

hogy míg a klorid vegyes komplex bomlása nem eredményez tetraédes koordinációs szférát, a $\text{Co(Py)}_4\text{Br}_2$ termikus bontása útján előállított $\text{Co(Py)}_2\text{Br}_2$ torzult tetraédes szimmetriájú. Az analóg összetételű kloridkomplexekben feltehetőleg kloridhidak biztosítják a kobalt(II) központi atom torzult oktaédes környezetét.

Feltételezhető, hogy a klorid-, illetve bromid-ligandumok eltérő hídképző képessége magyarázza a komplexek különböző bomlásmenetét. A halogenidhidakat tartalmazó polinukleáris képződményeknél ugyanis törtszámú mól piridin eltávozásánál is jelentkezhet töréspont a termikus bomlásgörbén.

Az előállított termikus bomlástermékeket infravörös színképükkel is jellemeztük. Megállapítottuk, hogy ezek a színképek éppúgy, mint a mágneses adatok, megegyeznek a Gill és munkatársai által szintetikus úton előállított analóg összetételű komplexekével. A kétféle módszerrel tehát azonos terméket nyertünk.

Összefoglalás

$\text{M(Py)}_n\text{X}_z$ vegyes komplexek (ahol $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ; $\text{Py} =$ piridin, α -, β - vagy γ -pikolin; $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OCN^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} és $n = 2, 3, 4, 6$; $z = 1, 2$) derivatográfiai vizsgálata alapján meghatároztuk a

fém—piridin-N kötés stabilitását befolyásoló tényezőket.

Mágnesszuszeptibilitás-mérések alapján valószínűsítettük a termikus bomlás közbenső termékeiben a kobalt(II) központi atom koordinációs szférájának sztereokémiáját.

Thermal analysis of metal complexes, III. Investigation of the thermal decomposition of pyridine halide (pseudohalide) mixed complexes and of their decomposition products. Gy. Liptay, K. Burger, É. Mocsári-Fülöp and I. Porubszky

On the basis of the thermal investigation of $\text{M(Py)}_n\text{X}_z$ mixed complexes (where $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ; $\text{Py} =$ pyridine; or α -, β - or γ -picoline; $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OCN^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and $n = 2, 3, 4, 6$; $z = 1, 2$), the factors influencing the stability of the metal—pyridine-N bond have been determined.

On the basis of the measured magnetic susceptibilities the symmetry of the coordination sphere of the central atom has been established in the intermediate products formed by the thermal decomposition of cobalt(II) complexes.

Budapesti Műszaki Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1970. II. 13.

Fémkomplexek termikus vizsgálata, IV.*

A vas—piridin vegyes komplexek és termikus bomlástermékeik Mössbauer-vizsgálata

BURGER KÁLMÁN, LIPTAY GYÖRGY**, KORECZ LÁSZLÓ***, KIRÁLY ISTVÁN*** és PAPP-MOLNÁR ETELKA

Fémkomplexek termikus bomlásának és e bomlás termékeinek vizsgálatára számos szerkezetvizsgáló módszert alkalmaznak¹. A Mössbauer-féle izomereltolódás- és kvadrupólusfalhasadás-értékek információt szolgáltatnak az elektronsűrűségre és az elektromos térgradiensre a vas atommag helyén. Miután a fémkomplexek termikus bomlása a vas elektronszerkezetének megváltozását eredményezi, a Mössbauer-effektus alkalmazásnak látszik vaskomplexek termikus bomlástermékeinek vizsgálatára.

A vas(II) piridinnel és halogenid-, illetve pseudohalogenidionokkal képezett vegyes komplexek Mössbauer-vizsgálatával többen is foglal-

koztak²⁻⁶. A $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$ Mössbauer-paramétereit pl. hárman is egymástól függetlenül meghatározták^{2, 4, 6}, adataik azonban ellentmondóak, ugyancsak különbözőek a $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ Erickson³, illetve Goldanszkij⁵ által meghatározott Mössbauer-adatai is (1. táblázat).

A $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ kétféle, egy sárga és egy ibolyaszínű „módosulatban” állítható elő. A kétféle komplex formát Spacu és munkatársai⁷ cisztransz izomereknek tartották. Erickson³ és Ablov⁵ Mössbauer-vizsgálatai (a komplex kétféle formájá-

² J. F. Duncan, R. M. Golding and K. F. Mok: J. Inorg. Nucl. Chem., 28. 1114. 1966.

³ N. E. Erickson and N. Sutin: Inorg. Chem., 5. 1834. 1966.

⁴ T. Tominaga, T. Marimoto, M. Takeda and N. Saito: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2. 1966.

⁵ A. Y. Ablov, V. I. Goldanszkij, E. N. Makarov i R. A. Sztukan: Dokl. Akad. Nauk, 173. (3) 595. 1967.

⁶ A. Martin, G. Szabó, I. Dézsi, A. I. Kiss: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 52. 215. 1967.

⁷ P. Spacu, M. Feodorescu, C. Lepadata: Rev. Roum. Chim., 9. 39. 1964.

* III. közlemény: ¹⁷.

** Budapesti Műszaki Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszéke.

*** Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Atomfizikai Tanszéke.

¹ W. W. Wendlandt and J. P. Smith: The thermal properties of transition-metal ammine complexes. Elsevier, Amsterdam, 1967.

1. táblázat

A $\text{Fe(Py)}_4\text{X}_2$ az irodalomban közölt Mössbauer-paraméterei

Komplex	Szerzők	Izomer eltolódás,* mm/s	Kvadrupólusfelhasználás, mm/s
$\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$	Martin és munkatársai ⁶	1,23	3,50
	Tominaga és munkatársai ⁴	1,11	3,01
	Duncan és munkatársai ²	1,13	3,14
$\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$	Ablov és munkatársai ⁵	1,15	1,97
	Erickson és munkatársai ³	1,16	1,53

* Az izomereltolódás-értékek rozsdamentes acélba diffundáltatott kobalt-57 forrásra vonatkoznak.

nak azonos Mössbauer-színképe) a Spacu-féle megfontolás ellen szól.

Az átmenetifémek piridin vegyes komplexeinek termikus vizsgálatával is többen foglalkoztak⁸⁻¹³, de a vas—piridin vegyes komplexek közül csak a klorid bomlását vizsgálták^{4, 14}. Tominaga a klorid esetében a termikus bomlástermékek Mössbauer-vizsgálatát is elvégezte⁴. A tetrapiridinát kiindulási anyagra általa közölt Mössbauer-adatok azonban ellentétesek más szerzők adataival. Ezért kritikai vizsgálatuk indokolt.

A rodanid vegyes komplex kétféle formájával kapcsolatos ellentmondás, továbbá az a tény, hogy a többi vas—piridin vegyes komplex termikus bomlását nem vizsgálták, indokolja e vizsgálatok szükségességét. A Mössbauer-módszer viszont az intermedier bomlástermékek szerkezeti és szimmetriameghatározását teszi lehetővé.

Kísérleti rész

A vizsgált vaskomplexeiket az irodalomban közölt módszerekkel állítottuk elő^{3, 15}. Külön megjegyzendő, hogy teljesen anaerób körülmények között dolgozva mindig a $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ sárga formája keletkezett. Az ibolya módosulat képződéséhez legalább nyomnyi oxigénre volt szükség.

A termikus vizsgálatokat Paulik—Paulik—Erdey-féle Orion-GYEM 676 típusszámú derivatográf¹⁶ végeztük az alábbi körülmények között: bemérés 200 mg körül, felfűtési sebesség 3 C°/perc, oxigénmentes argonatmoszféra.

⁸ Erdey L. és Liptay G.: Periodica Polytechnica Chem., 7. 223. 1963.

⁹ C. Duval: Inorganic thermogravimetric analysis. Elsevier Publ. Co., 1953. 227. o.

¹⁰ A. K. Majumdar, A. K. Mukherjee and A. K. Mukherjee: J. Inorg. Nucl. Chem., 26. 2177. 1964.

¹¹ I. G. Murgulescu, E. Segal et D. Fatu: Rev. Roumaine de Chimie, 11. 291. 1966.

¹² P. B. Bowman and L. B. Rogers: J. Inorg. Nucl. Chem., 28. 2215. 1966.

¹³ G. Liptay, K. Burger, E. Papp-Molnár, F. Ruff and Sz. Szebeni: J. Inorg. Nucl. Chem., 31. 2359. 1969.

¹⁴ G. Beach, C. T. Mortimer and E. G. Tyler: J. Chem. Soc. (A), 1967. 1111.

¹⁵ Gmelins Handbuch der anorg. Chem. Eisen, Teil B. 59. Verlag Chemie, Berlin, 1932.

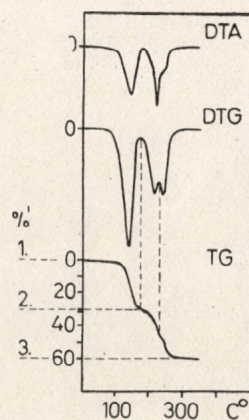
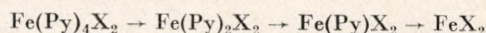
¹⁶ F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey: Z. anal. Chem., 160. 241. 1958.

A termikus bomlást levegőn vizsgálva oxidáció léphet fel, ezért kellett vizsgálatainkat oxigénmentes argonatmoszférában végeznünk. Így az eredeti termék „tiszta termikus” és oxidációval nem kombinált bomlását észleltük.

A Mössbauer-vizsgálatokat az ELTE Atomfizikai Tan-székén épített — állandó gyorsulási modulációt alkalmazó — készülékkel végeztük. Forrásként rozsdamentes acélmezbe diffundáltatott kobalt-57 szolgált. A sebességskala hitelesítése a szobahőmérsékletű fém vas Mössbauer-spektrumával történt. Ennek középpontjához viszonyítottuk az izomer eltolódásokat. A komplexek spektrumait folyékony levegő hőmérsékletén mértük meg.

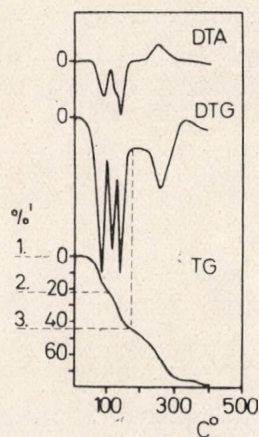
A termikus vizsgálat eredményei

1. Az $\text{Fe(Py)}_4\text{X}_2$ vegyes komplexek derivatográfiai vizsgálata kétféle termikus bomlásmechanizmust mutat. A rodanid vegyes komplex (1. ábra) és a jodid vegyes komplex (2. ábra) termikus bomlását a



1. ábra

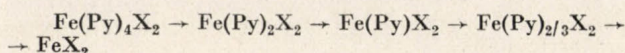
A $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ vegyes komplex derivatogramja. (A sárga és ibolya „módosulat” derivatogramja megegyezik.) 1. $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$, 2. $\text{Fe(Py)}_2(\text{SCN})_2$, 3. Fe(SCN)_2

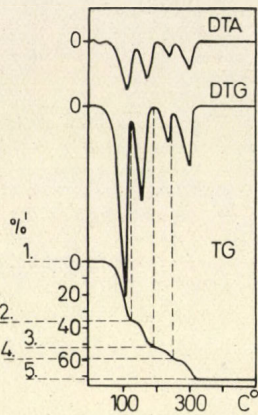


2. ábra

A $\text{Fe(Py)}_4\text{I}_2$ derivatogramja. 1. $\text{Fe(Py)}_4\text{I}_2$, 2. $\text{Fe(Py)}_2\text{I}_2$, 3. FeI_2

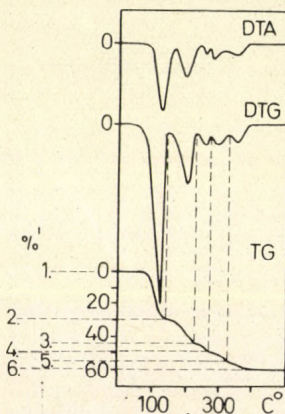
séma írja le. A klorid és bromid vegyes komplex esetében (3. és 4. ábra) a bomlás





3. ábra

A $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$ derivatogramja. 1. $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$, 2. $\text{Fe(Py)}_2\text{Cl}_2$,
3. Fe(Py)Cl_2 , 3. $\text{Fe(Py)}_{2/3}\text{Cl}_2$, 5. FeCl_2



4. ábra

A $\text{Fe(Py)}_4\text{Br}_2$ derivatogramja. 1. $\text{Fe(Py)}_4\text{Br}_2$, 2. $\text{Fe(Py)}_2\text{Br}_2$,
3. Fe(Py)Br_2 , 4. $\text{Fe(Py)}_{2/3}\text{Br}_2$, 5. $\text{Fe(Py)}_{1/3}\text{Br}_2$, 6. FeBr_2

egyenletsor szerint megy végbe. Ezen utóbbi bomlássor megegyezik az egyéb átmenetifém-piridin-klorid, ill. -bromid vegyes komplexek vizsgálata során nyert eredményekkel¹⁷.

2. A rodanid vegyes komplex két (sárga és ibolya) formájának a derivatogramja megegyezik, ami a két komplex teljesen megegyező termikus bomlását mutatja.

A termikus bomlás közbenső termékeit, így a $\text{Fe(Py)}_2(\text{SCN})_2$ komplexet [mindkét $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ formából], a $\text{Fe(Py)}_2\text{Cl}_2$, Fe(Py)Cl_2 és $\text{Fe(Py)}_2\text{Br}_2$ vegyes komplexeket termikus úton előállítottuk és meghatároztuk azok Mössbauer-paramétereit.

A Mössbauer-vizsgálatok eredményei

1. A kétféle (sárga és ibolyaszínű) $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ vegyes komplex Mössbauer-paramétereit a kísérleti hiba határain belül megegyeztek. Ennyiben Erickson³ vizsgálataival azonos eredményre jutottunk. Kvadrupólusfelhasadás-értékeink azonban Erickson adatainál jelentősen nagyobbaknak adódtak, megegyeznek azonban Ablov és munkatársai⁵ újabb

¹⁷ Liptay Gy., Burger K., Mocsári-Fülöp É. és Porubszky I.: Magyar. Kém. Folyóirat, 77, 84. 1971.

adataival. Az izomereltolódás-értékek (azokat azonos forrásra átszámítva) mindhárom vizsgálat során a kísérleti hibahatáron belül azonosnak adódtak.

A $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ vegyes komplexek kétféle formájának termikus bontásával előállított $\text{Fe(Py)}_2(\text{SCN})_2$ -komplexek Mössbauer-színképei is a kísérleti hiba határain belül megegyeztek (2. táblázat).

2. táblázat

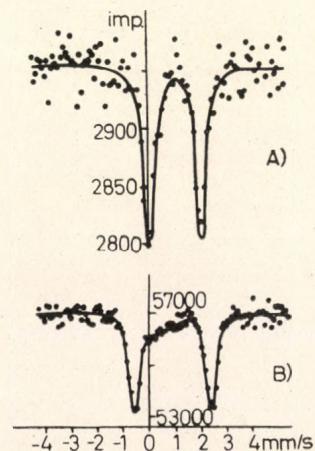
A $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ és termikus bontásával előállított $\text{Fe(Py)}_2(\text{SCN})_2$ Mössbauer-paramétereit

Komplex	Módosulat	Izomer eltolódás, mm/s	Kvadrupólusfelhasadás, mm/s
$\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ $\text{Fe(Py)}_2(\text{SCN})_2^*$	sárga	$1,11 \pm 0,03$ $1,22 \pm 0,03$	$1,98 \pm 0,03$ $2,86 \pm 0,03$
	ibolya	$1,08 \pm 0,03$ $1,20 \pm 0,03$	$2,02 \pm 0,03$ $2,90 \pm 0,03$

A *-gal jelölt vegyes komplexeket a táblázatban felettük elhelyezkedő komplex termikus bontásával állítottuk elő.

Termikus és Mössbauer-vizsgálataink tehát Erickson³ megfontolását látszanak igazolni, amely szerint — Spacu⁷ megállapításával ellentétben — mind a sárga, mind az ibolyaszínű $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ azonos (feltehetően transz) módosulatú. A színkülönbséget az ibolyaszínű termék kismennyiségű vas(III)-tartalma okozhatja³. A kismennyiségű (1%-nál kisebb) vas(III)-tartalom a Mössbauer-színképen, e módszer korlátozott érzékenysége miatt, nem jelentkezik.

2. Mindkét fajta rodanid vegyes komplexből előállított $\text{Fe(II)(Py)}_2(\text{SCN})_2$ kvadrupólusfelhasadása jelentősen nagyobb volt, mint a kiindulásul szolgáló $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ -komplexeké (5. ábra). A

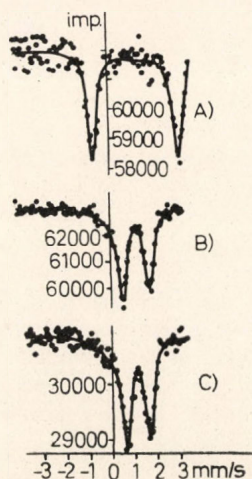


5. ábra

A $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ (A) és az abból termikus úton előállított $\text{Fe(Py)}_2(\text{SCN})_2$ (B) vegyes komplexek Mössbauer-színképei (folyékony levegő hőmérsékletén)

piridinligandumok számának csökkenésével a koordinációs szférában az elektromos térgradiens a vas atommag helyén megnő, ami a vas elektronhéja szimmetriájának csökkenésével magyarázható.

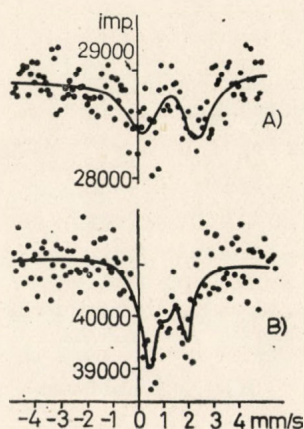
3. A klorid vegyes komplexek esetében a $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$ kiindulási anyag és az abból termikus bontással előállított $\text{Fe(Py)}_2\text{Cl}_2$ és Fe(Py)Cl_2 Mössbauer-vizsgálatát végeztük el (6. ábra). A bromid



6. ábra

A $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$ (A) és termikus bontása útján előállított $\text{Fe(Py)}_2\text{Cl}_2$ (B) és Fe(Py)Cl_2 (C) vegyes komplexek Mössbauer-színképei (folyékony levegő hőmérsékletén)

vegyes komplexek közül csak a $\text{Fe(Py)}_4\text{Br}_2$ kiindulási anyag és a $\text{Fe(Py)}_2\text{Br}_2$ termikus bomlástermék Mössbauer-színképének felvételére került sor (7. ábra).



7. ábra

A $\text{Fe(Py)}_4\text{Br}_2$ (A) és termikus bontása útján előállított $\text{Fe(Py)}_2\text{Br}_2$ (B) vegyes komplexek Mössbauer-színképei (folyékony levegő hőmérsékletén)

A klorid és bromid vegyes komplexek Mössbauer-vizsgálata azt mutatja, hogy — ellentétben a rodanidkomplexeknél tapasztaltakkal — a kevesebb piridint tartalmazó komplexek színképében jelentkezett a kisebb kvadrupólusfelhasadás (3. táblázat). A halogenid vegyes komplexek esetében tehát a piridinligandumok eltávolításával a vas atommagja helyén az elektromos térgradiens csökken, ami a vas elektronhéja szimmetriájának növekedésére utal.

A termikus bontás során tehát, amikor az analóg összetételű rodanid- és halogenid-tetrapiridinát-komplexekből ugyancsak analóg össze-

tételű dipiridinátkomplexeket állítottunk elő, a vas központi atom elektronhéjának szimmetriája ellenkező irányú változást szenved. A rodanidkomplexekben e termikus reakció a szimmetria csökkenésével a klorid- és bromidkomplexekben a szimmetria növekedésével jár.*

3. táblázat

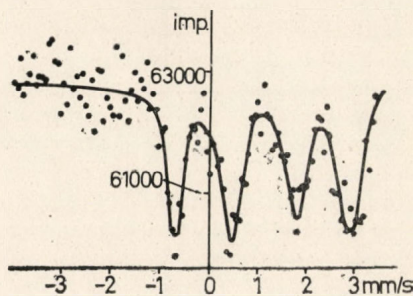
A $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$ és $\text{Fe(Py)}_4\text{Br}_2$ és termikus bomlástermékek Mössbauer-paraméterei

Komplex	Izomer eltolódás, mm/s	Kvadrupólusfelhasadás, mm/s
$\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$	$1,12 \pm 0,05$	$3,60 \pm 0,10$
$\text{Fe(Py)}_2\text{Cl}_2^*$	$1,03 \pm 0,05$	$1,26 \pm 0,05$
Fe(Py)Cl_2^*	$1,17 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,05$
$\text{Fe(Py)}_4\text{Br}_2$	$1,24 \pm 0,08$	$2,20 \pm 0,08$
$\text{Fe(Py)}_2\text{Br}_2^*$	$1,10 \pm 0,08$	$1,35 \pm 0,08$

A * -gal jelölt vegyes komplexeket a táblázatban felettük elhelyezkedő komplex termikus bontásával állítottuk elő.

A látszólag anomális jelenség egyértelmű értelmezésére még további vizsgálatok (röntgenvizsgálat és mágnesesszuszeptibilitás-mérések) szükségesek. Azok eredményeiről más helyen számolunk be¹⁹.

4. A $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe(Py)}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Py}$ termikus átalakulás vizsgálatára olyan reakcióterméket is előállítottunk, amelyben a Fe:Py arány 1:3 volt. Mint a 8. ábrából kitűnik, e termék Mössbauer-



8. ábra

A vasat és piridint 1:3 mólarányban tartalmazó termék Mössbauer-színképe (folyékony levegő hőmérsékletén)

színképén mind a $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$ mind $\text{Fe(Py)}_2\text{Cl}_2$ jellemző Mössbauer-vonalai megjelentek. E vonalak intenzitásvizsgálata alapján megállapítható, hogy a vizsgált anyag a kétféle komplex kb. 1:1 arányú elegye, ami összhangban van azzal a derivatográfiai úton nyert megállapítással, hogy

* E kézirat közlésre elfogadása után, 1970. áprilisában jelent meg Tominaga és munkatársai¹⁸ dolgozata, mely e rendszerek analóg vizsgálata során a leírtakkal megegyező eredményekről számol be.

¹⁸ T. Tominaga, M. Takeda, T. Morimoto and N. Saito: Bull. Chem. Soc. Japan, 43. 1093. 1970.

¹⁹ K. Burger: Proc. 3. Symp. Coord. Chem. Vol. II. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.

a tetrapiridinátkomplex az első két piridinligandumot egy lépésben adja le.

5. A $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$ -komplex általunk meghatározott Mössbauer-paraméterei jó egyezést mutatnak Martin és munkatársai⁶ adataival, az általunk mért kvardupólusfelhasadás-értékek azonban nagyobbak, mint *Tominaga*⁴ megfelelő adatai.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk a $\text{Fe(Py)}_4\text{X}_2$ vegyes komplexek (ahol $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- és SCN^-) termikus bomlását. Előállítottuk a termikus bomlás termékeit és felvettük Mössbauer-színképüket. A Mössbauer-paraméterekből következtettünk a termékek koordinációs szférájának szimmetriájára.

A rodanid vegyes komplex termikus bomlása a vas központi atom elektronhéja szimmetriájának csökkenését eredményezi, míg a klorid és bromid vegyes komplex termikus bomlása a vas elektronhéja szimmetriájának növekedésével jár.

Thermal analysis of metal complexes, IV. A Mössbauer study of iron-pyridine mixed complexes and their thermal decomposition products
K. Burger, Gy. Liptay, L. Korecz, I. Király and E. Papp-Molnár

The thermal decomposition of $\text{Fe(Py)}_4\text{X}_2$ mixed complexes (where $\text{Py} = \text{pyridine}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- or SCN^-) was investigated by derivatographic analysis. The intermediate products of the thermal decompositions were prepared and investigated by the Mössbauer method. The Mössbauer parameters give information on the symmetry of the coordination sphere of the iron central atom in the mixed complexes.

The thermal decomposition of the thiocyanate complex results in a decrease of the symmetry of the electronic shell of the iron(II) atom, whereas the symmetry of the chloride and bromide mixed complexes increases in the analogous thermal process.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervet- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1970. II. 3.

Nagy tisztaságú bizmut ezüstitartalmának meghatározása stripping voltametriás módszerrel*

TOMCSÁNYI LÁSZLÓ

Kis mennyiségű ezüst meghatározását bizmutban eddig emissziós színképelemzéssel¹ és aktivációs analízissel^{2, 3} oldották meg. Ezeknél a módszereknél kisebb készülékigényű, érzékenységre és pontosságra azonos teljesítőképességű stripping voltametriás módszert ajánlunk.

Mikromennyiségű ezüst meghatározására több kutató dolgozott ki nagy érzékenységű voltametriás módszert. Elsőként Lord⁴ és munkatársai írtak le egy mikrocoulometriás módszert platina munkaelektrod alkalmazásával. A szén alapanyagú voltametriás munkaelektrodok elterjedése után, mely lehetővé tette pozitívabb normál-redoxipotenciálú rendszerek vizsgálatát, többen foglalkoztak a nemesfémek voltametriájával. Így egyidejűleg Perone⁵, Jacobs⁶ és Farsang⁷ tanulmányozták az ezüst voltametriás viselkedését és dolgoztak ki érzékeny stripping voltametriás meghatározási módot. Perone grafit,

Jacobs és Farsang szénpasztaelektrodot használtak munkaelektrodként. A módszer alkalmazását a tiszta alumínium ezüstitartalmának mérésére Intézetünkben végeztük el, grafit munkaelektrod felhasználásával⁸.

A stripping voltametriás ezüstmeghatározás — paramétereinek megfelelő megválasztása esetén — alkalmas lehet a nagy tisztaságú bizmut ezüstitartalmának vizsgálatára is.

Kísérleti módszer

Vizsgálataink során kétféle felvételi technikát alkalmaztunk. Mind a ciklikus voltametriás, mind a stripping görbék felvételénél munkaelektrodként paraffinnal impregnált grafitelektrodot használtunk, melynek készítését előző cikkünkben⁸ leírtuk. Az elektrod geometriai felülete $0,78 \text{ cm}^2$ volt. Összehasonlító elektrodként telített kalomelektrod szerepelt. A háromelektrodos ellenálláskompenzáló rendszerrel történt vizsgálatoknál ellenelektrodként platina síkelektrodot merítettünk a vizsgálandó oldatba. A cella egy 25 ml-es kvarc főzőpohár volt, melyet Radiometer E 69 típusú elektrodállványba helyeztünk. A stripping görbék felvételénél a keverést az állványhoz tartozó konstans fordulatszámú keverőmotorral biztosítottuk.

A voltamogramok felvétele RADELKIS OH-102 típusú és Radiometer PO-4g típusú polarográfokkal történt.

A kísérletek során kétszer desztillált vizet és p. a. minőségű Merck-vegyszereket használtunk további tisztítás nélkül. Az oldatok oldott oxigéntartalmának eltávolítását szükség esetén nitrogéngáz átbuborékolással végeztük.

* J. Lovasi and L. Tomcsányi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 54. 21. 1967.

* Előadásként részben elhangzott 1968-ban az Alkalmazott Fizikai Kémiai Napokon.

¹ G. I. Abakumov i E. E. Konovalov: Zadvoszkaja Lab., 29. 1506. 1963.

² Minoru Orado: Tokyo Kogyo Shikensko Hokoku, 58. 54. 1963.; l. még Chem. Abstr., 61. 7695. 1964.

³ D. Monnier: Arch. Sci., 18. 273. 1965.; l. még Chem. Abstr., 64. 4253. 1966.

⁴ S. S. Lord, R. C. O'Neill and L. B. Rogers: Anal. Chem., 24. 209. 1952.

⁵ S. P. Perone: Anal. Chem., 35. 2091. 1963.

⁶ E. S. Jacobs: Anal. Chem., 35. 2112. 1963.

⁷ Gy. Farsang: Acta Chim. Acad. Sci., Hung., 45. 257. 1965.