acetonowym. Metanol wpływał nie tylko na zmniejszenie wartości uzyskiwanych dla prób ślepych, ale i badanych. Przykładowo przy prowadzeniu reakcji magnezu z jonami Ag(I) w środowisku wodnym ślepa próba stanowiła

ok, 40% w stosunku do próbek badanych a w środowisku wodno-metanolowym była dwukrotnie niższa.

Benzen powodował obniżenie wartości uzyskiwanych dla próbek ślepych w stosunku do badanych, lecz jednocześnie dawał wyjątkowo duże rozrzuty wyników próbek badanych jak i ślepych. Związane to było z niejednorodnym omywaniem magnezu mieszaniną wody z benzenem.

Aceton będący w mieszaninie z wodą powodował zmniejszenie rozrzutu wyników, ale również zmniejszenie wydajności w stosunku do reakcji prowadzonej w środowisku wodno-metanolowym. Tak więc obniżenie polarności środowiska powoduje zmniejszenie wydajności reakcji.

Wydzielone w powyższych reakcjach jony $Mg(II)$ oznaczano metodą kompleksometryczną i metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Stosując metodę AAS, potwierdzono przebieg reakcji równoległe z metodą miareczkową, oraz próbowano metodę tę wykorzystać do oznaczania niższych stężeń jonów $Ag(I)$ po reakcji z magnezem. Wyjątkowa czułość metody AAS przy oznaczaniu jonów $Mg(II)$ dawała możliwość oznaczania stężeń rzędu $0,01 \mu g/ml$ co rekompensowałoby otrzymywanie jednego jonu $Mg(II)$ w miejsce dwóch $Ag(I)$. Jednak duży rozrzut wyników próbek badanych i ślepych uniemożliwiał oznaczenie niższych stężeń $Ag(I)$. Tak więc metoda AAS była głównie wykorzystywana jako potwierdzająca wyniki metody miareczkowej;

Uzyskiwane wartości współczynnika zmienności wynosiły odpowiednio 4,71% dla metody miareczkowej i 3,59% dla metody AAS po reakcji Mg^0 z jonami $Ag(I)$ w środowisku wodno-metanolowym. W środowisku wodnym wartości V wynosiły 8,92%.

dla oznaczenia kompleksometrycznego i 8,05% dla metody AAS. Jak wynika z podanych wartości współczynnika zmienności, prowadzenie reakcji w środowisku metanolowym jest korzystniejsze, ponieważ uzyskuje się tutaj lepszą powtarzalność wyników.

Z dotychczas przebadanych układów redoks różnica potencjałów normalnych między magnezem $E^{\circ}\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{\circ} = -2,38 \text{ V}$ i srebrem $E^{\circ}\text{Ag}^{+}/\text{Ag}^{\circ} = 0,799 \text{ V}$ [39] jest największa spośród układów redoks, gdzie uzyskano ilościowy przebieg reakcji.

Zamiar oznaczenia jonów Au(III) obok jonów Pd(II), głównych składników klinicznych stopów dentystycznych z powodu zachodzącej jednocześnie redukcji tych jonów za pomocą Ag i Hg, czyli metali o najbardziej zbliżonych wartościach potencjałów normalnych do złota (III) okazał się niemożliwy do zrealizowania [4,5,52].

Aspekt praktyczny wykorzystania reakcji redoks w oparciu o szereg elektrochemiczny metali znalazł zastosowanie przy opracowaniu stopu dentystycznego do celów dydaktycznych. Prowadzona reakcja rugowania jonów Ag(I) za pomocą miedzi w postaci proszku, przy stosowaniu odpowiednich proporcji doprowadziła do otrzymania dwuskładnikowej mieszaniny. Oba metale będące w dużym rozdrobnieniu już po pierwszym stopieniu dawały stop o dużej jednorodności, do którego następnie wprowadzono cynk. Opracowany stop PR-82c znalazł wszechstronne zastosowanie do celów ćwiczeniowych w protetyce stomatologicznej [41,42]. Ten sposób uzyskiwania składników stopowych mógłby znaleźć zastosowanie do otrzymywania klinicznych stopów dentystycznych, lecz wymaga to dalszych kosztownych badań.

Reasumując można stwierdzić, że reakcje prowadzone w oparciu o szereg elektrochemiczny metali mogą mieć zastosowanie zarówno do tzw. zagęszczania śladów jak i w niektórych przypadkach do prowadzenia oznaczeń ilościowych. Jest to możliwe w obrębie metali mających wartości potencjałów normalnych wyższe od wodoru oraz pomiędzy metalami rugującymi o potencjale normalnym niższym od wodoru, a jonami rugowanymi o potencjale normalnym wyższym od wodoru. Przy prowadzeniu oznaczeń pośrednich w oparciu o szereg elektrochemiczny metali jest możliwy efekt amplifikacji jak to miało miejsce w przypadku redukcji jonów $Au(III)$ za pomocą srebra. W miejsce jednego jonu $Au(III)$ otrzymano trzy jony $Ag(I)$, dzięki różnicy w stopniach utlenienia obu metali. Jednocześnie tak jak przy oznaczeniach pośrednich jest możliwość zastosowania innych metod analitycznych, których nie można zastosować do oznaczenia bezpośredniego rugowanych jonów, czy też oznaczenia w innym środowisku jak np. oznaczanie jonów $Ag(I)$ w środowisku alkalicznym [59].

Do prowadzenia tego typu oznaczeń należałoby opracować standaryzowane formy metali do reakcji rugowania, by wyeliminować czasochłonne ich odważanie oraz rozrzut wyników spowodowany ich niejednorodną powierzchnią.

W n i o s k i :

1. Reakcja metalicznego srebra z jonami $Au(III)$ ma przebieg ilościowy i może być zastosowana do ich oznaczenia jak również reakcja srebra z jonami $Hg(II)$ i $Pd(II)$.

2. Różnica wartości potencjałów normalnych reagujących układów wynosząca ok. 0,2 V pozwala na uzyskanie ilościowego przebiegu reakcji pomiędzy metalami o wartościach potencjałów normalnych wyższych od $E^\circ_{2H^+/H_2}$.
3. Możliwe jest zastosowanie metalicznego magnezu oraz cynku do reakcji zagęszczania śladów $Ag(I)$ oraz ich ilościowego oznaczenia.
4. Przeprowadzenie ilościowej reakcji wypierania pomiędzy metalami o wartościach potencjałów normalnych niższych od $E^\circ_{2H^+/H_2}$ w środowisku organicznym w oparciu o wykonane badania jest niemożliwe, mimo znacznie większej różnicy wartości potencjałów normalnych niż 0,2 V.
5. pH, temperatura, siła jonowa, postać użytego reduktora oraz obecność rozpuszczalników organicznych to istotne czynniki wpływające na wartość potencjału warunkowego reagujących układów, a tym samym na ilościowy przebieg reakcji wypierania.
6. Postać metali otrzymywanych w wyniku reakcji wypierania w badanych układach redoks miała korzystny wpływ na jednorodność otrzymanego stopu PR-82c.

Literatura:

1. Archer A. W.; The indirect colorimetric determination of sulphate with 2-aminoperimidine, *Analyst* 100, 755-757, 1975.
2. Ashworth M. R. F.; Titrimetriczeskije metody analiza organiczeskich sojedinenij, *Metody koswiennowo titrowanija*, Izdatielstwo "Chimija", Moskwa, 1972.
3. Baltă E.; Baltă P., Plesu V.; Thermometrische Methode zur Bestimmung von Silicium dioksid, *Revista Chimie /Bukareszt/* 24, 995-997, 1973, /Z. Anal. Chem. 274, 338, 1975/.
4. Bartkowiak H., Sarrazin R.; Nowe stopy srebro-palladowe i ich przydatność w protetyce stomatologicznej, *Protet. Stom.* 6, 443-45, 1975
5. Bartkowiak H.; Stop srebro-palladowy Spall WT-52 w lecznictwie stomatologicznym, *Protet. Stom.* 6, 383-386, 1977.
6. Basińska H., Drylska K., Murawska Z.; Pośrednia manganometryczna metoda oznaczania bizmutu przy użyciu kwasu szczawiowego, *Chem. Anal.* 8, 151-155, 1963.
7. Belcher R.; Amplification reactions, *Talanta* 15, 357-366, 1968.
8. Belcher R.; Amplification reactions, *Talanta* 24, 533-534, 1977.
9. Belcher R., Liawruangrath S., Townshed A.; Titrimetric determination of microgram amounts of Bismuth after precipitation as $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ followed by thiocyanate

- amplification, *Talanta* 24, 590-592, 1977.
10. Besada A., Gawargious Y. A., Kareem S. Y.; Micro and submicro iodometric determination of arsenite and sulphite ions by amplification reactions, *Talanta* 23, 392-394, 1976.
 11. Besada A., Gawargious Y. A.; Iodometric submicrodetermination of α -aminoalcohols by an amplification reaction, *Talanta* 21, 1247-1252, 1974.
 12. Bernal J. L., Nozal M. J., Deban L., Aller A. J.; An indirect method for determining phosphorus in aluminium alloys by atomic-absorption spectrometry, *Talanta* 28, 469-472, 1981.
 13. Białłozur S.; Elektrolityczne otrzymywanie metali z rozpuszczalników organicznych, *Wiad. Chem.* 33, 727-748, 1979.
 14. Budevsky O., Pencheva L., Russinowa R., Russeva E.; Indirect complexometric determination of phosphate ions by precipitation with zirconium ions, *Talanta* 11, 1225-1229, 1964.
 15. Combs H. F., Grove E. L.; Indirect determination of fluorides by EDTA titration of samarium, *Talanta* 17, 599-606, 1970.
 16. Dagnall R. M., Ghamary M. T., West T. S.; Analytical applications of ternary complexes-V, Indirect spectrophotometric determination of cyanide, *Talanta* 15, 107-110, 1968.
 17. Fishman M. M., Schiff H. F.; Enzymes in analytical chemistry, *Anal. Chem.* 46, 367-393, 1974.
 18. Flaschka H., Huditz F.; Die indirecte maßanalytische

- Bestimmung von Silber- und Halogen- Ionen mit Äthylen-
diaminetetraessigsäure, Z. Anal. Chem. 137, 104-107,
1952.
19. Gaál F. F., Abramovic B. F.; Catalytic amperometric and
catalymetric and catalytic constant-current potentiometric
titrations of silver (I), palladium (II) and
mercury (II), Talanta 27, 733-740, 1980.
20. Gabrovsky I., Tchehlarova I., Delyiska A.; Indirect
flame-photometric determination of silicon, Talanta 20,
1040-1043, 1973.
21. Gawargious Y. A., Farag A. B.; Iodometric microdetermi-
nation of sulphur in organic compounds by an amplifica-
tion reaction, Talanta 19, 641-645, 1972.
22. Greenhow E.J., Shafi A.A. ; The determination of weak
acids in aqueous solution by catalytic thermometric
titrimetry, Talanta 23, 73-76 , 1976.
23. Hadjiioannou T. P.; Catalytic microdetermination of
chromium (VI), Talanta 15, 535-539, 1968.
24. Hamya J.W., Townshed A.; Titrimetric determination of
microgram amounts of manganese after amplification,
Talanta 19, 141-146, 1972.
25. Hennart C.; Applications de la chelatométrie-XVII;
Dosage volumétrique des ions argent par réduction a
l'état élémentaire, Talanta 12, 694-696, 1965.
26. Herbert K. Y. L., Lott P. F.; An indirect atomic-absor-
ption method for the determination of selenium, Talanta
18, 303-310, 1971.
27. Igov R. P., Jaredi M. D., Pecév T. G.; Kinetic determi-
nation of ultramicro amounts of copper, Talanta 27,

- 361-364, 1980.
28. Ionescu G., Duca A., Matei F.; Indirect determination of vit B₁₂ through kinetic determination of cobalt and cyanide. Chem. Anal. 25, 223-228, 1980.
29. Jacimirski K, B.; Kinetyczne metody analizy chemicznej, WNT, Warszawa 1965.
30. Janoušek I.; Pośrednie oznaczenie P w żelazie i stali za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej po ekstrakcji kwasu fosforowanadomolibdenowego. Chem. Anal. 24, 59-63, 1979.
31. Kiba N., Suzuki Y., Furusawa M.; Indirect determination of some aliphatic secondary amines by catalytic thermometric titration. Talanta 28, 691-693, 1981.
32. Kirkbright G. F., Johnson H. N.; Application of indirect methods in analysis by atomic absorption spectrometry. Talanta 20, 433-451, 1973.
33. Kłoczko E.; Pośrednie kolorymetryczne oznaczanie kationów niektórych metali w drodze redukcji metalicznym żelazem. Chem. Anal. 16, 1291-1298, 1971.
34. Kopanica M., Přebil R.; Indirect polarographic determination of silver. Talanta 10, 37-41, 1963.
35. Kurzawa Z., Matusiewicz H.; Determination of Micro and Nanogramme Amounts of Palladium by Inhibition of the Jodide-Azide Reaction with 6-Mercaptopurine-Palladium (II) Complex. Chem. Anal. 20, 465-470, 1975.
36. Kurzawa Z., Matusiewicz H., Matusiewicz K.; Determination of Microgramme Amounts of Gold by Inhibition of the Iodide-Azide Reaction by the 2-Mercaptopurine-Gold Complex. Chem. Anal. 21, 21, 797-803, 1976.

37. Kurzawa Z., Sołdecki R.; Oznaczanie śladów srebra jako katalizatora reakcji utleniania Mn^{2+} do Mn^{7+} , Chem. Anal. 5, 893-896, 1960.
38. Kwiatkowska I., Bądkowska Z., Dobrowolski J.; Zastosowanie metody katalitycznej do oznaczania srebra w złocie wysokiej czystości, Chem. Anal. 24, 987-991, 1979.
39. Курье Ю. Ю.; Справочник по аналитической химии, Издательство "Химия", Москва 1967.
40. Majewski S., Kapera K., Opoka W., Rzeszutko W.; Sre-
dniotopliwy stop PR-82c, Stomatologia kliniczna 6, 71-
75, 1982-83.
41. Majewski S., Kapera K., Opoka W., Rzeszutko W.; Apliko
de mempreparita ekzercalojo por muldi dentoprotezojn,
MIR, 12, 63-68, Japonia, 1986.
42. Marczak M., Ziąja E.; Indirect polarographic determina-
tion of potassium in waters of high salinity, Chem.
Anal. 18, 99-104, 1973.
43. Marczenko Z., Kowalski T.; Indirect determination of
Tellurium (IV) by Coulometric and Argentometric Titra-
tion of the excess of Pyrrolidithiocarbamate, Chem.
Anal. 23, 607-613, 1978.
44. Marczenko Z., Zoładek I., Limbach A.; Méthode colorime-
trique sensible indirecte de dosage du bismuth au moyen
de l'iodure, Chem. Anal. 14, 741-747, 1969.
45. Mark H. B. Jr.; Development and publication of new
methods in kinetic analysis, Talanta 20, 257-266, 1973.
46. Matsuo T., Shida J., Kudo S.; Indirect determination of
germanium by the atomic absorption spectrometry, Japan
Analyst 22, 1009-1013, 1973. /Z. Anal. Chem. 270, 382,

- 1974/.
47. Mizuike A.; A separation and determination of microgram or submicrogram quantities of gold in copper; Use of mercury as a collector, *Talanta* 9, 948-952, 1963.
48. Murase K., Nakagawa G., Kodama K.; Indirect determination of fluoride by EDTA back-titration of lanthanum, *Talanta* 24, 43-45, 1977.
49. Müller G., Ommo M., Werner G.; Kataliticheskie metody w analizie sledow elementow, Moskwa, Mir, 1983.
50. Nema S. N., Verna R. M.; Iodometric microdetermination of certain organic acids, *Talanta* 25, 400-402, 1978.
51. Otto M., Mueller H., Werner G.; Selectivity of catalytic methods of determination, *Talanta* 25, 123-130, 1978
52. Pasenkiewicz W.; Stopy srebro-palladowe w protetyce stomatologicznej. I. Składniki stopowe oraz właściwości i zastosowanie stopów Ag-Pd w protetyce stomatologicznej, *Protet. Stom.* 2, 159-167, 1972.
53. Paulik J., Paulik F.; Combined derivatographic and thermo-gas-titrimetric examination of the thermal decomposition of copper tetra-ammine sulphate monohydrate, *Talanta* 17, 1224-1228, 1970
54. Piloyan G. D., Dolinina Yu. V.; On the theory of thermometric titration, *Talanta* 21, 975-978, 1974.
55. Přibil R.; Present state of complexometry - III. Determination of univalent metals, *Talanta* 14, 613-618, 1967.
56. Rahim S. A., Bishara S. W., Amin D.; Titrimetric microdetermination of inorganic mercury by amplification reactions, *Talanta* 24, 681-682, 1977.

57. Rajan S. C. S., Raju N. A.; Volumetric determination of gold using oxalic acid, *Z. Anal. Chem.*, 268, 208, 1974.
58. Rao B. V., Radha Menon V. G., Lahiri D. P.; Indirect gravimetric determination of cobalt in high-temperature nickel alloys, *Z. Anal. Chem.*, 282, 223, 1976.
59. Rzeszutko W.; Oznaczanie metali w oparciu o szereg napięciowy. I. Pośrednie oznaczenie srebra w reakcji rugowania metaliczną miedzią, *Chem. Anal.*, 19, 81-87, 1974.
60. Rzeszutko W., Kopeć T.; Oznaczanie metali na podstawie szeregu napięciowego. II. Pośrednie oznaczanie rtęci (II), palladu (II) i platyny (IV) w reakcji wypierania metaliczną miedzią, *Chem. Anal.*, 24, 683-688, 1979.
61. Rzeszutko W., Opoka W.; Indirect determination of Hg(II) based on reaction with metallic silver, *Z. Anal. Chem.*, 303, 415-416, 1980.
62. Rzeszutko W., Opoka W.; Indirect determination of Pd (II) based on reaction with metallic silver, *Pamiętnik Farmaceutyczny CLXIV, Francja*, 1983.
63. Sarudi I., Inczedy J.; Indirect spectrophotometric determination of Thallium (I), *Z. Anal. Chem.*, 282, 48, 1976.
64. Saxena D. C.; New titrimetric methods for palladium and platinum, *Talanta* 13, 862-863, 1966.
65. Sousa A.; Indirect complexometric determination of chromate, *Talanta* 20, 1039-1040, 1973.
66. Sousa A.; Indirect complexometric determination of beryllium, *Talanta* 22, 910-911, 1975.
67. Szechowcowa T. N., Kczerijajewa W. W., Dolmanowa I. F.;

- Fermentatiwnyj metod opredelenija swinica s primieniem szczelocznoj fosfatazy, Z. Analit. Chimii, XL, 1810-1814, 1985.
68. Tanaka T., Hiroy K., Kawahara A.; Indirect determination of phosphate and arsenate using silver ion-selective electrode, Z. Anal. Chem, 272, 44-45, 1974.
69. Townshed A., Vaughan A.; Applications of enzyme-catalysed reactions in trace analysis, V, Determination of zinc and calcium by their activation of the apo-enzyme of cal-intestinal alkaline phosphate, Talanta 17, 289-298, 1970.
70. Townshed A., Vaughan A.; Applications of enzyme-catalysed reactions in trace analysis, VI, Determination of mercury and silver by their inhibition of yeast alcohol dehydrogenase, Talanta 17, 299-304, 1970.
71. Zolotow Ju. A.; Niekotoryje metodologičeskije woprosy analitičeskoj chimii, Z. Analit. Chimii XXXI, 1777-1779, 1976.