

Elektrometrische Untersuchungen über die Ag₂S-Bildungsgeschwindigkeit in ammoniakalischen Lösungen von Ag⁺-Ionen mittels Thioacetamid, 5. Mitt.

Von

Maria Pryszczewska

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule
Szczecin, Polen

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. August 1973)

*Electrometric Investigations on the Formation Rate of Ag₂S
by Thioacetamide (TAA) in Ammoniacal Solution of Ag⁺-Ions*

On basis of polarographic method of continuous registration at constant potential, the quantitative investigation of the rate of Ag₂S formation by thioacetamide (TAA) was performed and, the following equation for the reaction rate between Ag⁺-ions and TAA in ammoniacal solutions has been derived:

$$-\frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = k \cdot \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CSNH}_2]^{1/4}}{[\text{H}^+]^{1/10}} \cdot \frac{f_{\text{Ag}}}{f_{\text{H}}^{1/10}} \quad (1)$$

The value, at 25.0°, of the rate constant k is $(6.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-2} \text{ mole}^{-3/20} \cdot \text{litre}^{3/20} \cdot \text{sec}^{-1}$. The validity of equation (1) has been proved over the pH range 8.3–10.8 and the ammonia concentration of $5.6 \cdot 10^{-2}$ –1.0 mole per litre, by only a small excess of TAA and moderate reaction rates.

In Fortführung unserer Studien^{1–14} über Thioacetamid (TAA) untersuchten wir die Kinetik der Reaktion von TAA mit Ag⁺.

Die kinetischen Untersuchungen der TAA-Reaktionen, die seit 1956 von verschiedenen Autoren durchgeführt werden, berücksichtigten^{15–19} — in erster Linie — die Hydrolyse von TAA unter verschiedenen Bedingungen.

Die Kinetik der Reaktionen von TAA mit Kationen verschiedener Metalle wurde in saurer Lösung untersucht bei Kupfer(I)¹⁴, Blei¹⁹, Arsen²⁰, Cadmium²¹, Nickel²², Zink²³, Silber²⁴ und Quecksilber²⁵, in ammoniakalischer Lösung bei Cadmium⁴, Thallium⁵, Blei⁶, Kupfer(I)¹³, Zink²⁶ und Nickel²⁷.

Bis nun wurde der Mechanismus keiner direkten M^{n+} — TAA -Reaktion angegeben, folglich ist auch die Begründung der experimentell abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen aktuell nicht durchführbar.

Bei einigen mit TAA reagierenden Metallen liegen bis jetzt keine Untersuchungen über die Kinetik der Reaktionen mit TAA vor.

Die bisher ebenfalls nicht untersuchte Ag^+ — TAA -Reaktion in ammoniakalischen Lösungen bildet ein interessantes Untersuchungsobjekt, da ihr Verlauf charakteristisch von dem anderer M^{n+} — TAA -Reaktionen abweicht.

Experimenteller Teil

Meßanordnung

Polarograph „Radiometer“ PO 3 m (Dänemark), tropfende Quecksilberelektrode als Kathode und gesätt. Kalomelektrode als Anode, pH-Meter „Ridan“ (Polen), Spektrophotometer „Unicam SP 500“ (England), Thermostat nach *Wobser* (DDR).

Reagentien und Lösungen

Die $AgNO_3$ -Standardlösung wurde aus „spektral reinem“ Silber hergestellt [vgl. die $Cu(NO_3)_2$ -Standardlösung in ⁹]. Thioacetamidlösung wurde aus mehrmals umkristalliertem Handelspräparat („purum“) hergestellt und amperometrisch⁷ bestimmt. Ammoniumnitrat sowie Urotropin wurden als Bestandteile der ammoniakal. Puffer angewandt. Natriumnitrat diente zugleich als Ionenstärkestabilisator und Grundelektrolyt. Ammoniaklösungen (p. a.) wurden verdünnt und ihre Konzentration durch Titration bestimmt.

Außer $AgNO_3$ waren Bestandteile der polarographisch untersuchten Lösungen: NH_3 , NH_4NO_3 , Urotropin, $NaNO_3$ und Na_2SO_3 (letzteres zur Bindung von Sauerstoffspuren).

Meßvorgang

Bei konstanter Temperatur (25,0°) wurden die Untersuchungen polarographisch unter Anwendung der kontinuierlichen Registration bei konstantem Potential des Diffusionsgrenzstroms — 0,4 V (gegen *GKE*) durchgeführt; bei diesem Potential ist die Stromstärke der Konzentration der Ag^+ -Ionen proportional.

Nach etwa 10minütiger Entlüftung mit sauerstoff-freiem Stickstoff von konstanter, stabilisierter und ziemlich geringer Geschwindigkeit wurde im N_2 -Strom vor der Einführung von TAA die — zu der Ag^+ -Ionen Anfangskonzentration proportionale — Stromstärke (h) registriert.

Beginnend mit der Einführung eines kleinen Überschusses TAA wurde der Grenzstrom im Laufe der Ag^+ — TAA -Reaktion bei demselben konstanten Potential (— 0,4 V) kontinuierlich und automatisch registriert.

Die Polarogramme des Diffusionsgrenzstroms (I_d) als Funktion der Zeit (t) (spezifische I_d — t)-Kurven bildeten zu einem ziemlich großen Teil eine gerade Linie (Abb. 1). Die Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms (und zugleich der Ag^+ -Ionen-Konzentration) von der Zeit ist also in einem bestimmten Zeitintervall linear.

Ergebnisse und Diskussion

Die H⁺-Ionen-Konzentration der gepufferten ammoniakal. Lösungen wurde rechnerisch bestimmt und mit der aus der pH-Messung folgenden verglichen. Der Wert der Aktivitätskoeffizienten f_{H^+} und f_{Ag^+} wurde nach *Kolthoff*²⁸ berechnet.

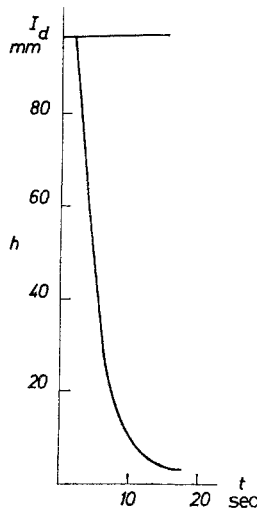


Abb. 1. Diffusionsgrenzstrom der Reduktion der Ag⁺-Ionen (I_d) als Funktion der Zeit (t)

Temp. = 25° ± 0,1°	(AgNO ₃) = 2,78 · 10 ⁻⁴ Mol/l
Pot. = - 0,4 V	(CH ₃ CSNH ₂) = 4,17 · 10 ⁻⁴ Mol/l
μ = 1,0	(NH ₃ H ₂ O) = 7,50 · 10 ⁻¹ Mol/l
pH = 9,25	(C ₆ H ₁₂ N ₄) = 4,2 · 10 ⁻² Mol/l
	(Na ₂ SO ₃) = 2,22 · 10 ⁻² Mol/l

Die Geschwindigkeit der TAA—Ag⁺-Reaktion unter den gewählten Bedingungen wurde aus dem geradlinigen Teil der entsprechenden I_d — t -Kurve bestimmt.

Der *Einfluß der Ag⁺-Ionenaktivität* auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch eine Versuchsserie bestimmt, bei der die Anfangskonzentration der Ag⁺-Ionen als einzige variiert wurde. Die Ionenstärke der Lösungen jeder untersuchten Serie war konstant und gleich 1,0. Dabei ergab sich, daß steigende Ag⁺-Ionen-Aktivität fast keine Änderung der Werte des Ausdrucks $-d c_{Ag}/dt : c_{Ag} \cdot f_{Ag} = k'$, bedingt; k' bleibt in der Serie praktisch konstant und kann auch unmittelbar aus der entsprechenden I_d — t -Kurve bestimmt werden.

Schreibt man diese Gleichung um in die Form:

$$-d c_{Ag}/dt = k' \cdot c_{Ag} \cdot f_{Ag} \quad (2)$$

so ist die Geschwindigkeit der Ag^+ —*TAA*-Reaktion proportional der Anfangskonzentration der Ag^+ -Ionen u. zw., ähnlich wie in früher untersuchten Fällen^{4-6, 13}, bei nicht allzu großen Werten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle 1. *Reaktionsgeschwindigkeit der Ag_2S -Bildung als Funktion der *TAA*-Konzentration*

Temp. = 25,0° ± 0,1°	[$AgNO_3$]	= 4,44 · 10 ⁻⁴ Mol/l
Pot. = - 0,4 V	[NH_3]	= 5,55 · 10 ⁻² Mol/l
μ = 1,0	[NH_4NO_3]	= 5,55 · 10 ⁻² Mol/l
f_{H^+} = 0,96	[$C_6H_{12}N_4$]	= 4,20 · 10 ⁻² Mol/l
f_{Ag^+} = 0,56	[Na_2SO_3]	= 1,11 · 10 ⁻² Mol/l
pH = 9,25		

	k'	k''	k	
Nr.	c_{TAA}	$-\frac{d c_{Ag}}{dt} : c_{Ag} \cdot f_{Ag}$	$k' \cdot c_{TAA}^{-0,25}$	$-\frac{d c_{Ag}}{dt} \cdot \frac{c_H^{0,1}}{c_{TAA}^{0,25} \cdot c_{Ag}} \cdot \frac{f_H^{0,1}}{f_{Ag}}$
	Mo · l ⁻¹	sek ⁻¹	Mo ^{-0,15} · l ^{0,15} · sek ⁻¹	
1	4,17 · 10 ⁻⁴	8,3 · 10 ⁻²	5,81 · 10 ⁻¹	6,9 · 10 ⁻²
2	5,56 · 10 ⁻⁴	8,9 · 10 ⁻²	5,80 · 10 ⁻¹	6,8 · 10 ⁻²
3	6,94 · 10 ⁻⁴	9,4 · 10 ⁻²	5,80 · 10 ⁻¹	6,9 · 10 ⁻²
4	8,33 · 10 ⁻⁴	9,9 · 10 ⁻²	5,83 · 10 ⁻¹	6,9 · 10 ⁻²
5	9,72 · 10 ⁻⁴	10,3 · 10 ⁻²	5,83 · 10 ⁻¹	6,9 · 10 ⁻²

*Der Einfluß der *TAA*-Konzentration auf die Geschwindigkeit der *TAA*— Ag^+ -Reaktion.*

Aus den in Tab. 1 zusammengestellten Zahlen ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur vierten Wurzel der *TAA*-Konzentration ist. Die k' -Werte steigen nämlich mit steigender Konzentration von *TAA* so, daß der Quotient: $k' : [TAA]^{0,25} = k''$ dabei konstant bleibt. Daraus folgt $k' = k'' \cdot [TAA]^{0,25}$, d. i. die eben angegebene Abhängigkeit (Tab. 1).

Aus der Literatur²⁴⁻²⁵ folgt, daß in saurem pH-Bereich die Geschwindigkeit der M^{n+} —*TAA*-Reaktion unter gewissen Bedingungen auch als eine absteigende Funktion der *TAA*-Konzentration auftreten kann.

Moore²⁴ hat z. B. festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Ag^+ —*TAA*-Reaktion bei saurem pH umgekehrt proportional der dritten Potenz der *TAA*-Konzentration ist. Taylor, Smith und Swift²⁵ haben gefunden, daß

auch die Geschwindigkeit der Hg²⁺—TAA-Reaktion in saurem Milieu mit steigender TAA-Konzentration gemäß der — von ihnen abgeleiteten — Gleichung²⁵

$$-d[\text{Hg}^{\text{II}}]/dt = k \cdot [\text{Hg}^{\text{II}}]/[\text{TAA}]^{0,75} \cdot a_{\text{H}}^{0,9}$$

sinkt.

Die Autoren der beiden Mitteilungen^{24–25} erklären diese Tatsache als Folge der Bildung entsprechender TAA-Komplexe von der Form: $[\text{Ag}(\text{TAA})_n]^+$ bzw. $[\text{Hg}(\text{TAA})_n]^{2+}$ in saurer Lösung bei ziemlich großem TAA-Überschuß.

Dagegen haben wir in ammoniakalischen Lösungen unter den Bedingungen unserer Untersuchungen (nur geringer Überschuß von TAA) weder bei Ag⁺-Ionen noch bei Cu⁺-Ionen Symptome komplexbildender Wirkung von TAA im Laufe dieser wie auch der früheren Arbeiten^{7–9, 11, 13} beobachtet.

Der *Einfluß der H⁺-Ionen-Aktivität* auf die Geschwindigkeit der Ag⁺—TAA-Reaktion. Im pH-Intervall von etwa 8,0—11,0 erwies sich die Geschwindigkeit, ähnlich wie in allen bis nun untersuchten Fällen der Mⁿ⁺—TAA-Reaktion^{4–6, 13–14, 19–27}, als eine absteigende Funktion der H⁺-Ionen-Aktivität. Aus den entsprechenden I_a—t-Kurven konnte die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der H⁺-Ionen-Aktivität abgeleitet werden. Es ergab sich aus fast allen experimentellen Werten in der Proportion:

$$(a_1 : a_2)^n = (c_1 : c_2)^n = k_2' : k_1'$$

(wobei a₁, a₂ zwei verschiedene H⁺-Ionen-Aktivitäten, c₁, c₂, k₁', k₂' die entsprechenden H⁺-Ionen-Konzentrationen und k'-Werte darstellen), für den Exponent n der Wert 0,1.

Aus der obigen Proportion folgt:

$$c_n^{0,1} \cdot k' = \text{constans} = k''.$$

Der k'-Wert sowie der Geschwindigkeitswert der Ag⁺—TAA-Reaktion ist also umgekehrt proportional der zehnten Wurzel der H⁺-Ionen-Aktivität. Die Tab. 2 illustriert diese Ergebnisse.

Der *Einfluß der Ammoniakkonzentration* wurde auf Grund entsprechender I_a—t-Kurven in Serien von Lösungen mit konstantem pH-Wert und konstanter Konzentration aller übrigen Bestandteile (mit Ausnahme von Ammoniak und Ammoniumnitrat) untersucht. Dabei wurden Ammoniakkonzentrationen in dem ziemlich breiten Intervall von 5,6 · 10⁻² — 6,0 Mol/l gewählt; die beste Reproduzierbarkeit erreichen wir bei mäßigen Konzentrationen von Ammoniak.

Merkwürdig sind die Ergebnisse der Untersuchungen (Tab. 3).

Änderung der Konzentration von Ammoniak bedingt keine deutliche Änderung der Werte von k', also auch nicht der Reaktionsgeschwin-

Tabelle 2. *Reaktionsgeschwindigkeit der Ag₂S-Bildung als Funktion der H⁺-Ionen-Aktivität*

Temp. = 25,0° ± 0,1°	[AgNO ₃] = 3,33 · 10 ⁻⁴ Mol/l
Pot. = - 0,4 V	[CH ₃ CSNH ₂] = 2,78 · 10 ⁻⁴ Mol/l
μ = 1,0	[NH ₃] = 8,88 · 10 ⁻¹ Mol/l
f _{H⁺} = 0,96	[C ₆ H ₁₂ N ₄] = 4,20 · 10 ⁻² Mol/l
f _{Ag⁺} = 0,56	[Na ₂ SO ₃] = 1,11 · 10 ⁻² Mol/l
	[NH ₄ NO ₃] = 2,80 · 10 ⁻² Mol/l
	bis 4,44 · 10 ⁻¹ Mol/l

	a_{H^+}	k'	k''	k
Nr.	$c_{H^+} \cdot f_{H^+}$	$-\frac{dc_{Ag}}{dt} : c_{Ag} \cdot f_{Ag}$	$k' \cdot a_{H^+}^{0,1}$	$-\frac{dc_{Ag}}{dt} \cdot \frac{c_{H^+}^{0,1}}{c_{TAA}^{0,25} \cdot c_{Ag}} \cdot \frac{f_{H^+}^{0,1}}{f_{Ag}}$
	Mol · l ⁻¹	sek ⁻¹		Mol ^{-0,15} · l ^{0,15} · sek ⁻¹
1	1,7 · 10 ⁻¹¹	10,5 · 10 ⁻²	8,8 · 10 ⁻³	6,8 · 10 ⁻²
2	3,4 · 10 ⁻¹¹	9,8 · 10 ⁻²	8,8 · 10 ⁻³	6,8 · 10 ⁻²
3	6,8 · 10 ⁻¹¹	9,3 · 10 ⁻²	8,9 · 10 ⁻³	6,9 · 10 ⁻²
4	1,4 · 10 ⁻¹⁰	8,7 · 10 ⁻²	9,0 · 10 ⁻³	6,9 · 10 ⁻²
5	2,7 · 10 ⁻¹⁰	8,3 · 10 ⁻²	9,1 · 10 ⁻³	7,1 · 10 ⁻²

Tabelle 3. *Einfluß der NH₃-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Ag₂S-Bildung*

Temp. = 25,0° ± 0,1°	[AgNO ₃] = 3,33 · 10 ⁻⁴ Mol/l
Pot. = - 0,4 V	[CH ₃ CSNH ₂] = 4,17 · 10 ⁻⁴ Mol/l
μ = 1,0	[C ₆ H ₁₂ N ₄] = 8,40 · 10 ⁻² Mol/l
f _{H⁺} = 0,96	[Na ₂ SO ₃] = 1,11 · 10 ⁻² Mol/l
f _{Ag⁺} = 0,56	[NH ₄ NO ₃] = 5,55 · 10 ⁻² Mol/l
pH = 9,25	bis 6,66 · 10 ⁻¹ Mol/l

		k'	k
Nr.	[NH ₃]	$-\frac{dc_{Ag}}{dt}$	$-\frac{dc_{Ag}}{dt} \cdot \frac{c_{H^+}^{0,1}}{c_{TAA}^{0,25} \cdot c_{Ag}} \cdot \frac{f_{H^+}^{0,1}}{f_{Ag}}$
	Mol · l ⁻¹	Mol · l ⁻¹ · sek ⁻¹	sek ⁻¹
			Mol ^{-0,15} · l ^{0,15} · sek ⁻¹
1	5,55 · 10 ⁻²	1,45 · 10 ⁻⁵	7,8 · 10 ⁻²
2	1,11 · 10 ⁻¹	1,45 · 10 ⁻⁵	7,8 · 10 ⁻²
3	2,22 · 10 ⁻¹	1,47 · 10 ⁻⁵	7,9 · 10 ⁻²
4	4,44 · 10 ⁻¹	1,50 · 10 ⁻⁵	8,1 · 10 ⁻²
5	6,66 · 10 ⁻¹	1,45 · 10 ⁻⁵	7,8 · 10 ⁻²

digkeit; vielmehr ist die Geschwindigkeit der Ag⁺—TAA-Reaktion in ammoniakal. Lösungen im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Fällen der Mⁿ⁺—TAA-Reaktion^{4-6, 13, 26-27} von der Ammoniakkonzentration praktisch unabhängig.

Diese Eigentümlichkeit der Ag⁺—TAA-Reaktion ist nicht ohne Bedeutung für ihre analytische Anwendbarkeit. Auch sie bildet die Basis der Bestimmungsmethode von Silber mittels TAA in der Anwesenheit mancher Begleitmetalle¹¹.

Nach *Peters* und *Swift*¹⁸ bedingt die Anwesenheit von TAA in wäbr. Lösungen von Ammoniak, die Reaktion dieser Substanzen, infolge welcher die Bildung von HS⁻-Ionen stattfindet.

Diese Autoren¹⁸ haben für die Geschwindigkeit dieser Reaktion folgende Gleichung abgeleitet:

$$-d[\text{CH}_3\text{CSNH}_2]/dt = k \cdot [\text{CH}_3\text{CSNH}_2] [\text{NH}_3]^2,$$

wobei für die Konstante (*k*) nachfolgende Werte angegeben wurden:

der <i>k</i> -Wert ¹⁸ bei 90°:	$[5,5 \pm 0,1] \cdot 10^{-2} \text{ Mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,
der <i>k</i> -Wert ¹⁸ bei 60°:	$1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,
der <i>k</i> -Wert ²⁶ bei 40°:	$[5,0 \pm 0,2] \cdot 10^{-3} \text{ Mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,
der <i>k</i> -Wert bei 25°:	$2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,
oder:	$4,3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$.

Beachtenswert ist der — ziemlich kleine — letzte *k*-Wert der TAA—NH₃-Reaktion bei 25°, der durch Extrapolation in der vorliegenden Arbeit bestimmt wurde.

Im Laufe dieser Untersuchung waren keine Symptome dieser TAA—NH₃-Reaktion¹⁸ feststellbar, vermutlich infolge des ziemlich kleinen Wertes der Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion und zugleich des außerordentlich großen Wertes der Konstante der Ag⁺—TAA-Reaktion.

Der Einfluß anderer Faktoren. Natriumsulfit und Urotropin gehörten zu den Bestandteilen fast aller untersuchten Lösungen, wobei Sulfit zur Bindung der Spuren von Sauerstoff angewandt wurde. Die Anwesenheit von Sauerstoff in den untersuchten Lösungen bedingt — wie schon früher^{7, 11} mitgeteilt wurde — eine deutliche Herabsetzung der Geschwindigkeit der Ag⁺—TAA-Reaktion, wie auch andere Abweichungen von dem normalen Verlauf.

Sulfit als Bestandteil der untersuchten Ag⁺-Lösung verursacht — vermutlich infolge der sauerstoffbindenden Wirkung — größere Reproduzierbarkeit, wie auch größere Geschwindigkeit der Ag⁺—TAA-Reaktion bei steigender Konzentration an Sulfit.

Daher darf Sulfit nur in verhältnismäßig geringer Konzentration

angewendet werden, um nicht unzulässig große Geschwindigkeitswerte der Ag^+ — TAA -Reaktion zu bedingen.

Wie schon vorher¹⁰ mitgeteilt wurde, wirkt Urotropin in ammoniakal. Lösungen von TI^+ -Ionen, nicht nur als Bestandteil des Puffers, sondern zugleich als Inhibitor der Reaktion dieser Ionen mit TAA .

Auch im Laufe dieser Untersuchung über die Ag^+ — TAA -Reaktion wurde die doppelte Funktion von Urotropin festgestellt, wobei die Wirkung als Inhibitor viel milder als im Fall der TI -Ionen ist.

Urotropin — in zu großer Konzentration — kann auch Abweichungen der Ag^+ — TAA -Reaktion von normalem Verlauf bedingen.

Der Vergleich der Geschwindigkeitswerte oder der k' -Werte von Lösungen mit verschiedener Sulfit-(Urotropin-)Konzentration erlaubt den Einfluß von Sulfit-(Urotropin-)Konzentration quantitativ zu betrachten.

Zum Vergleich einige Beispiele:

Lösung Nr.	pH	$[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ Mol/l	[Urotropin] Mol/l	$[TAA]$ Mol/l	k' sek ⁻¹
1	9,25	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$
2	9,25	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$
3	9,25	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$

Diese Beispiele illustrieren zugleich die durch Sulfit sowie durch Urotropin bedingte Änderung von k' .

Die (um $4,2 \cdot 10^{-2}$) größere Urotropin-Konzentration der Lösung Nr. 1 bedingt gegenüber Nr. 2 die Herabsetzung des k' -Wertes (um $0,4 \cdot 10^{-2}$). Die (um $1,1 \cdot 10^{-2}$) größere Sulfit-Konzentration der Lösung Nr. 3 verursacht im Vergleich mit Nr. 2 den Anstieg des k' -Wertes (um $0,3 \cdot 10^{-2}$).

Bei gleichzeitiger Anwendung von Sulfit und Urotropin kann man bessere Reproduzierbarkeit ohne sichtbare Änderung von k' einstellen.

Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auf Grund der angegebenen Ergebnisse der Untersuchungen wurde für die Geschwindigkeit der Ag^+ — TAA -Reaktion in ammoniakal. Lösung folgende Gleichung abgeleitet:

$$-\frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = k \cdot \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CSNH}_2]^{0,25}}{[\text{H}^+]^{0,1}} \cdot \frac{f_{\text{Ag}}}{f_{\text{H}}^{0,1}} \quad (1)$$

Der Wert der Konstante k beträgt bei $25,0^\circ$: $(6,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ Mol}^{-0,15} \cdot \text{sek}^{-1}$.

$\cdot 10^{15} \cdot \text{sek}^{-1}$; schon bei Zimmertemperatur kann die Ag⁺—TAA-Reaktion rapiden Verlauf haben.

Die Gl. (1) ist bei pH 8,3—10,8 und der Ammoniak-Konzentration: $5,6 \cdot 10^{-2}$ —1,0 Mol/l, bei nur kleinem Überschuß von TAA und mäßiger Reaktionsgeschwindigkeit gültig.

Die Ammoniak-Konzentration tritt nicht in der Gl. (1) auf, weil die Geschwindigkeit der Ag⁺—TAA-Reaktion von der Ammoniak-Konzentration unabhängig ist.

In allen übrigen Fällen wurde dagegen die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der M^{n+} —TAA-Reaktion in ammoniakal. Lösungen von der Ammoniak-Konzentration festgestellt^{4-6, 13, 26-27}.

Der spezifische Charakter der Ag⁺—TAA-Reaktion äußert sich in:

1. Der außerordentlich großen Konstante der Geschwindigkeit (was die spezielle Brauchbarkeit dieser Reaktion für instrumentale Analyse bedingt).

2. Der Unabhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion — als der einzigen unter den M^{n+} —TAA-Reaktionen — von der Ammoniak-Konzentration (dieser Unterschied kann zu neuen Anwendungen von TAA, z. B. zur Trennung der Ag⁺-Ionen von Begleitmetallen wie auch zur Bestimmung der Ag⁺-Ionen in Anwesenheit mancher Metalle ausgenützt werden).

3. Einer spezifischen Form der Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion sowohl von der TAA-Konzentration wie auch von der H⁺-Ionen-Aktivität, welche bisher nur im Fall der Cu⁺—TAA-Reaktion in ammoniakal. Lösungen¹³ festgestellt wurde.

Die kinetischen Untersuchungen der TAA-Reaktionen sind nicht ohne Bedeutung für das Problem der analytischen Anwendbarkeit von TAA.

Jede einzelne Untersuchung über Kinetik, z. B. der M^{n+} —TAA-Reaktion, liefert — wie auch aus der vorliegenden Mitteilung folgt — neue, auf der quantitativen Interpretation des experimentellen Materials beruhende, Feststellungen, u. a. über analytische Eigenschaften von TAA (abgesehen davon, was eine kinetische Untersuchung des chemischen Prozesses üblicherweise bietet).

Eine vollständige Serie solcher Untersuchungen über die Kinetik der M^{n+} —TAA-Reaktionen aller mit TAA reagierenden Metalle kann wesentliche Bedeutung für neue Anwendungsmöglichkeiten von TAA in der Analyse haben, u. a. als Quelle der genauen Daten über analytische Eigenschaften und Eigentümlichkeiten von TAA, wie auch über Reaktion von TAA mit jedem aktiven Metall. Eine solche Serie wird vielleicht als eigentliche Basis dienen bei der Ausarbeitung jeder neuen Methodik unter Anwendung von TAA.

Für die Instrumentalanalyse besonders brauchbar werden vermut-

lich M^{n+} — TAA -Reaktionen von schnellem und gut reproduzierbarem Verlauf sein, wie z. B. die Cu^+ — TAA - oder Ag^+ — TAA -Reaktion.

Diese letzte bildet schon jetzt die Basis für manche instrumentale Bestimmungen^{2, 7, 11, 29, 30}.

Literatur

- ¹ *T. Lipiec* und *M. Pryszczewska*, *Przemysl Chem.* **7**, 349 (1951).
- ² *M. Pryszczewska*, *Chemia Analit.* **5**, 931 (1960).
- ³ *M. Pryszczewska*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **34**, 135 (1962).
- ⁴ *M. Pryszczewska*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **34**, 365 (1962).
- ⁵ *M. Pryszczewska*, *Talanta* **10**, 135 (1963).
- ⁶ *M. Pryszczewska*, *Talanta* **11**, 671 (1964).
- ⁷ *M. Pryszczewska*, *Talanta* **12**, 569 (1965).
- ⁸ *M. Pryszczewska*, *Proc. Anal. Chem. Conf.*, Budapest **1966**, 256.
- ⁹ *M. Pryszczewska*, *Talanta* **13**, 1700 (1966).
- ¹⁰ *M. Pryszczewska* und *L. Iwanowska*, *Zeszyty Nauk Politechn. Szczec. Chemia* **7**, 25 (1967).
- ¹¹ *M. Pryszczewska*, nicht publiziert. Kurzer Bericht: *Wiadomosci Chem.* **7—8**, 506 (1969).
- ¹² *M. Pryszczewska* und *E. Krzeszowska*, *Talanta* **18**, 638 (1971).
- ¹³ *M. Pryszczewska*, nicht publiziert.
- ¹⁴ *M. Pryszczewska*, nicht publiziert.
- ¹⁵ *D. Rosenthal* und *I. J. Taylor*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2684 (1957).
- ¹⁶ *E. A. Butler*, *D. G. Peters* und *E. H. Swift*, *Anal. Chem.* **30**, 1379 (1958).
- ¹⁷ *D. M. King* und *F. C. Anson*, *Anal. Chem.* **33**, 572 (1961).
- ¹⁸ *D. G. Peters* und *E. H. Swift*, *Talanta* **1**, 30 (1958).
- ¹⁹ *E. H. Swift* und *E. Butler*, *Anal. Chem.* **28**, 146 (1956).
- ²⁰ *E. A. Butler*, *D. G. Peters* und *E. H. Swift*, *Anal. Chem.* **29** (1957).
- ²¹ *D. F. Bowersox* und *E. H. Swift*, *Anal. Chem.* **30**, 1288 (1958).
- ²² *D. F. Bowersox*, *D. M. Smith* und *E. H. Swift*, *Talanta* **2**, 142 (1959).
- ²³ *D. F. Bowersox*, *D. M. Smith* und *E. H. Swift*, *Talanta* **3**, 282 (1960).
- ²⁴ *C. B. Moore*, Thesis, California Institute of Technology (1958).
- ²⁵ *D. C. Taylor*, *D. M. Smith* und *E. H. Swift*, *Anal. Chem.* **36**, 1924 (1964).
- ²⁶ *D. H. Klein* und *E. H. Swift*, *Talanta* **12**, 349 (1965).
- ²⁷ *D. H. Klein*, *D. G. Peters* und *E. H. Swift*, *Talanta* **12**, 357 (1965).
- ²⁸ *I. M. Kolthoff* und *V. A. Stenger*, *Objemnyj Analiz*, Goschimzdat, S. 42 (1952).
- ²⁹ *L. M. Andreassov*, *E. I. Vajl*, *V. A. Kremer* und *V. A. Šelichovskij*, *J. Analit. Chim. [russ.]* **13**, 652 (1958).
- ³⁰ *E. Bovalini* und *M. Piazzi*, *Ann. Chim.* **49**, 1067 (1959).