

## Elektrometrische Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Bildung von $\text{Cu}_2\text{S}$ in ammoniakalischen Lösungen von $\text{Cu}^+$ -Ionen mittels Thioacetamid, 4. Mitt.

Von

**Maria Pryszczewska**

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. Februar 1974)

*Electrometric Studies of the Rate of Formation of  $\text{Cu}_2\text{S}$  by Thioacetamide (TAA) in Ammoniacal Solution of  $\text{Cu}^+$ -Ions*

Quantitative studies of the rate of  $\text{Cu}_2\text{S}$ -formation by thioacetamide (TAA) were made with the help of the polarographic method of continuous registration at constant potential, and the following equation for the reaction rate between  $\text{Cu}^+$ -ions and TAA in ammoniacal solutions was derived:

$$-\frac{d[\text{Cu}^+]}{dt} = k \cdot \frac{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CSNH}_2]^{1/4}}{[\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{1/2} \cdot [\text{H}^+]^{1/10}} \cdot \frac{f_{\text{Cu}}}{f_{\text{H}}^{1/10}} \quad (1)$$

The value at 25.0° of the rate constant  $k$  is  $(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$  mole<sup>7/20</sup> · litre<sup>-7/20</sup> · sec<sup>-1</sup>. The validity of equation (1) has been proved over the pH range 8.5–9.5 and the ammonia concentration of  $4.0 \cdot 10^{-2}$ – $4.0 \cdot 10^{-1}$  mole per litre, by only a small excess of TAA and moderate reaction rates.

Die vorliegende Arbeit über die Kinetik der Reaktion der  $\text{Cu}^+$ -Ionen mit TAA bildet die Fortführung unserer Untersuchungen über Thioacetamid<sup>1–13\*</sup>.

Die Untersuchungen verschiedener Autoren über die TAA-Reaktionen umfassen die Kinetik der Hydrolyse von Thioacetamid unter verschiedenen Bedingungen<sup>14–18</sup> wie auch Kinetik der Reaktionen von TAA mit Kationen verschiedener Metalle sowohl in sauren Lösungen<sup>18–24</sup> wie auch in ammoniakalischen<sup>4–6, 13, 25, 26</sup>.

Über die Kinetik der  $\text{Cu}^+$ —TAA-Reaktion in ammoniakalischen Lösungen liegen bisher keine Untersuchungen vor.

\* Die Untersuchung<sup>13</sup> über die Kinetik der  $\text{Ag}^+$ —TAA-Reaktion — obwohl schon im Druck — wurde etwas später beendet als diese.

Die vorliegende Untersuchung über die Kinetik dieser — sogar bei Zimmertemperatur — sehr schnellen Reaktion, die schon jetzt den Grund für manche instrumentalen Bestimmungsmethoden<sup>8, 9, 27</sup> bildet, wird vielleicht weitere Anwendungsmöglichkeiten von *TAA* in der Instrumentalanalyse eröffnen.

## Experimenteller Teil

### *Meßanordnung*

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

### *Reagentien und Lösungen*

Die  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Standardlösungen sowie *TAA*-Lösungen wurden so wie früher<sup>9</sup> hergestellt. Die *TAA*-Lösungen wurden amperometrisch<sup>7, 9</sup> bestimmt und bei 2,0–6,0° — nicht länger als 2 Wochen — aufbewahrt. Ammoniumnitrat sowie Urotropin wurden als Bestandteile der ammoniakalischen Puffer angewandt. Natriumnitrat wurde als Ionenstärke-Stabilisator und zugleich als Grundelektrolyt angewandt.

### *Meßvorgang*

Bei konstanter Temperatur (25,0°) wurden die Untersuchungen unter Anwendung der polarographischen, kontinuierlichen Registration bei konstantem Potential des Diffusionsgrenzstroms — 0,8 V (gegen *GKE*) durchgeführt, bei welchem der Strom der Konzentration der  $\text{Cu}^+$ -Ionen proportional ist.

Jede Lösung wurde mit einem ununterbrochenen Strom von sauerstoff-freiem  $\text{N}_2$  von konstanter, stabilisierter und kleiner Geschwindigkeit entlüftet.

Vor der Einführung von *TAA*, wurde die zu der Anfangskonzentration der  $\text{Cu}^+$ -Ionen proportionale Stromstärke (*h*), nach etwa 10 Min. Entlüftung bei dem konstanten Potential (— 0,8 V), registriert.

Nach der Einführung eines kleinen Überschusses von *TAA* wurde der Grenzstrom im Laufe der  $\text{Cu}^+$ —*TAA*-Reaktion automatisch und kontinuierlich bei demselben konstanten Potential registriert.

Die so entstandenen Polarogramme des Diffusionsgrenzstroms (*I<sub>a</sub>*) als Funktion der Zeit (*t*) (spezifische *I<sub>a</sub>*—*t*-Kurven) bildeten zum größeren Teil eine Gerade (Abb. 1).

Die Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms (und zugleich der  $\text{Cu}^+$ -Ionen-Konzentration) von der Zeit ist demgemäß — in einem bestimmten Zeitintervall — linear.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Geschwindigkeit der  $\text{Cu}^+$ —*TAA*-Reaktion wurde auf Grund des geradlinigen Teiles der entsprechenden *I<sub>a</sub>*—*t*-Kurve bestimmt. Die  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration der gepufferten Lösungen wurde rechnerisch bestimmt und mit der entsprechenden, aus der pH-Messung

folgenden verglichen. Der Wert der Aktivitätskoeffizienten  $f_{\text{H}^+}$  und  $f_{\text{Cu}^+}$  wurde nach *Kolthoff*<sup>28</sup> berechnet.

Zur Bestimmung der Ammoniak-Anfangskonzentration jeder Lösung wurde eine Hilfsserie der Lösungen — von verschiedener Ammoniakkonzentration — aus Wasser und konz. Ammoniaklösung (p. a.) her-

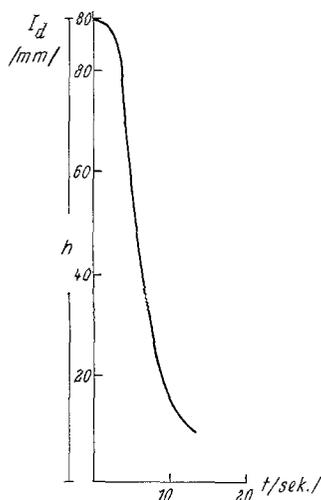


Abb. 1. Diffusionsgrenzstrom der Reduktion der  $\text{Cu}^+$ -Ionen ( $I_d$ ) als Funktion der Zeit ( $t$ ):

Temp. = $25,0 \pm 0,1^\circ$	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$	= $1,0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
Pot. = $-0,8$ V	$[\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]$	= $2,8 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
$\mu$ = 1,0	$[\text{CH}_3\text{CSNH}_2]$	= $5,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
pH = 8,65	$[(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$	= $7,0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
	$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$	= $1,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

gestellt und durch Titration überprüft. Als Ammoniak-Anfangskonzentration der untersuchten Lösung wurde die Konzentration der Lösung der Hilfsserie — von der gleichen volum. Proportion — angenommen:

Die Ionenstärke der Lösungen war konstant und gleich 1,0.

Der Einfluß der  $\text{Cu}^+$ -Ionen-Aktivität auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Serien von Versuchen, in welchen die  $\text{Cu}^+$ -Ionen-Aktivität die einzige veränderliche Größe war, untersucht\*.

\* In den Gleichungen und Tabellen werden folgende Abkürzungen gebraucht:

$c_{\text{Cu}}$ statt $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration	$c_{Am}$ statt $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration
$c_T$ statt TAA-Konzentration	$f_{\text{Cu}^+}$ statt $f_{\text{Cu}^+}$
$c_{\text{H}}$ statt $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration	$f_{\text{H}^+}$ statt $f_{\text{H}^+}$

Es ergab sich dabei, daß in einer solchen Versuchsserie steigende  $\text{Cu}^+$ -Ionen-Aktivität fast keine Änderung des Wertes  $k'$ :

$$d c_{\text{Cu}}/d t : (c_{\text{Cu}} \cdot f_{\text{Cu}}) = k'$$

bedingt (Tab. 1);  $k'$  bleibt in der Serie praktisch konstant. In der Form:

$$d c_{\text{Cu}}/d t = k' \cdot c_{\text{Cu}} \cdot f_{\text{Cu}} \quad (2)$$

Tabelle 1. *Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Bildung als Funktion der  $\text{Cu}^+$ -Ionen-Aktivität*

Temp. = $25,0 \pm 0,1^\circ$	$[\text{CH}_3\text{CSNH}_2]$	= $2,08 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
Pot. = $-0,8$ V	$[\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]$	= $5,55 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
$\mu$ = 1,0	$[\text{NH}_4\text{NO}_3]$	= $5,55 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
$f_{\text{H}^+}$ = 0,96	$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$	= $1,40 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
$f_{\text{Cu}^+}$ = 0,56	$[(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$	= $7,00 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
pH = 9,25		

$a_{\text{Cu}^+}$	$k'$	$k$
$c_{\text{Cu}} \cdot f_{\text{Cu}}$	$\frac{d c_{\text{Cu}}}{d t} : (c_{\text{Cu}} \cdot f_{\text{Cu}})$	$\frac{d c_{\text{Cu}}}{d t} \cdot \frac{c_{\text{Am}}^{1/2} \cdot c_{\text{H}}^{1/10} \cdot f_{\text{H}}^{1/10}}{c_{\text{T}}^{1/4} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot f_{\text{Cu}}}$
Mol · l <sup>-1</sup>	sek <sup>-1</sup>	Mol <sup>7/20</sup> · l <sup>-7/20</sup> · sek <sup>-1</sup>
1 $4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
2 $6,2 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
3 $7,8 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
4 $9,4 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$
5 $12,4 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$

drückt die obige Gleichung die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit von der Aktivität der  $\text{Cu}^+$ -Ionen aus; diese Abhängigkeit gilt — wie früher<sup>4-6, 13</sup> — bei geringen Werten der Geschwindigkeit.

*Der Einfluß der TAA-Konzentration* auf die Geschwindigkeit der  $\text{Cu}^+$ —TAA-Reaktion wurde in Serien untersucht, bei denen nur die TAA-Konzentration variiert wurde (Tab. 2).

Aus den Untersuchungen folgt, daß mit der — in der Serie — steigenden TAA-Konzentration zugleich die  $k'$ -Werte steigen, aber der Zahlenwert des Quotienten  $k' : c_{\text{T}}^{1/4}$  dabei — in den Grenzen der experimentellen Fehler — konstant bleibt:  $k' : c_{\text{T}}^{1/4} = k'' = \text{constans}$

$$\text{und: } k' = k'' \cdot c_{\text{T}}^{1/4}. \quad (3)$$

Der  $k'$ -Wert sowie die Geschwindigkeit der  $\text{Cu}^+$ — $TAA$ -Reaktion steigt also proportional zur vierten Wurzel der  $TAA$ -Konzentration, wie auch aus Gl. (3) hervorgeht. Ihre Gültigkeit ist aber auf mittlere Werte der  $TAA$ -Konzentration und nur kleinen Überschuß von  $TAA$  begrenzt (ähnlich wie früher<sup>4-6, 13</sup>).

In fast allen bisher untersuchten Fällen der  $M^{n+}$ — $TAA$ -Reaktion ist die Geschwindigkeit — so wie hier — eine steigende Funktion der  $TAA$ -Konzentration.

Tabelle 2. *Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Bildung als Funktion der  $TAA$ -Konzentration*

Temp. = $25,0 \pm 0,1^\circ$	$[\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]$	= $5,55 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
Pot. = $-0,8$ V	$[\text{NH}_4\text{NO}_3]$	= $5,55 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
$\mu$ = 1,0	$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$	= $4,20 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
$f_{\text{H}^+}$ = 0,96	$[(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$	= $7,00 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
$f_{\text{Cu}^+}$ = 0,56	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$	= $1,11 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bis
pH = 9,25		$3,33 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

	$k'$	$k''$	$k$	
$c_T$	$-\frac{d c_{\text{Cu}}}{dt} : (c_{\text{Cu}} \cdot f_{\text{Cu}})$	$k' : c_T^{1/4}$	$-\frac{d c_{\text{Cu}}}{dt} \cdot \frac{c_{\text{Am}}^{1/2} \cdot c_{\text{H}}^{1/10} \cdot f_{\text{H}}^{1/10}}{c_T^{1/4} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot f_{\text{Cu}}}$	
Mol/l	sek <sup>-1</sup>		Mol <sup>7/20</sup> · l <sup>-7/20</sup> · sek <sup>-1</sup>	
1	$5,56 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
2	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
3	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
4	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
5	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Nur im Laufe der Untersuchungen der  $\text{Ag}^+$ — $TAA$ -Reaktion<sup>23</sup> sowie der  $\text{Hg}^{2+}$ — $TAA$ -Reaktion<sup>24</sup> in saurem pH-Gebiet wurde bei ziemlich großem  $TAA$ -Überschuß festgestellt, daß die Geschwindigkeit mit steigender  $TAA$ -Konzentration sinkt.

Diese Abweichung ist wahrscheinlich durch die unter solchen Bedingungen in den Vordergrund tretenden komplexbildenden Eigenschaften von  $TAA$  bedingt.

*Der Einfluß der Ammoniakkonzentration.* In Untersuchungen an Serien von Lösungen von konstantem pH-Wert wurde die Ammoniakkonzentration von  $2,8 \cdot 10^{-2}$ — $7,5 \cdot 10^{-1}$  Mol/l variiert. Die Geschwindigkeit der  $\text{Cu}^+$ — $TAA$ -Reaktion sinkt in jeder Serie — wie aus entsprechenden  $I_d$ — $t$ -Kurven folgt — mit steigender Ammoniakkonzentration so, daß sie der Quadratwurzel der Ammoniakkonzentration umgekehrt proportional ist (Tab. 3).

Mit der einzigen Ausnahme der  $\text{Ag}^+ - \text{TAA}$ -Reaktion, ist die Geschwindigkeit der  $M^{n+} - \text{TAA}$ -Reaktion immer von der Ammoniakkonzentration abhängig<sup>4-6, 25, 26</sup>; die Form dieser Abhängigkeit ist aber nicht immer dieselbe. Die  $\text{NH}_3 - \text{TAA}$ -Reaktion<sup>17</sup> war — im Laufe dieser Untersuchungen — nicht wahrnehmbar, vielleicht unter anderem infolge des ziemlich großen Wertes der Geschwindigkeitskonstante der  $\text{Cu}^+ - \text{TAA}$ -Reaktion.

Tabelle 3. *Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Bildung als Funktion der Ammoniak-Konzentration*

Temp. = $25,0 \pm 0,1^\circ$	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$	= $3,33 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
Pot. = $-0,8$ V	$[\text{CH}_3\text{CSNH}_2]$	= $4,17 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
$\mu$ = 1,0	$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$	= $4,20 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
$f_{\text{H}^+}$ = 0,96	$[(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$	= $7,00 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
$f_{\text{Cu}^+}$ = 0,56	$[\text{NH}_4\text{NO}_3]$	= $5,55 \cdot 10^{-2}$ Mol/l bis
pH = 9,25		$4,44 \cdot 10^{-1}$ Mol/l

$c_{Am}$	$k$		
	$-\frac{dc_{Cu}}{dt}$	$-\frac{dc_{Cu}}{dt} \cdot c_{Am}^{1/2}$	$-\frac{dc_{Cu}}{dt} \cdot \frac{c_{Am}^{1/2} \cdot c_{\text{H}^+}^{1/10}}{c_{\text{T}}^{1/4} \cdot c_{Cu}} \cdot \frac{f_{\text{H}^+}^{1/10}}{f_{Cu}}$
Mol · l <sup>-1</sup>	Mol · l <sup>-1</sup> · sek <sup>-1</sup>		Mol <sup>7/20</sup> · l <sup>-7/20</sup> · sek <sup>-1</sup>
1 5,6 · 10 <sup>-2</sup>	1,5 · 10 <sup>-5</sup>	3,6 · 10 <sup>-6</sup>	1,6 · 10 <sup>-2</sup>
2 2,2 · 10 <sup>-1</sup>	8,2 · 10 <sup>-6</sup>	3,9 · 10 <sup>-6</sup>	1,7 · 10 <sup>-2</sup>
3 2,8 · 10 <sup>-1</sup>	7,4 · 10 <sup>-6</sup>	3,9 · 10 <sup>-6</sup>	1,7 · 10 <sup>-2</sup>
4 3,0 · 10 <sup>-1</sup>	7,1 · 10 <sup>-6</sup>	3,9 · 10 <sup>-6</sup>	1,7 · 10 <sup>-2</sup>
5 4,4 · 10 <sup>-1</sup>	5,4 · 10 <sup>-6</sup>	3,6 · 10 <sup>-6</sup>	1,6 · 10 <sup>-2</sup>

Der Einfluß der  $\text{H}^+$ -Ionen-Aktivität auf Reaktionsgeschwindigkeit wurde im pH-Intervall etwa 8,0—10 untersucht.

Die Geschwindigkeit der  $\text{Cu}^+ - \text{TAA}$ -Reaktion ist — wie jede untersuchte  $M^{n+} - \text{TAA}$ -Reaktion<sup>4-6, 13, 25-26</sup> — eine absteigende Funktion der  $\text{H}^+$ -Ionen-Aktivität. Dabei ist die Form der Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion von der  $\text{H}^+$ -Ionen-Aktivität dieselbe wie die der  $\text{Ag}^+ - \text{TAA}$ -Reaktion<sup>13</sup>.

Mit dem Steigen der  $\text{H}^+$ -Ionen-Aktivität — innerhalb der Versuchsserie — sinkt nämlich der Wert von  $k'$  so, daß das Produkt:  $k' \cdot (c_{\text{H}} \cdot f_{\text{H}})^{1/10}$  konstant bleibt:

$$k' \cdot (c_{\text{H}} \cdot f_{\text{H}})^{1/10} = k''' = \text{constans (Tab. 4)}.$$

Folglich:

$$k' = k''' : (c_{\text{H}} \cdot f_{\text{H}})^{1/10} \quad (4)$$

Der  $k'$ -Wert sowie der Geschwindigkeitswert ist also — in Übereinstimmung mit Gl. (4) — der zehnten Wurzel der  $H^+$ -Ionen-Aktivität umgekehrt proportional.

Als *Geschwindigkeitsgleichung der  $Cu^+$ — $TAA$ -Reaktion* in ammoniakalischen Lösungen ergibt sich also auf Grund unserer Untersuchungen abgeleitet:

$$-\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = k \cdot \frac{[Cu^+]}{[H^+]^{1/10}} \cdot \frac{[CH_3CSNH_2]^{1/4}}{[NH_3H_2O]^{1/2}} \cdot \frac{f_{Cu}}{f_{H^{1/10}}} \quad (1)$$

Tabelle 4. *Reaktionsgeschwindigkeit der  $Cu_2S$ -Bildung als Funktion der  $H^+$ -Ionen-Aktivität*

Temp. = $25,0 \pm 0,1^\circ$	$[CH_3CSNH_2]$	= $4,17 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
Pot. = $-0,8$ V	$[NH_3H_2O]$	= $1,11 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
$\mu$ = 1,0	$[Cu(NO_3)_2]$	= $3,33 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bis $9,50 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
$f_{H^+}$ = 0,96	$[(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4]$	= $7,00 \cdot 10^{-3}$ Mol/l bis $1,40 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
$f_{Cu^+}$ = 0,56	$[C_6H_{12}N_4]$	= $4,20 \cdot 10^{-2}$ Mol/l bis $8,40 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
	$[NH_4NO_3]$	= $2,80 \cdot 10^{-2}$ Mol/l bis $4,44 \cdot 10^{-1}$ Mol/l

$a_{H^+}$	$k'$	$k'''$	$k$
$c_H \cdot f_{H^+}$	$-\frac{dc_{Cu}}{dt} : (c_{Cu} \cdot f_{Cu})$	$k' \cdot a_{H^+}^{1/10}$	$-\frac{dc_{Cu}}{dt} \frac{c_{Am}^{1/2} \cdot c_{H^+}^{1/10}}{c_{T}^{1/4} \cdot c_{Cu}} \cdot \frac{f_{Cu}}{f_{H^{1/10}}}$
Mol $\cdot$ l $^{-1}$	sek $^{-1}$		Mol $^{7/20} \cdot$ l $^{-7/20} \cdot$ sek $^{-1}$
<b>1</b>	$1,35 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
<b>2</b>	$2,70 \cdot 10^{-10}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$
<b>3</b>	$5,40 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
<b>4</b>	$1,08 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
<b>5</b>	$2,15 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$

Der Wert der Geschwindigkeitskonstante ( $k$ ) beträgt bei  $25,0^\circ$ :

$$k = (1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ Mol}^{7/20} \cdot \text{l}^{-7/20} \cdot \text{sek}^{-1}.$$

Die Gl. (1) ist im pH-Intervall von etwa 8,5—9,5, bei  $NH_3$ -Konzentrationen:  $4,0 \cdot 10^{-2}$  —  $4,0 \cdot 10^{-1}$  Mol/l und nur bei kleinem Überschuß von  $TAA$  und mäßiger Reaktionsgeschwindigkeit gültig.

Aus dem Vergleich der Gl. (1) dieser Untersuchung mit entsprechenden Gleichungen früherer Untersuchungen<sup>4-6, 13, 25, 26</sup> über die Kinetik der  $M^{n+}$ — $TAA$ -Reaktion in ammoniakalischen Lösungen folgt — trotz mancher Unterschiede — deutliche Ähnlichkeit der  $Cu^+$ — $TAA$ - mit

der  $\text{Ag}^+$ —*TAA*-Reaktion und zugleich die Verschiedenheit dieser beiden von den übrigen  $M^{n+}$ —*TAA*-Reaktionen<sup>4-6, 25, 26</sup>.

Die Ähnlichkeit nur dieser beiden Reaktionen miteinander drückt sich u. a. in der Form der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der *TAA*-Konzentration sowie von der H-Ionen-Aktivität aus, wie auch in ihrer bedeutend größeren Geschwindigkeitskonstante (*k*).

Folgende Zahlenwerte von *k* — obwohl sie nicht immer unter vergleichbaren Bedingungen erhalten wurden — illustrieren annähernd die — im Vergleich mit den übrigen<sup>4-6, 25, 26</sup> — beachtenswert große Geschwindigkeitskonstante der  $\text{Ag}^+$ —*TAA* und  $\text{Cu}^+$ —*TAA*-Reaktion, welche ihre Brauchbarkeit, besonders für instrumentale Bestimmungen, bedingt.

Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante *k* bei 25,0°:

$$\begin{aligned} k_{\text{Ag}}^{13} &= (6,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} & *k_{\text{Pb}}^6 &= (6,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}, \\ k_{\text{Cu}} &= (1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} & k_{\text{Zn}}^{25} &= 4,3 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Diese Untersuchung über die Kinetik der  $\text{Cu}^+$ —*TAA*-Reaktion bildet nur einen kleinen Teil der Serie der kinetischen Untersuchungen über die  $M^{n+}$ —*TAA*-Reaktionen.

Die analytische Bedeutung einer solchen vollständigen Serie, die alle mit *TAA* reagierenden Metalle umfassen wird, wurde schon früher<sup>13</sup> betont. Die analytische Bedeutung der Untersuchung der Kinetik der einzelnen  $M^{n+}$ —*TAA*-Reaktion ist viel geringer.

Aber jede solche kinetische Untersuchung, die oft neue Feststellungen auch über *TAA* liefert, kann u. U. einen wesentlichen Beitrag zu den laufenden Arbeiten über weitere Anwendungen von *TAA* bringen.

## Literatur

- <sup>1</sup> *T. Lipiec* und *M. Pryszyewska*, *Przemysl Chem.* **7**, 349 (1951).
- <sup>2</sup> *M. Pryszyewska*, *Chemia Analit.* **5**, 931 (1960).
- <sup>3</sup> *M. Pryszyewska*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **34**, 135 (1962).
- <sup>4</sup> *M. Pryszyewska*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **34**, 365 (1962).
- <sup>5</sup> *M. Pryszyewska*, *Talanta* **10**, 135 (1963).
- <sup>6</sup> *M. Pryszyewska*, *Talanta* **11**, 671 (1964).
- <sup>7</sup> *M. Pryszyewska*, *Talanta* **12**, 569 (1965).
- <sup>8</sup> *M. Pryszyewska*, *Proc. Anal. Chem. Conf.*, Budapest (1966), 256.
- <sup>9</sup> *M. Pryszyewska*, *Talanta* **13**, 1700 (1966).
- <sup>10</sup> *M. Pryszyewska* und *L. Iwanowska*, *Zeszyty Nauk Politechn. Szczec. Chemia* **7**, 25 (1967).
- <sup>11</sup> *M. Pryszyewska*, nicht publiziert. Kurzer Bericht: *Wiadomosci Chem.* **7—8**, 506 (1969).
- <sup>12</sup> *M. Pryszyewska* und *E. Krzeszowska*, *Talanta* **18**, 638 (1971).

\* Der *k*-Wert in den übrigen Fällen<sup>4, 5, 26</sup> ist noch niedriger als  $k_{\text{Zn}}^{25}$ .

- <sup>13</sup> *M. Pryszczewska*, im Druck.
- <sup>14</sup> *D. Rosenthal* und *I. J. Taylor*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2684 (1957).
- <sup>15</sup> *E. A. Butler*, *D. G. Peters* und *E. H. Swift*, *Anal. Chem.* **30**, 1379 (1958).
- <sup>16</sup> *D. M. King* und *F. C. Anson*, *Anal. Chem.* **33**, 572 (1961).
- <sup>17</sup> *D. G. Peters* und *E. H. Swift*, *Talanta* **1**, 30 (1958).
- <sup>18</sup> *E. H. Swift* und *E. Butler*, *Anal. Chem.* **28**, 146 (1956).
- <sup>19</sup> *E. A. Butler*, *D. G. Peters* und *E. H. Swift*, *Anal. Chem.* **29**, 419 (1957).
- <sup>20</sup> *D. F. Bowersox* und *E. H. Swift*, *Anal. Chem.* **30**, 1288 (1958).
- <sup>21</sup> *D. F. Bowersox*, *D. M. Smith* und *E. H. Swift*, *Talanta* **2**, 142 (1959).
- <sup>22</sup> *D. F. Bowersox*, *D. M. Smith* und *E. H. Swift*, *Talanta* **3**, 282 (1960).
- <sup>23</sup> *G. B. Moore*, Thesis, California Institute of Technology (1958).
- <sup>24</sup> *D. C. Taylor*, *D. M. Smith* und *E. H. Swift*, *Anal. Chem.* **36**, 1924 (1964).
- <sup>25</sup> *D. H. Klein* und *E. H. Swift*, *Talanta* **12**, 349 (1965).
- <sup>26</sup> *D. H. Klein*, *D. G. Peters* und *E. H. Swift*, *Talanta* **12**, 357 (1965).
- <sup>27</sup> *L. M. Andreasov*, *E. I. Vajl*, *V. A. Kremer* und *V. A. Šelichovskiy*, *J. Analit. Chim.* [russ.] **13**, 652 (1958).
- <sup>28</sup> *I. M. Kolthoff* und *V. A. Stenger*, *Objemnyi Analiz*, S. 42. Goschimzdat. 1952.

*Doz. Dr. Maria Pryszczewska*  
*ul. Matopolska 56/10*  
*PL-70-514 Szczecin*  
*Polen*