

**ANALYTISCHE ANWENDUNG DER
PYRIDIN-RHODANID-KOMPLEXE ZWEIWERTIGER
METALLE NACH EINEM IR-SPEKTROSKOPISCHEN
VERFAHREN
(ANALYSE VON KUPFER-ZINK-LEGIERUNGEN)**

Von

K. ERŐSS-KISS, E. PUNGOR und B. SCHOKET*

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 28. Oktober, 1977

Wir berichten über die IR-spektroskopische Untersuchung von Pyridin-Rhodanid-Mischkomplexen zweiwertiger Übergangsmetalle. Es werden analytische Anwendungsmöglichkeiten beschrieben, nach denen einzelne Metallionen in Gegenwart anderer Metallionen ohne vorherige Trennung bestimmt werden können.

Von den zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten, über die wir bereits in mehreren Veröffentlichungen und Vorträgen (1–4) berichtet haben, möchten wir jetzt das für eine rasche Analyse der Kupfer-Zink-Legierungen ausgearbeitete Verfahren vorführen.

Aus der wäßrigen Lösung von Übergangsmetallionen scheiden sich beim Zusetzen von Pyridin und Ammoniumrhodanid mit Mn(II)-, Co(II)-, Fe(II)- und Ni(II)-Ionen ein Präzipitat der Zusammensetzung $\text{Me(Py)}_4 (\text{NCS})_2$ und mit Zn(II)-, Cu(II)- und Cd(II)-Ionen eines der Zusammensetzung $\text{Me(Py)}_2 (\text{NCS})_2$ aus.

Die IR-Spektren der mit Hilfe verschiedener Metallionen gewonnenen Präzipitate weichen in Abhängigkeit vom Zentralatom in geringem Maße voneinander ab, vor allem im Bereich unter 800 cm^{-1} (Abb. 1, 2, 3). Dadurch gelingt es, in den Spektren der Komplexe der einzelnen Metallionen Absorptionsbänder zu finden, die bei den anderen nicht auf derselben Stelle vorkommen.

In Abb. 4 sind diese sog. »analytischen Stellen« zu sehen; sie ermöglichen mit Hilfe der Spektren in gleichzeitiger Gegenwart mehrerer Metallionen abgeschiedener Mehrkomponentenpräzipitate, unter Anwendung von aus früheren Eichreihen erhaltenen Konzentration-Extinktion-Zusammenhängen ein ausgewähltes Metallion neben anderen ohne vorherige Trennung zu bestimmen.

Die Zuweisung der IR-Spektralbänder ist in Tabelle I zu sehen.

Im weiteren möchten wir die Ausarbeitung der Bestimmung nebeneinander von Kupfer- und Zinkionen darlegen.

* Hauptstadtische Lebensmittelprüfungs- und Chemische Untersuchungsstation, Budapest, Ungarn.

Tabelle I

Interpretation der IR-Spektren der Pyridin-Rhodanid-Komplexe zweiwertiger Übergangsmetalle

Typ der Schwingung	Pyridin	Rhodanidion	Mn— (Py) ₄ (NCS) ₂	Co— (Py) ₄ (NCS) ₂	Ni— (Py) ₄ (NCS) ₂	Fe— (Py) ₄ (NCS) ₂	Cd— (Py) ₂ (NCS) ₂	Cu— (Py) ₂ (NCS) ₂	Zn— (Py) ₂ (NCS) ₂
νC—H Ring	3080		3095	3096	3098	3092	3095	3110	3092
	3050		3084	3086	3088	3068	3050	3070	3062
	2998		3060	3065	3068	3042	3022	3068	3045
	2930		3028	3030	3055	3022	3008	3040	3005
νC≡N			2110				2150	2118	2160
		2005	2090	2118	2130	2094	2113	2115	2098
		2050		2108	2112	2068	2092	2095	2088
					2082		2092		2035
			2010	2022	2030	1930	2048	2050	1928
			1950	1955	1955	1888	1915	1920	1850
			1930	1930	1930	1870			
1 + 6a oder 6a + 12	1627		1634	1633				1632	
1 + 6a	1593								
8a	1578		1604	1599	1603	1605	1598	1604	1611
8b	1570		1576	1572	1570		1570	1572	
19a	1478		1490	1481	1470	1490	1483	1487	1487
						1420			
						1400			
19b	1436		1448	1441	1440	1450	1442	1446	1447
14	1372		1365				1363	1362	1374
6a + 10b	1350			1353	1356	1368		1353	
			1238	1235	1240			1238	1245

9a	1217		1219	1244	1215	1220	1216	1222	1218
15	1145		1156	1148	1152	1150	1149	1155	1154
			1120			1120		1130	
								1098	
18a	1067		1072	1069	1069	1070	1070	1072	1069
12	1031		1044	1038	1042	1040	1036	1043	1047
1	991		1008	1007	1010	1010	1008	1018	1017
			970	970	972	972		965	972
			964	968	964				962
			950	954	954	950			955
			890	889	886	890			
5	942							943	
$\nu\text{C}-\text{S}$		758	802	805	802	810	925	825	850
4	747		768	766	769	760	765	762	760
			755	758	758		753		755
11	700		712	710	713	716	690	698	697
			699	700	700	702			
6b	650		647	642	647	650		670	
6a	601		621	622	623	625	632	637	641
$\delta\text{S}-\text{C}$		488	480	482	480	485	465	477	484
		473	468					468	478
16b	403		420	428	440	430	424	434	424
			417	422	436				413

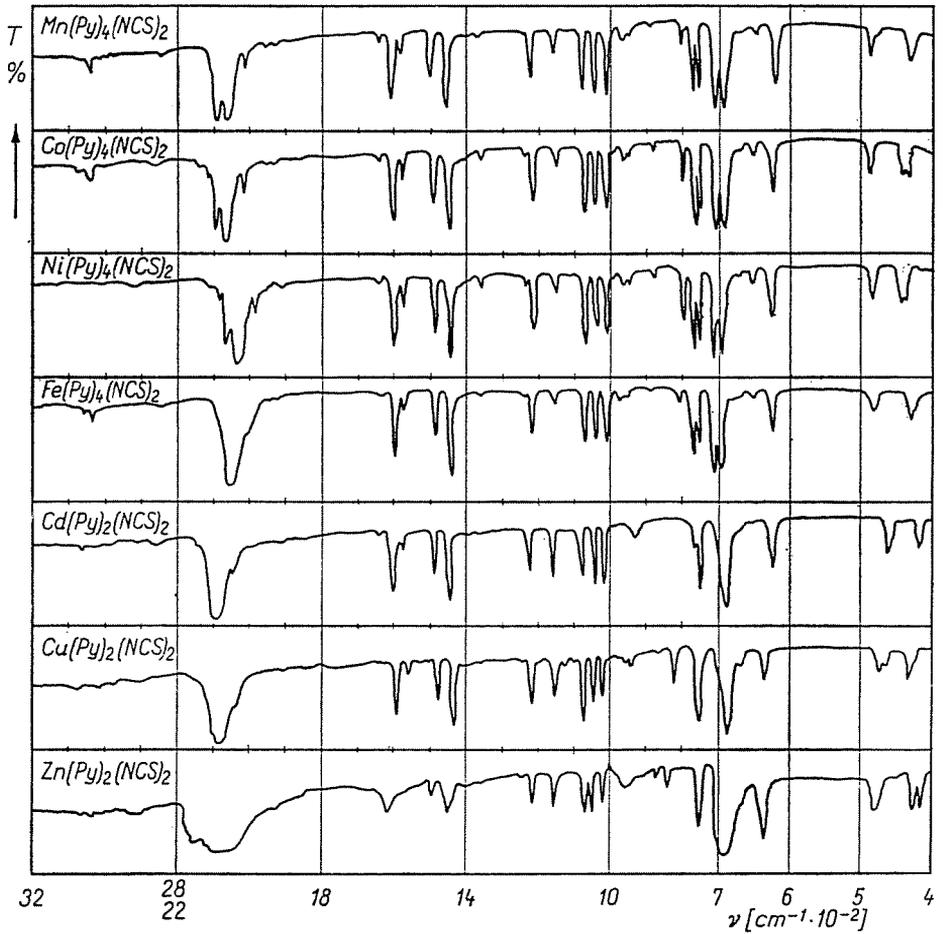


Abb. 1. IR-Spektren der Pyridin-Rhodianid-Komplexe zweiseitiger Übergangsmetalle

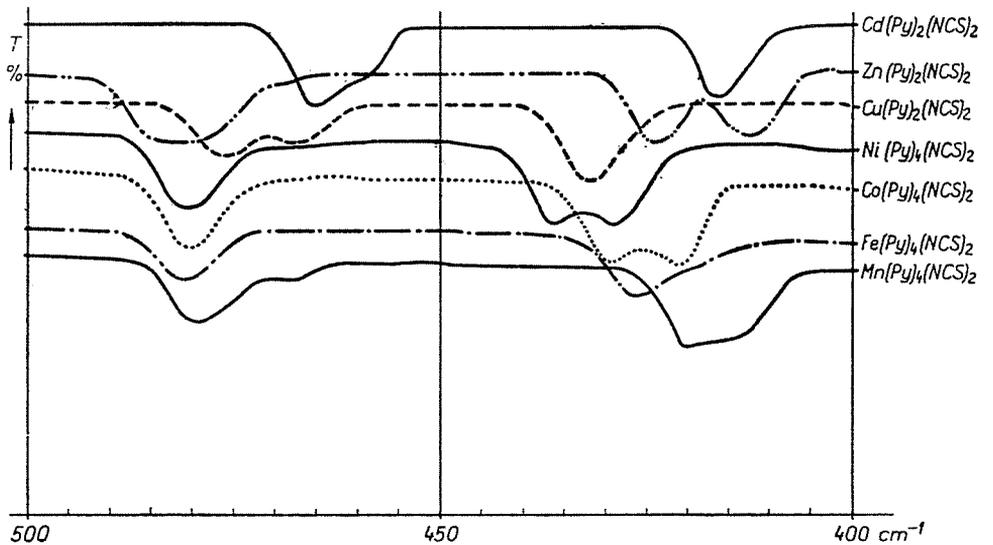


Abb. 2.

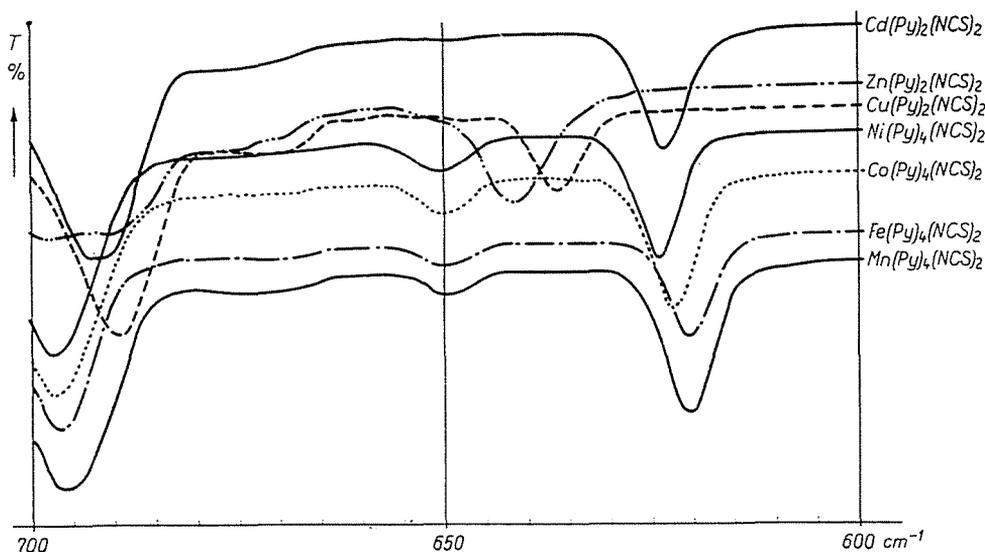


Abb. 2. und 3. Einzelheiten der IR-Spektren der Pyridin-Rhodanid-Komplexe zweiwertiger Übergangsmetalle, an den analytischen Stellen mit verlängerter Abszisse

Versuchsteil und Ergebnisse

Werden die IR-Spektren der Pyridin-Rhodanid-Komplexe von Kupfer- und Zinkionen auf Aufnahmen mit verlängerter Abszisse im Intervall der analytischen Stellen (Abb. 5) untersucht, sind die in Abb. 4 gezeigten analytischen Stellen gut sichtbar.

Das bei 432 cm^{-1} auftretende Band von Kupfer-Pyridin-Rhodanid und das nach der Wilsonschen Bezifferung von der Normalschwingung 16a herrührende Band des Pyridinringes sind für die quantitative Bestimmung von Kupfer neben Zink geeignet.

Das bei 849 cm^{-1} auftretende und aus C-S-Valenzschwingung herrührende Band von Zink-Pyridin-Rhodanid ist für die Bestimmung von Zink neben Kupfer geeignet.

In Anpassung an die Zusammensetzung der zu analysierenden Legierungen wurde nun für die Eichreihe nach Tabelle II mit Hilfe von Stammlösungen mit einer Konzentration von $1\text{ g Metallion}/100\text{ ml}$ zusammengesetzt.

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß das Volumen der Glieder und die Gesamtmetallionenkonzentration in jeder Eichreihe gleich sind (100 ml und $0,1\text{ g Metallion}/100\text{ ml}$), nur das Verhältnis zueinander der Metallionen ist unterschiedlich. Auch das ist zu erkennen, daß sich die Eichung nicht auf den gesamten Konzentrationsbereich, sondern nur auf ein Intervall erstreckt. Dadurch wird ermöglicht, daß man die Abweichung von dem Lam-

Die analytischen Stellen									
Zu bestimmendes Ion	Charakteristisches Band (cm) ⁻¹	Begleitonen							Anwesende Komponenten
		Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	
Mangan	420				+	+			3
	480						+	+	2
	621					+	+		3
	649					+	+	+	4
	799					+	+	+	4
Eisen	427	+						+	3
	481							+	2
	621					+	+		3
	808					+	+	+	4
Kobalt	422				+	+		+	4
	430	+						+	3
	480							+	2
	623					+	+		3
	802					+	+	+	4
Nickel	429	+					+	+	4
	437	+	+	+			+	+	6
	481							+	2
	624					+	+		3
	801					+	+	+	4
Kupfer	432	+					+	+	4
	468	+	+	+	+		+		6
	476							+	2
	636	+	+	+	+			+	6
	826	+	+	+	+		+	+	7
Zink	413		+	+	+	+			5
	424							+	2
	482							+	2
	641	+	+	+	+	+		+	7
	849	+	+	+	+	+		+	7
Kadmium	416		+	+	+	+			5
	465	+	+	+	+		+		6
	624					+	+		3
	932	+	+	+	+		+		6

Abb. 4. Die analytischen Stellen

bert-Beer-Gesetz außer acht läßt. Die Konzentrationsintervalle wurden so gewählt, daß die Daten der zu analysierenden Legierungen sicher erfaßt werden.

Von den Lösungen der Reihe wurden nach Zusetzen von 1 g Ammonium-rhodanid und 5 ml Pyridin in einfacher Weise die Pyridin-Rhodanid-Komplexe abgeschieden. Nach Filtern durch ein Glasfilter G4 und 30 Minuten Trocknen im Exsikkator wurden mit einem Spektrophotometer Zeiss UR-10 in Kalium-

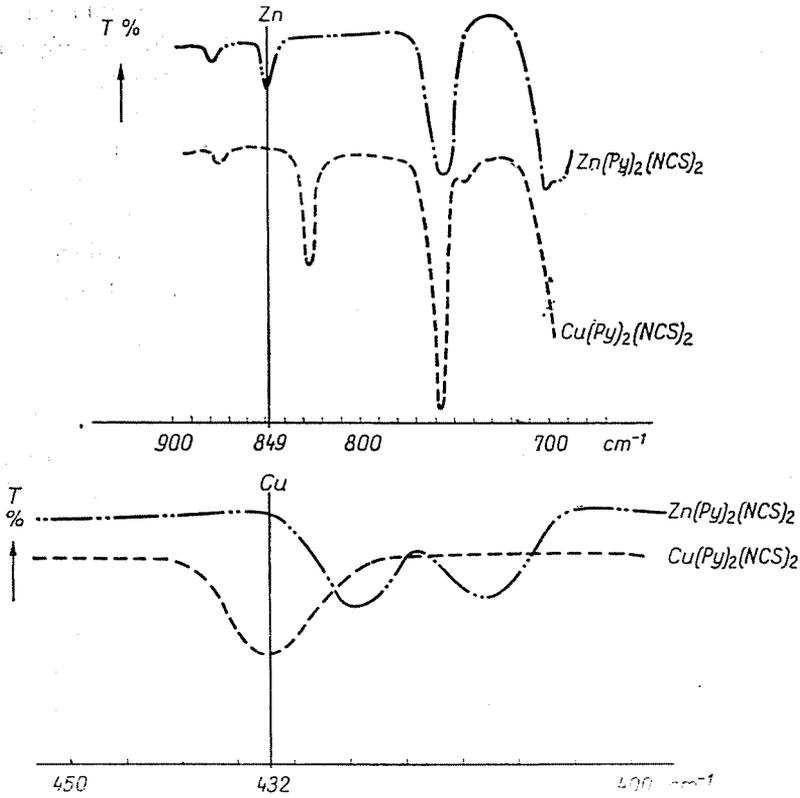


Abb. 5. Die analytischen Stellen für die Nebeneinanderbestimmung von Cu—Zn

Tabelle II

Eichreihe für die Bestimmung von Kupfer-Zink

Lfd. Nr.	Cu		Zn		Dest. Wasser in ml
	Konzentration in %	Eingemessene Stammlösung in ml	Konzentration in %	Eingemessene Stammlösung in ml	
1.	30	3,0	70	7,0	90
2.	35	3,5	65	6,5	90
3.	40	4,0	60	6,0	90
4.	45	4,5	55	5,5	90
5.	50	5,0	50	5,0	90
6.	55	5,5	45	4,5	90
7.	60	6,0	40	4,0	90

bromid-Pastillen in den Intervallen 400 bis 500 und 800 bis 900 cm^{-1} durch Einwägen von 25 mg Probe/1 g Kaliumbromid die IR-Spektren aufgenommen. An den erwähnten analytischen Stellen wurden als Mittelwerte aus fünf parallelen Messungen die Extinktionen ermittelt, sodann die Standardderivations-(S) und Mittelwert-Standarddeviationswerte (S_k) der aus den parallelen Messungen erhaltenen Extinktionsdaten bestimmt. Nun wurde die Gleichung der Geraden, die den Zusammenhang Konzentration-Extinktion beschreiben, aufgestellt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle III dargestellt. Die Berechnungen wurden unter Anwendung der Programmierungssprache PL/1 auf einem Rechner IBM 360/40 durchgeführt.

Die erhaltenen Zusammenhänge wurden durch die Analyse von Legierungen bekannter Zusammensetzung ausprobiert.

Die Legierungen wurden in Salpetersäure gelöst, nach Entfernen der nitrosen Dämpfe mit Wasser auf 100 ml verdünnt und aus den Lösungen die Pyridin-Rhodanid-Komplexe abgetrennt. Aus diesen wurden wie bei den

Tabelle III
Meßergebnisse bei der Nebeneinanderbestimmung von Cu—Zn

Lfd. Nr.	Konzentration in ‰	Mittlere Extinktion	S	S%	S_k	$S_k\%$
1.	30 Cu	0,211	0,0085	4,02	0,0038	1,80
2.	35 Cu	0,242	0,0040	1,57	0,0018	0,75
3.	40 Cu	0,271	0,0038	1,42	0,0017	0,63
4.	45 Cu	0,311	0,0047	1,50	0,0021	0,67
5.	50 Cu	0,345	0,0057	1,66	0,0026	0,74
6.	55 Cu	0,376	0,0024	0,63	0,0011	0,28
7.	60 Cu	0,402	0,0069	1,71	0,0031	0,77
1.	70 Zn	0,297	0,0035	1,18	0,0016	0,53
2.	65 Zn	0,276	0,0048	1,74	0,0022	0,78
3.	60 Zn	0,259	0,0025	0,97	0,0011	0,43
4.	55 Zn	0,238	0,0034	1,41	0,0015	0,63
5.	50 Zn	0,231	0,0033	1,54	0,0015	0,68
6.	45 Zn	0,196	0,0023	1,17	0,0010	0,52
7.	40 Zn	0,177	0,0031	1,76	0,0014	0,78

Gleichungen der Eichgeraden

$$E_{432 \text{ cm}^{-1}} = 0,0065 C_{\text{Cu}} + 0,0146$$

$$E_{849 \text{ cm}^{-1}} = 0,0040 C_{\text{Zn}} + 0,1480$$

Gliedern der Eichreihe durch genaue Einwaage (25 mg/1 g Kaliumbromid) unter den gleichen Bedingungen wie bei der Eichreihe Pastillen bereitet. Es wurden die IR-Spektren aufgenommen, an den analytischen Stellen die Extinktionswerte bestimmt, sodann mit Hilfe der obigen Gleichungen die Kupfer- und Zinkkonzentrationen errechnet. Auch hier wurden aus fünf parallelen Messungen je Legierung die Streuungen ermittelt.

Von mehreren analysierten Proben sind die Meßergebnisse einer Probe in Tabelle IV dargestellt.

Tabelle IV
Ergebnisse der Analyse einer Cu—Zn-Legierung

	Wahre Konzentration in %	Mittlere Extinktion	S	S%	S _k	S _k %	Berechnete Konzentration in %	Absoluter Fehler in %	Relativer Fehler in %
Cu	47,21	0,328	0,0044	1,35	0,0020	0,606	48,06	0,85	1,80
Zn	53,00	0,230	0,0039	1,70	0,0017	0,759	53,30	0,30	0,57

Zusammenfassung

Von den Verfassern wurde die quantitative Bestimmung von Kupfer- und Zinkionen mit Hilfe der IR-Spektren ihrer Pyridin-Rhodanid-Komplexe nebeneinander, ohne Trennung durchgeführt, u. zw. an den analytischen Stellen 432 und 849 cm⁻¹ mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ rel. Fehler.

Literatur

1. ERŐSS-KISS, K.—PUNGOR, E.: Periodica Polytechnica, 18. 1974. 25—33
2. ERŐSS-KISS, K.—PUNGOR, E.: Colloquium Spectroscopicum Internationale, XVII. Firenze, Vol. II. p. 423—429
3. ERŐSS-KISS, K.—SZABÓ, E.—PUNGOR, E.: VIII. Transdanubische Analytische Konferenz. Székesfehérvár, 1972.
4. ERŐSS-KISS, K.—PUNGOR, E.—BOROS, J.: National Conference on Analytical Chemistry, Braşov, Romania, 1971. und VIII. Transdanubische Analytische Konferenz Székesfehérvár, 1972.

Prof. Dr. Ernő PUNGOR }
 Dr. Klára ERŐSS-KISS } H-1521 Budapest
 Bernadette SCHOKET }