

Elektrometrische Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Bildung von Cu_2S in ammoniakalischen Lösungen von 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 Cu_2S by Thioacetamide (TAA) in Ammoniacal Solution of Cu^+ -Ions

Quantitative studies of the rate of Cu_2S -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 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^{7/20} · litre^{-7/20} · sec⁻¹. 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 Cu^+ -Ionen mit TAA bildet die Fortführung unserer Untersuchungen über Thioacetamid^{1–13*}.

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

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

* Die Untersuchung¹³ über die Kinetik der 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^{8, 9, 27} bildet, wird vielleicht weitere Anwendungsmöglichkeiten von *TAA* in der Instrumentalanalyse eröffnen.

Experimenteller Teil

Meßanordnung

Polarograph „Radiometer“ PO 3m (Dänemark), Quecksilber-Tropf-Kathode und gesätt. Kalomelelektrode 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 früher⁹ hergestellt. Die *TAA*-Lösungen wurden amperometrisch^{7, 9} bestimmt und bei $2,0\text{--}6,0^\circ$ — 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 ($25,0^\circ$) wurden die Untersuchungen unter Anwendung der polarographischen, kontinuierlichen Registration bei konstantem Potential des Diffusionsgrenzstroms — $0,8\text{ V}$ (gegen *GKE*) durchgeführt, bei welchem der Strom der Konzentration der Cu^+ -Ionen proportional ist.

Jede Lösung wurde mit einem ununterbrochenen Strom von sauerstoff-freiem N_2 von konstanter, stabilisierter und kleiner Geschwindigkeit entlüftet.

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

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

Die so entstandenen Polarogramme des Diffusionsgrenzstroms (I_d) als Funktion der Zeit (*t*) (spezifische I_d —*t*-Kurven) bildeten zum größeren Teil eine Gerade (Abb. 1).

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

Ergebnisse und Diskussion

Die Geschwindigkeit der Cu^+ —*TAA*-Reaktion wurde auf Grund des geradlinigen Teiles der entsprechenden I_d —*t*-Kurve bestimmt. Die H^+ -Ionen-Konzentration der gepufferten Lösungen wurde rechnerisch bestimmt und mit der entsprechenden, aus der pH-Messung

folgenden verglichen. Der Wert der Aktivitätskoeffizienten f_{H^+} und f_{Cu^+} wurde nach *Kolthoff*²⁸ berechnet.

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

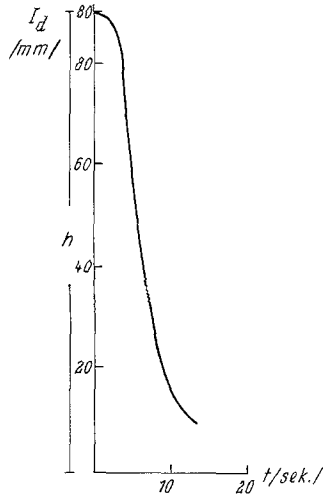


Abb. 1. Diffusionsgrenzstrom der Reduktion der Cu^+ -Ionen (I_d) als Funktion der Zeit (t):

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
μ = 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 Cu^+ -Ionen-Aktivität* auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Serien von Versuchen, in welchen die Cu^+ -Ionen-Aktivität die einzige veränderliche Größe war, untersucht*.

* In den Gleichungen und Tabellen werden folgende Abkürzungen gebraucht:

c_{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_{Cu^+} statt f_{Cu^+}
c_{H} statt H^+ -Ionen-Konzentration	f_{H} statt f_{H^+}

Es ergab sich dabei, daß in einer solchen Versuchsserie steigende 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 Cu₂S-Bildung als Funktion der Cu⁺-Ionen-Aktivität*

Temp. = 25,0 ± 0,1°	[CH ₃ CSNH ₂]	= 2,08 · 10 ⁻⁴ Mol/l
Pot. = - 0,8 V	[NH ₃ H ₂ O]	= 5,55 · 10 ⁻² Mol/l
μ = 1,0	[NH ₄ NO ₃]	= 5,55 · 10 ⁻² Mol/l
f _{H⁺} = 0,96	[C ₆ H ₁₂ N ₄]	= 1,40 · 10 ⁻² Mol/l
f _{Cu⁺} = 0,56	[(NH ₂ OH) ₂ · H ₂ SO ₄]	= 7,00 · 10 ⁻³ Mol/l
pH = 9,25		

a_{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 ⁻¹	sek ⁻¹	Mol ^{7/20} · l ^{-7/20} · sek ⁻¹
1 4,7 · 10 ⁻⁵	5,9 · 10 ⁻²	2,8 · 10 ⁻⁶
2 6,2 · 10 ⁻⁵	5,9 · 10 ⁻²	3,7 · 10 ⁻⁶
3 7,8 · 10 ⁻⁵	5,9 · 10 ⁻²	4,6 · 10 ⁻⁶
4 9,4 · 10 ⁻⁵	6,0 · 10 ⁻²	5,6 · 10 ⁻⁶
5 12,4 · 10 ⁻⁵	5,8 · 10 ⁻²	7,2 · 10 ⁻⁶

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

Der Einfluß der TAA-Konzentration auf die Geschwindigkeit der 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 $\text{Cu}^+ \text{---} TAA$ -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^{4-6, 13}).

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

Tabelle 2. *Reaktionsgeschwindigkeit der Cu_2S -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
μ = 1,0	$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$	= $4,20 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
f_{H^+} = 0,96	$[(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$	= $7,00 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
f_{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 ⁻¹		Mol ^{7/20} · l ^{-7/20} · sek ⁻¹	
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 $\text{Ag}^+ \text{---} TAA$ -Reaktion²³ sowie der $\text{Hg}^{2+} \text{---} TAA$ -Reaktion²⁴ 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 $\text{Cu}^+ \text{---} TAA$ -Reaktion sinkt in jeder Serie — wie aus entsprechenden $I_d \text{---} t$ -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^{4-6, 25, 26}; die Form dieser Abhängigkeit ist aber nicht immer dieselbe. Die $\text{NH}_3 - \text{TAA}$ -Reaktion¹⁷ 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 Cu_2S -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
μ = 1,0	$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$	= $4,20 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
f_{H^+} = 0,96	$[(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$	= $7,00 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
f_{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 ⁻¹	Mol · l ⁻¹ · sek ⁻¹		Mol ^{7/20} · l ^{-7/20} · sek ⁻¹
1 5,6 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻⁵	3,6 · 10 ⁻⁶	1,6 · 10 ⁻²
2 2,2 · 10 ⁻¹	8,2 · 10 ⁻⁶	3,9 · 10 ⁻⁶	1,7 · 10 ⁻²
3 2,8 · 10 ⁻¹	7,4 · 10 ⁻⁶	3,9 · 10 ⁻⁶	1,7 · 10 ⁻²
4 3,0 · 10 ⁻¹	7,1 · 10 ⁻⁶	3,9 · 10 ⁻⁶	1,7 · 10 ⁻²
5 4,4 · 10 ⁻¹	5,4 · 10 ⁻⁶	3,6 · 10 ⁻⁶	1,6 · 10 ⁻²

Der Einfluß der 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^{4-6, 13, 25-26} — eine absteigende Funktion der H^+ -Ionen-Aktivität. Dabei ist die Form der Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion von der H^+ -Ionen-Aktivität dieselbe wie die der $\text{Ag}^+ - \text{TAA}$ -Reaktion¹³.

Mit dem Steigen der 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
μ = 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 $^{-1}$
1	$1,35 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
2	$2,70 \cdot 10^{-10}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$
3	$5,40 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
4	$1,08 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
5	$2,15 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$

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^{4-6, 13, 25, 26} über die Kinetik der M^{n+} — TAA -Reaktion in ammoniakalischen Lösungen folgt — trotz mancher Unterschiede — deutliche Ähnlichkeit der Cu^+ — TAA - mit

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

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^{4-6, 25, 26} — beachtenswert große Geschwindigkeitskonstante der Ag^+ —*TAA* und 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 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 früher¹³ 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

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

* Der *k*-Wert in den übrigen Fällen^{4, 5, 26} ist noch niedriger als k_{Zn}^{25} .

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