Reference

1. Sarkar, A. K., Das, J.: Anal. Chem. **39**, 1608 (1967); cf. Z. Anal. Chem. **242**, 37 (1968).

Dr. J. Das
Chem. Dept., Burdwan University
Burdwan, W. Bengal (India)

Der molare Extinktionskoeffizient des Silbersols bei der photometrischen Bestimmung von Kohlenmonoxid mit Silber-Natrium-Sulfamidbenzoat

The Molar Absorptivity of the Silver Sol in the Photometric Determination of Carbon Monoxide with Silver Sodium Sulphamoylbenzoate

G. CIUHANDU und A. CHICU

Institut für Hygiene, Timișoara (Rumänien)

Eingegangen am 11. Januar 1971

Die Reaktion des CO mit alkalischer Silber-sulfamidbenzoatlösung unter Bildung eines gelbbraunen Silbersols ist schon in zahlreichen früheren Untersuchungen zur CO-Bestimmung in verschiedenen Materialien verwendet worden. Dabei reagiert nie die gesamte CO-Menge, jedoch unter gegebenen Bedingungen ein gleichbleibender Anteil, so daß eine gute Reproduzierbarkeit erzielt wurde. Durch Auswertung der nicht absorbierten CO-Menge wurde jetzt der molare Extinktionskoeffizient des Sols bestimmt, dessen Kenntnis für die verschiedenen Bestimmungsverfahren nicht erforderlich war. Dieser Wert ermöglicht einen Vergleich verschiedener Methoden und auch die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für kinetische Untersuchungen.

Wir haben mit Hilfe bekannter CO/Luft-Gemische den CO-Anteil bestimmt, der noch nach 3–4 h Schütteln nicht absorbiert wurde. Dabei wurde das in [5] beschriebene Verfahren benutzt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle wiedergegeben.

Experimentelles. Die Reaktion wurde in Serien von je 8 98 ml-Erlenmeyer-Kolben durchgeführt, welche durch Füllen mit 75, 90 und 98 ml Wasser auf Grund des Wasserniveaus ausgewählt und danach mit doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen wurden. In diese führte man CO-Luftgemische bekannten Titers durch Verdrängen des Wassers ein. Nach Einmessen von 10 ml Reagens (gleiche Volumina 0,1 M p-H₂N·SO₂·C₆H₄·COONa, 0,1 M AgNO₃ und 1–5 M NaOH) verschloß man die Kolben mit 2 Kappen. Je 2 Proben photometrierte man nach 20 h Stehen im Wasserbad (bei 25°C thermostatiert); sie dienten zum Aufstellen der Eichkurve. Die anderen 6 wurden 3–4 h mechanisch geschüttelt. Danach verband man 4 von ihnen in Serie, den letzten schloß man an eine Niveauflasche mit dest. Wasser

Tabelle

Konzentration	CO-Volumen bei 760 Torr in ml					m ₄₂₀	ε ₄₂₀ l/Atom Ag · cm
	ge-	nicht	absorbiert	25°C	0°C		
CO	Na-	mes-	absor-				
ppm	OH	sen	biert				
	M						
500	1	0,044	0,024	0,02	0,018	1,44	0,89 · 10 ⁴
400	1	0,035	0,0228	0,0124	0,0113	0,90	0,89 · 10 ⁴
250	1	0,022	0,017	0,0051	0,0047	0,34	0,82 · 10 ⁴
250	5	0,022	0,0182	0,0038	0,0035	0,25	0,81 · 10 ⁴
Mittelwert							0,85 · 10 ⁴

an und überführte seinen Inhalt in andere 3 identische Erlenmeyer-Kolben, ebenfalls durch Verdrängen von Wasser. Gleichzeitig photometrierte man auch die 2 letzten und notierte die Extinktion, welche dem absorbierten CO entsprach. In den 3 überführten Proben bestimmte man das nicht absorbierte Gas mit 10 ml Reagenslösung durch Photometrieren nach 20 h Stehen bei 25°C auf Grund einer schon aufgestellten Eichkurve.

Der hohe Wert von ε₄₂₀ weist auf die feine Dispersion des Silbers hin, welche sich mit der CO- bzw. NaOH-Konzentration nicht bedeutend ändert. Die Lichtabsorption wird merklich von den Fremdkationen, die an die Partikeloberfläche adsorbiert werden, beeinflusst. Hg²⁺-Ionen setzen die Empfindlichkeit gegen CO und H₂ [2] sowie gegen AsH₃ [3] stark herab. Führt man die Reduktion mit CO im Überschuß und in Gegenwart von Cu²⁺-Ionen aus, so substituieren diese die Ag⁺-Ionen [1] unter Entstehung von beständigen Partikeln, während ε₄₂₀ zu 0,42 · 10⁴ bis 0,58 · 10⁴ l/Atom Ag · cm absinkt.

Ähnliche Sole erhält man auch bei der Reduzierung mit AsH₃ oder SbH₃, was die Bestimmung von Mikrogramm-Mengen dieser Elemente ermöglicht [3]. In diesem Fall ist die Absorption quantitativ, die Reduktion schreitet langsamer weiter, so daß die Extinktion mit der Zeit zunimmt. Aus den Eichkurven, welche unter verschiedenen Bedingungen mit AsH₃ aufgestellt wurden [4], ergeben sich Werte von 1,8 · 10⁴ bis 5,1 · 10⁴ l/Mol AsH₃ · cm. Zur globalen Reduktion nach

berechnet man ε₄₂₀ = 0,85 · 10⁴ l/Atom Ag · cm. Der Wert stimmt gut mit dem aus der Reaktion mit CO berechneten überein und spricht für die vollkommene Reduktion durch AsH₃.

Literatur

1. Ciuhandu, G., Giuran, V.: diese Z. **159**, 250 (1958).
2. — Krall, G.: diese Z. **172**, 81 (1960).
3. — Rocsin, M.: diese Z. **172**, 268 (1960); **174**, 118 (1960).
4. — Roşcovanu, A., Cuţui, M.: Chim. Anal. **50**, 489 (1968).
5. — Rusu, V., Diaconovici, M.: diese Z. **208**, 81 (1965).

Dr. G. Ciuhandu
Piaţa Plevnei 5
Timișoara (Rumänien)