
Mihajlo Novaković

Kinetička metoda za određivanje srebra(I)

Ispitivane su mogućnosti razvijanja nove kinetičke metode za kvantitativno određivanje srebra(I). Metoda je zasnovana na reakciji oksidacije mangana(II) pomoću kalijum-peroksodisulfata i srebra(I) kao katalizatora u prisustvu fosfatnog pufera na temperaturi od $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Reakcija se odvija u dva stupnja. Prvi je indukcion period koji predstavlja oksidaciju mangana(II) u mangan(IV), dok se u drugom stupnju mangan(IV) oksiduje u mangan(VII). Brzina hemijske reakcije praćena je spektrofotometrijski. Dobijeni rezultati obrađeni su metodom početnih brzina za reakciju oksidacije od mangana(IV) do mangana(VII). Određen je opseg koncentracija reaktanata, kao i optimalni uslovi za odvijanje reakcije. Optimalna pH vrednost fosfatnog pufera je 1.50. Optimalna koncentracija kalijum-peroksodisulfata iznosi 2.50×10^{-2} M, dok su ispitivane koncentracije srebra i mangana bile u opsegu od 5.00×10^{-4} M do 5.00×10^{-3} M za srebro i 5.50×10^{-5} M do 2.50×10^{-4} M za mangan. Potvrđen je prvi red reakcije u odnosu na srebro za ceo tok reakcije, a za indukcion period dobijen je prvi red u odnosu na peroksodisulfat.

Uvod

Kinetičke metode su analitičke metode zasnovane na praćenju brzine reakcije i faktora koji na nju utiču. Na brzinu reakcije utiču mnogi faktori kao što su temperatura i pritisak reakcione smeše, koncentracija reaktanata, priroda rastvarača, jonska sila rastvora, kao i prisustvo katalizatora, aktivatora ili inhibitora u reakcionoj smeši (Raščić 2005). Katalitičkim kinetičkim metodama se kvantitativno određuju tragovi metala koji imaju katalitički uticaj na brzinu reakcije. Zasnivaju se na katalitičkom dejstvu jona nekog polivalentnog metala na brzinu reakcije, što je iskorišćeno za određivanje mikrokoličina tog metala (Ilić i Salim 2009).

Kinetičke metode zasnovane na redoks reakcijama su najbrojnije i najraznovrsnije, što je posledica činjenice da se niz elemenata može pojaviti u više oksidacionih stanja i da je izbor standardnih rastvora reagensa veći u odnosu na druge metode. Mogućnost primene redoks metoda

Mihajlo Novaković
(1993), Leskovac, Đuke
Dinić 41, učenik 4.
razreda Gimnazije u
Leskovcu

MENTOR:
Miloš Pešić apsolvent
Hemijskog fakulteta
Univerziteta u
Beogradu

se znatno proširuje primenom kompleksirajućih supstanci, koje građenjem kompleksa mogu da menjaju elektrodni potencijal reagenasa, omogućujući brži i kvantitativniji tok mnogih redoks reakcija. Takođe, nedovoljno brze reakcije obično se mogu ubrzati korišćenjem katalizatora. Primer su reakcije oksidacije sa peroksodisulfatom $S_2O_8^{2-}$. Ovaj reagens i pored visokog standardnog elektrodnog potencijala redoks para ne može sam da oksiduje određene reduktore, kao što su Mn(II) ili Cr(III). Međutim, $S_2O_8^{2-}$ brzo oksiduje Ag(I) do Ag(II), koji ima sposobnost oksidovanja pomenutih reduktora, a samim tim i Mn(II) do Mn(VII) (Savić i Savić 1990).

U ovom radu će biti praćena reakcija oksidacije Mn(II) do Mn(VII) peroksodisulfatom uz srebro kao katalizator i biće ispitana mogućnost primene ove reakcije u novoj kinetičkoj metodi za određivanje srebra i mangana. Utvrdiće se optimalna koncentracija reaktanata kao i opseg koncentracija srebra i mangana u kom je metodu moguće pouzdano primenjivati.

Oksidacija Mn(II) do Mn(VII)

Smatra se da se u prisustvu Ag^+ kao katalizatora oksidacija Mn(II) do Mn(VII) odvija u dva stupnja. Peroksodisulfat najpre oksiduje Ag(I) do Ag(II), a nastali Ag(II) oksiduje zatim Mn(II) do Mn(VII), prelazeći nazad u Ag(I) koji se ponovo oksiduje peroksodisulfatom itd. Reakcija ima indukcionni period (Savić i Savić 1990).

U toku indukcionog perioda brzine reakcija su toliko male da ih je gotovo nemoguće pratiti. Ranija istraživanja su pokazala da reakcija teče tako što se celokupan Mn(II) najpre oksiduje do Mn(III). Po završetku oksidacije do Mn(III), počinje oksidacija do Mn(IV), i po formiranju prve količine Mn(IV) dalje do Mn(VII). Indukcionni period u navedenoj reakciji zavisi od Mn(III) i Mn(IV) koji se formiraju kao intermedijeri reakcije. Kako količina ovih intermedijera direktno zavisi od Mn(II), pretpostavlja se da se može određivati koncentracija Mn(II) merenjem indukcionog perioda. Spektrofotometrijsko praćenje može ometati formiranje nestabilnog Mn(III) jona i nerastvornog MnO_2 u toku reakcije. Iz tog razloga dodaje se fosforna kiselina koja će formirati stabilne mangano(III) i mangano(IV) fosfato-komplekse (Kondapi *et al.* 1987). Takođe, fosforna kiselina je neophodna i za oksidaciju Mn(II) do permanganatnog jona, koji je stabilan u kiseloj sredini. U navedenoj reakciji, indukcionni period se povećava sa povećanjem koncentracije Mn(II), a smanjuje sa povećanjem koncentracije Ag(I) i PDS (Rao *et al.* 1982).

Pošto reakcija ima indukcionni period, odvojeno će se posmatrati i obrađivati podaci dobijeni za indukcionni period koji predstavlja vreme potrebno za oksidaciju Mn(II) do Mn(III), odnosno do Mn(IV), i reakciju

oksidacije posle indukcionog perioda, što predstavlja oksidaciju Mn(IV) do Mn(VII).

Istraživanja su pokazala da Mn(II) ima binomsku zavisnost na red reakcije, da je reakcija prvog reda u odnosu na srebro, dok PDS i pH pufera imaju kompleksnu zavisnost na red reakcije. Za oksidaciju Mn(IV) do Mn(VII) određeno je da je reakcije nultog reda u odnosu na Mn(II) i prvog reda u odnosu na Ag (Rao *et al.* 1982).

Oksidacije peroksodisulfatom (često poznatim kao persulfat ili PDS) se izvode u toplim i kiselim rastvorima, ali su često spore. Zbog toga se često dodaju katalizatori (obično Ag⁺). U odsustvu katalizatora perokso-disulfat kvantitativno oksiduje Ce(III) u Ce(IV), Fe(II) u Fe(III), ali ne oksiduje V(IV) u V(V), Cr(III) u Cr(VI), Mn(II) u Mn(VII) (Savić i Savić 1990).

Eksperiment

U eksperimentu su korišćeni vodeni rastvori mangan(II)-sulfata monohidrata (MnSO₄·H₂O Kemika, p.a.), kalijum-peroksodisulfata (K₂S₂O₈ Kemika p.a.), srebro-nitrata (Zorka šabac p.a.), ortofosforne kiseline (H₃PO₄ Zorka Pharma, p.a.) i natrijum-hidroksida (NaOH Superlab, p.a.)

Variranjem koncentracija i spektrofotometrijskim praćenjem reakcije utvrđen je opseg koncentracija reaktanata u okviru kojih je promena apsorbancije dovoljno velika da se uoče različiti stupnjevi reakcije. Za rastvor srebra(I) iznosi (1.00×10⁻³ M do 2.00×10⁻² M), za rastvor mangana(II) (2.20×10⁻⁴ M do 1.00×10⁻³ M) i za rastvor PDS (1.00×10⁻² M do 2.00×10⁻¹ M). Prilikom spektrofotometrijskog snimanja svi rastvori razblaženi su četiri puta u kiveti. Dobijene koncentracije prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1. Koncentracije reaktanata u kiveti

Koncentracija Mn(II) (M)	Koncentracija Ag(I) (M)	Koncentracija PDS (M)
5.50 × 10 ⁻⁵	7.50 × 10 ⁻⁴	5.00 × 10 ⁻³
8.25 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻³	1.25 × 10 ⁻²
1.10 × 10 ⁻⁴	1.25 × 10 ⁻³	2.50 × 10 ⁻²
1.25 × 10 ⁻⁴	1.50 × 10 ⁻³	3.75 × 10 ⁻²
1.50 × 10 ⁻⁴	2.25 × 10 ⁻³	5.00 × 10 ⁻²
2.00 × 10 ⁻⁴	2.50 × 10 ⁻³	
2.05 × 10 ⁻⁴	5.00 × 10 ⁻³	

Određivanje optimalne pH vrednosti fosforne kiseline za katalizovanu reakciju vršeno je praćenjem te reakcije za pH vrednosti 1, 1.5 i 3. Vrednosti pH fosforne kiseline korigovane su pomoću rastvora natrijum-hidroksida. Optimalna pH vrednost fosforne kiseline u ovom slučaju je vrednost pri kojoj se najjasnije može uočiti indukcionni period i sam tok reakcije oksidacije do Mn(VII) nakon indukcionog perioda.

Variranjem koncentracija PDS (tabela 1) u odnosu na konstantne koncentracije ostalih reaktanata ($[Ag] = 1.25 \times 10^{-2}$ M, $[Mn] = 2.50 \times 10^{-4}$ M, pH = 1.5), određena je optimalna koncentracija PDS pri kojoj je jasno uočiv indukcionni period i porast brzine oksidacije mangana.

Merenja su vršena spektrofotometrijski (GBC CINTRA 10 UV Vis Spectrometer) u kvarcnim kivetama optičkog puta 1 cm na talasnoj dužini od 525 i 400 nm, pri temperaturi od $30 \pm 1^\circ\text{C}$ tokom 30 minuta. Promena apsorbanije Mn(IV) kao intermedijera odgovornog za indukcionni period praćena je na talasnoj dužini od 400 nm, dok je na 525 nm praćeno povećanje apsorbanije Mn(VII) nakon indukcionog perioda. Reakciona smeša formirana je sa 0.5 mL rastvora fosfatnog pufera, 0.5 mL PDS-a, 0.5 mL mangan(II)-sulfata i 0.5 mL srebro(I)-nitrata.

Kako bi se ispitala mogućnost određivanja mangana(II), mereni su indukcionni periodi za različite koncentracije mangana pri stalnim koncentracijama ostalih reaktanata. Konstruisane su kalibracione krive zavisnosti indukcionog perioda od koncentracije mangana pri različitim koncentracijama srebra.

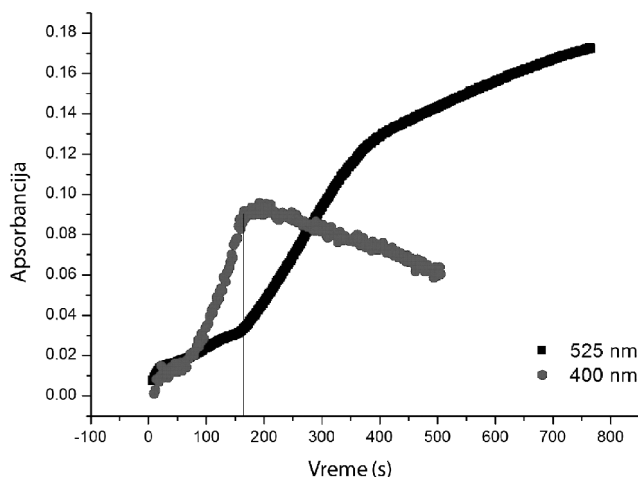
Obrada dobijenih podataka za reakciju oksidacije Mn(IV) do Mn(VII) vršena je metodom tangensa. Metoda se zasniva na praćenju promene apsorbanije reakcione smeše sa vremenom za svaku od koncentracija srebra. Nagib linearnog dela ovog grafika zavisnosti apsorbanije od vremena predstavlja brzinu reakcije. Vrednosti ovako određene brzine za različite koncentracije srebra su korišćene za konstruisanje kalibracione krive.

Određivani su parcijalni redovi reakcije u odnosu na srebro za reakciju oksidacije do Mn(VII). Takođe, određen je i parcijalni red reakcije u odnosu na Ag i PDS za indukcionni period, kako bi se ispitaio njihov uticaj.

Rezultati i diskusija

Potvrđeno je da je oksidacija Mn(II) do Mn(VII) pomoću PDS praćena indukcionim periodom tokom kojeg se formira braon-žuta boja reakcione smeše. Nakon indukcionog perioda formira se permanganatni jon. Indukcionni period se smanjuje povećanjem koncentracije PDS, Ag(I) i H^+ (kiseliji pufer), a povećava se sa povećanjem koncentracije Mn(II). Snimanja na 400 nm (gde Mn(VII) i ostali članovi reakcione smeše imaju

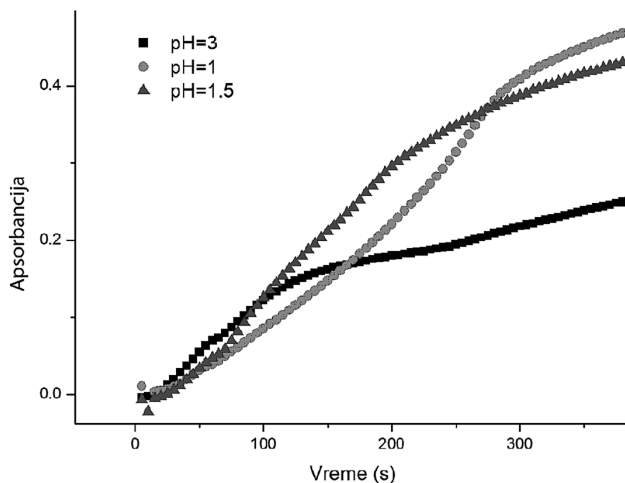
zanemarljivo apsorbančiju), pokazala su da apsorbančija raste kako se formira Mn(IV), dostiže svoj maksimum, i onda linearno opada do svog minimuma kada se sav Mn(IV) oksidovao do Mn(VII) (slika 1). Praćenje reakcije na 525 nm potvrdilo je da je nagli skok apsorbančije koji odgovara kraju indukcionog perioda i formiranju Mn(VII) u korelaciji sa rezultatima dobijenim snimanjem na 400 nm.



Slika 1.
Zavisnost apsorbančije od vremena za snimanja vršena na 400 nm i 525 nm

Figure 1.
Absorbance dependence vs. time for recording on 400 nm and 525 nm

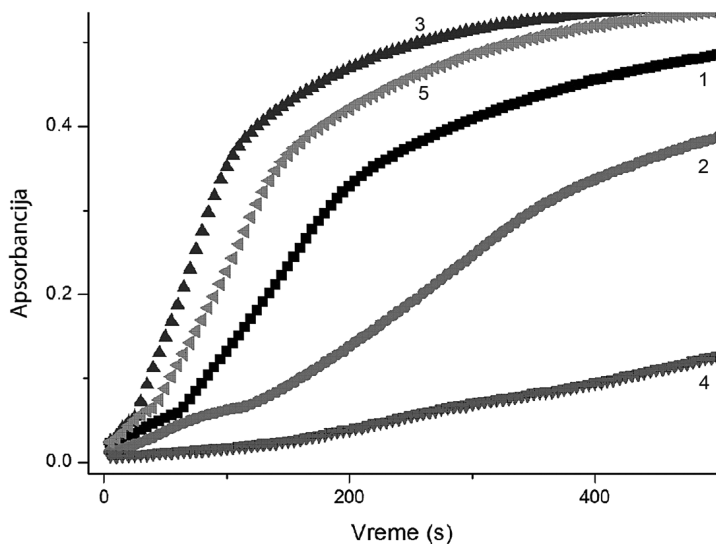
Optimalna pH vrednost za reakciju određena je poređenjem zavisnosti apsorbančije od vremena reakcija za različite pH vrednosti, dok su koncentracija i odnos svih ostalih reaktanata isti (slika 2). Primećuje se da su nagibi linearnih delova posle indukcionih perioda približno isti, i da pri pH = 3 oksidacija posle 100 s dosta sporije napreduje. Pri pH = 1 ne može se dobro uočiti interval indukcionog perioda, pa je za optimalnu pH uzet pufer pH = 1.5 gde se jasno može izdvojiti kraj indukcionog perioda, a reakcija oksidacije do Mn(VII) dovoljno brzo napreduje.



Slika 2.
Zavisnost apsorbančije od vremena za različite pH vrednosti

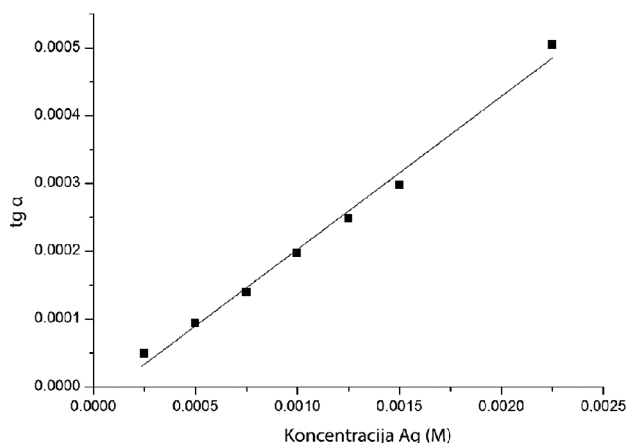
Figure 2.
Absorbance dependence vs. time for different pH values

Optimalna koncentracija PDS određena je upoređivanjem toka reakcije za različite koncentracije PDS, dok su koncentracije ostalih reaktanata bile konstantne (slika 3). Odabrana je koncentracija od 2.50×10^{-2} M (kriva 1), jer se najjasnije može odrediti kraj indukcionog perioda, a oksidacija nakon toga je dovoljno brza za određivanja nagiba linearnog dela krive.



Slika 3.
Zavisnost apsorbancije od vremena za različite koncentracije PDS:
1 – 0.0250 M
2 – 0.0125 M
3 – 0.500 M
4 – 0.050 M
5 – 0.0375 M

Figure 3.
Absorbance dependence vs. time for different PDS concentrations:
1 – 0.0250 M
2 – 0.0125 M
3 – 0.500 M
4 – 0.050 M
5 – 0.0375 M



Slika 4.
Zavisnost brzine reakcije ($\text{tg}\alpha$) od koncentracije srebra

Figure 4.
Reaction rate ($\text{tg}\alpha$) dependence vs. Ag concentrations

Kalibraciona kriva srebra konstruisana je na osnovu podatka da brzina reakcije oksidacije Mn(II) pomoću PDS raste sa povećanjem koncentracije srebra. Potvrđeno je da na reakciju oksidacije do Mn(VII) utičaj ima samo koncentracija srebra, jer se za različite koncentracije mangana dobijaju kalibracione krive sa koeficijentima pravca u opsegu od 0.2074 do 0.2427, što je zanemarljiva greška koja može poticati od mnogih fak-

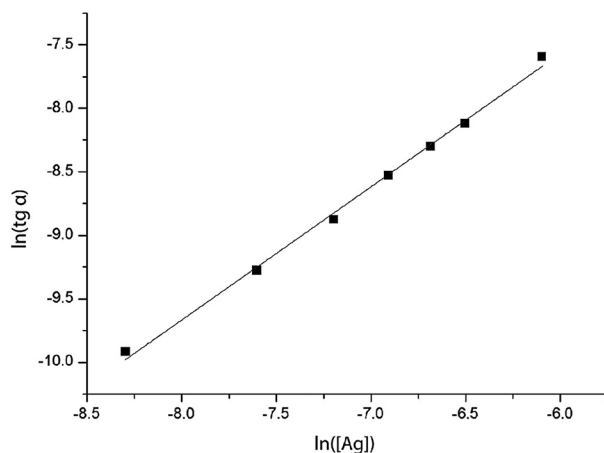
tora, kao što su variranja temperature i greška instrumenta. Izračunata je srednja vrednost za osam različitih koncentracija mangana i iznosi 0.2247. Ova vrednost najmanje odstupa od koeficijenta pravca kalibracione krive srebra za mangan koncentracije 5.50×10^{-5} M. Zbog toga je za kalibracionu krivu srebra uzeta baš kriva za ovu koncentraciju mangana (slika 4).

Jedan od ciljeva bio je i uporedno razvijanje metode za određivanje mangana u smeši sa srebrom. Snimane su promene apsorbancije u zavisnosti od vremena za 7 različitih koncentracija srebra, za koje su izračunati koeficijenti pravca linearnih delova njihovih grafika. U tabeli 2 dati su parametri konstruisanih kalibracionih krivih koje predstavljaju zavisnost indukcionog perioda od koncentracije mangana za različite koncentracije srebra.

Tabela 2. Parametri krivih za indukcionu period

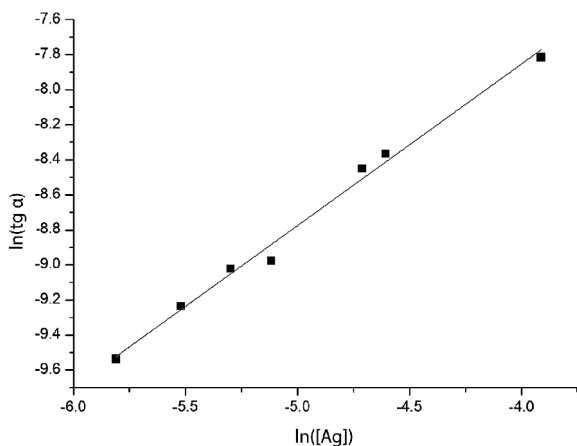
Koncentracija srebra (M)	Odsečak	Koeficijent pravca	Koeficijent korelacije
0.00075	23.82	5.59×10^{-6}	0.995
0.001	26.48	4.17×10^{-6}	0.998
0.00125	15.61	3.36×10^{-6}	0.998
0.0015	-19.80	3.22×10^{-6}	0.989
0.00225	6.78	1.91×10^{-6}	0.996
0.0025	41.64	1.60×10^{-6}	0.999
0.005	17.35	8.30×10^{-7}	0.989

Kako kalibracione krive nemaju isti odsečak i nemoguće je uspostaviti zavisnost vrednosti odsečka, to se ova kinetička metoda može koristiti za određivanje mangana u smeši srebra i mangana samo ukoliko je koncentracija srebra jednaka nekoj od ispitivanih koncentracija srebra.



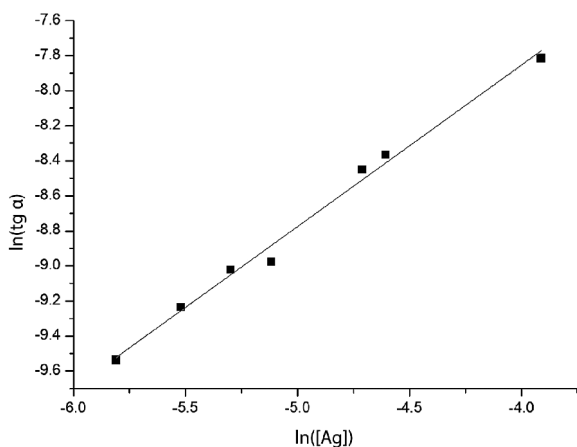
Slika 5. Zavisnost \ln vrednosti $\text{tg } \alpha$ od \ln vrednosti koncentracije Ag za [Mn(IV) - Mn(VII)]

Figure 5. \ln value of $\text{tg } \alpha$ dependence vs. Ag concentrations for oxidation (Mn(IV) - Mn(VII))



Slika 6.
Zavisnost \ln vrednosti $\text{tg}\alpha$ od \ln vrednosti koncentracije Ag za indukcionu period

Figure 6.
 \ln value of $\text{tg}\alpha$ dependence vs. Ag concentrations for induction period



Slika 7.
Zavisnost \ln vrednosti $\text{tg}\alpha$ od \ln vrednosti koncentracije PDS za indukcionu period

Figure 7.
 \ln value of $\text{tg}\alpha$ dependence vs. PDS concentrations for induction period

Na osnovu dobijenih rezultata o brzini reakcije izračunat je parcijalni red reakcije u odnosu na srebro za reakciju oksidacije posle indukcionog perioda. Dobijena kalibraciona kriva ima koeficijent pravca 1.05, što potvrđuje da je u odnosu na srebro ova reakcija prvog reda (slika 5). Određeni su i parcijalni redovi reakcije u odnosu na Ag(I) i PDS za indukcionu period. Kalibraciona kriva za srebro ima koeficijent pravca 0.92 (slika 6), a za PDS koeficijent pravca 1.05 (slika 7), pa se može zaključiti da i srebro i PDS imaju prvi red reakcije za područje indukcionog perioda. Prvi red reakcije u odnosu na PDS ne odgovara već postojećem podatku da PDS ima kompleksnu zavisnost na brzinu reakcije (Rao *et al.* 1982)

Zaključak

Razvijena je nova kinetička metoda za određivanje srebra(I) koja se zasniva na katalitičkom dejstvu srebra na reakciju oksidacije mangana(II) kalijum-peroksodisulfatom. Utvrđeni su optimalni uslovi za odvijanje

reakcije ($\text{pH} = 1.5$, $[\text{PDS}] = 2.50 \times 10^{-2} \text{ M}$). Reakcija oksidacije je jako osetljiva i mogu je ometati mnogi faktori kao što su temperatura i uticaj stranih jona, tako da uslovi izvođenja reakcije moraju biti strogo identični, a koncentracije reaktanata i njihov odnos u intervalima određenim u ovom radu. Kada je u pitanju određivanje mangana, metoda je ograničena specifičnim koncentracijama srebra u smeši, što nije od velike praktične koristi.

Ispitan je i uticaj srebra na indukcionu period i oksidaciju od Mn(IV) do Mn(VII) i uticaj PDS na indukcionu period, računajući njihove parcijalne redove reakcije: potvrđen je prvi red u odnosu na srebro i za indukcionu period i za reakciju oksidacije od Mn(IV) do Mn(VII) i određen je prvi red u odnosu na PDS za indukcionu period.

Zahvalnost. Zahvaljujem se mentoru Milošu Pešiću na ideji za projekat, saradnicima Edvinu Faku, Stefanu Kociću, Igoru Asanoviću, Danilu Nikoliću i Srđanu Tadiću i drugu Marinu Kuntiću na pomoći oko realizacije eksperimentalnog rada. Takođe se zahvaljujem rukovodiocima seminara i ostalim saradnicima na podršci i sugestijama.

Literatura

- Ilić S., Salim A. 2009. Kinetička metoda za određivanje vanadijuma. *Petničke sveske*, 62: 299.
- Kumar K. A., Sivaswaroop P., Rao K. J., Rao P. V. 1987. Kinetics of stepwise oxidation of manganese(II) by peroxodisulphate in phosphoric acid medium. *Transition Met. Chem.*, **12**: 441.
- Rančić S. 2005. Optimizacija kinetičkih spektrofotometrijskih metoda za određivanje toksičnih elemenata. Doktorska disertacija. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd
- Rao K. J. M., Vittal A. S. P., Rao P. K. 1982. Kinetics of the Stepwise Oxidation of Manganese(II) by Peroxodiphosphate (PDP) in Aqueous Perchloric Acid. Catalysis By Silver(I). *Inorg. Chem.*, **23**: 3212.
- Savić J., Savić M. 1990. *Osnovi analitičke hemije – klasične metode*. Sarajevo: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva

Kinetic Method for Determination of Silver(I)

A possibility for the development of a new kinetic method for quantitative determination of Ag(I) was examined throughout this research. This method is based on a reaction of oxidation of Manganese(II) by Potassium Peroxodisulphate and Silver(I) as a catalyst at the temperature of $30 \pm 1^\circ\text{C}$. The first stage of the reaction, during which Mn(II) is oxidized to Mn(IV) via stable Mn(III) species, presents the induction period. Further, the oxidation of Mn(IV) to Mn(VII) depends strictly on the concentration of Ag(I). The reaction rate is monitored spectrophotometrically. Induction period data results were used for the calibration curve construction, showing the dependence induction period on Mn(II) concentrations in seven different Ag(I) concentrations. For data analysis of the second stage of oxidation, the initial-rate method is applied. The calibration curve was obtained, showing reaction rate dependence vs. Ag(I) concentrations. The concentration range of all of the reactants (this method is applicable), as well as the optimal conditions for the reaction were determined. Several pH values of a phosphate buffer were examined and it was found that the optimal pH was 1.5. The optimal concentration of Potassium Peroxodisulphate is $2.5\text{E}-2$ M. Silver and Manganese were varied in concentration range from $5\text{E}-4$ M to $5\text{E}-3$ M in the case of Silver, and from $5.5\text{E}-4$ to $2.5\text{E}-4$ in the case of Manganese. The first reaction order with respect to Silver for both steps of the reaction is confirmed. It was also determined that with respect to Peroxodisulphate the reaction was first of order.

