

ANALYTISCHE ANWENDUNG DER PYRIDIN— RHODANID-KOMPLEXE ZWEIWERTIGER METALLE NACH EINEM IR-SPEKTROSKOPISCHEN VERFAHREN

(ANALYSE VON KUPFER—NICKEL—MANGAN-LEGIERUNGEN)

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

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 6. Juli 1975

In der Veröffentlichung berichten wir 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—Mangan—Nickel-Legierungen ausgearbeitete Verfahren vorführen.

Aus der wäßrigen Lösung von Übergangsmetallionen scheidet 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 $\text{Me(Py)}(\text{NCS})_2$ 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). Dadurch gelingt es, in den Spektren der Komplexe den einzelnen Metallionen Absorptionsbänder zu finden, die bei den anderen nicht auf derselben Stelle vorkommen.

In Abb. 2 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 Eichkurven erhaltenen Konzentration—Extinktion-Zusammenhängen ein ausgewähltes Metallion neben anderen ohne vorherige Trennung zu bestimmen.

Im weiteren möchten wir die Bestimmung von Kupfer-, Nickel- und Manganionen nebeneinander darlegen.

* Feinstrickwarenfabrik Budapest

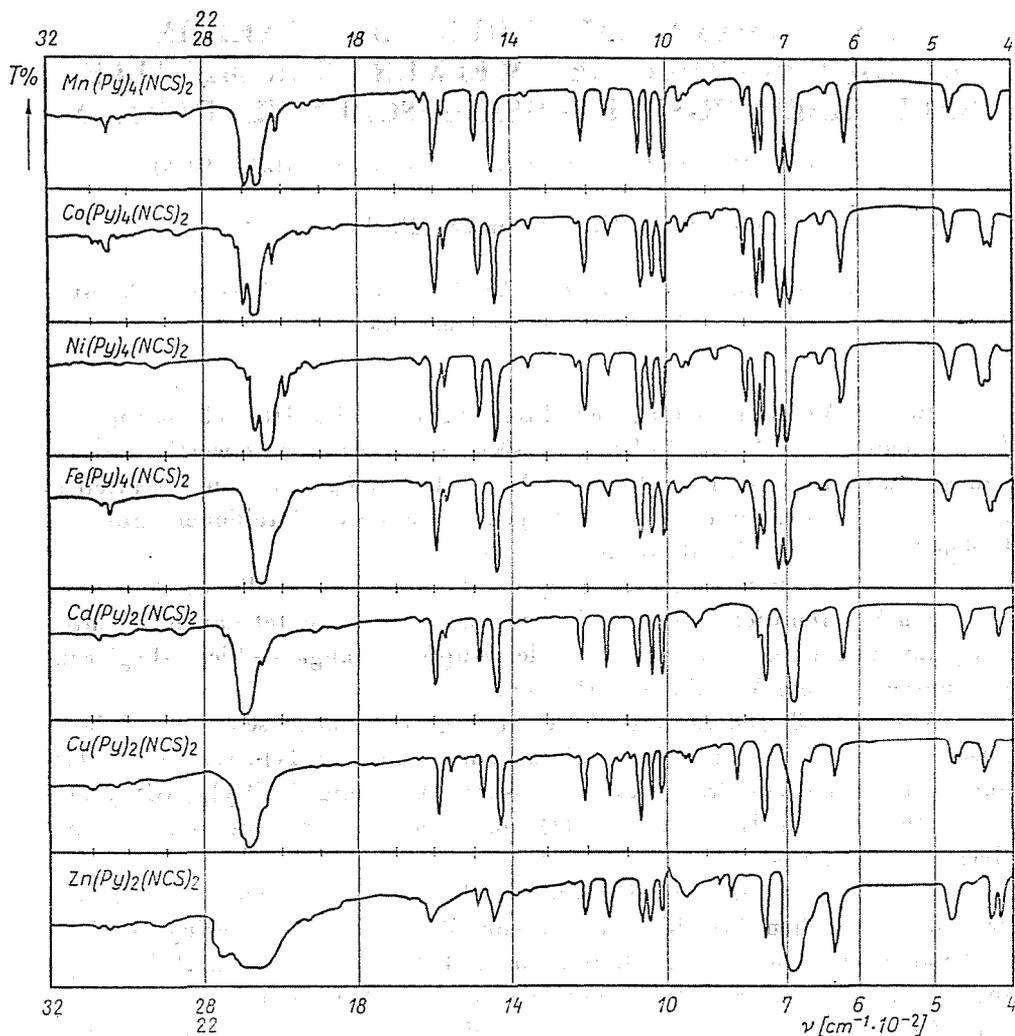


Abb. 1. IR-Spektren der Pyridin-Rhodanid-Komplexe zweiwertiger Übergangsmetalle

Versuchsteil und Ergebnisse

Werden die IR-Spektren der Pyridin—Rhodanid-Komplexe von Kupfer-, Nickel- und Manganionen auf Aufnahmen mit verlängerter Abszisse (Abb. 3) untersucht, sind die in den vorigen Abbildungen gezeigten analytischen Stellen gut sichtbar.

Das bei 636 cm^{-1} auftretende Band von Kupferpyridinrhodanid und das nach der Wilsonschen Bezifferung von der Normalschwingung 6a herrührende Band des Pyridinringes sind für die quantitative Bestimmung von Kupfer neben Nickel und Mangan geeignet.

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. 2. Die analytischen Stellen

Das bei 437 cm⁻¹ auftretende Band von Nickelpyridinrhodanid und das von der Normalschwingung 16b herrührende Band des Pyridinringes sind für die Bestimmung von Nickel neben Kupfer und Mangan geeignet. Die Voruntersuchungen zeigten, daß das Verfahren genauer ist, wenn die Extinktion bei 439 cm⁻¹ gemessen wird, hier hat nämlich das Kupfer keine Störwirkung mehr, während bei Maximum 437 cm⁻¹ diese Störung noch vorhanden ist.

Zur Bestimmung von Mangan neben Kupfer und Nickel ist das von dem Pyridinring herrührende Band der Normalschwingung 16b des Mangan-

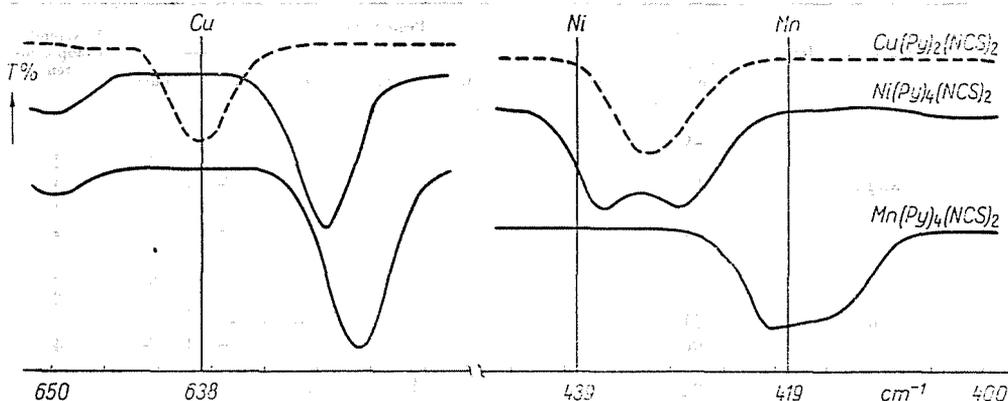


Abb. 3. Die analytischen Stellen für die Nebeneinanderbestimmung von Cu—Ni—Mn

pyridinrhodanids geeignet, dessen Extinktion an der Stelle 419 cm^{-1} gemessen wurde.

Zür Ermittlung der Eichkurven wurden nach Tab. 1. der zu analysierenden Legierung entsprechende Mischungen bereitet.

Tabelle 1
Eichreihe für die Bestimmung von Kupfer—Nickel—Mangan

Lfd. Nr.	Cu		Mn		Ni		Dest. Wasser in ml
	Konzentration in %	Eingemessene Stammlösung in ml	Konzentration in %	Eingemessene Stammlösung in ml	Konzentration in %	Eingemessene Stammlösung in ml	
1.	20	2,0	40	4,0	40	4,0	90
2.	26	2,6	37	3,7	37	3,7	90
3.	34	3,4	33	3,3	33	3,3	90
4.	40	4,0	30	3,0	30	3,0	90
5.	46	4,6	27	2,7	27	2,7	90
6.	54	5,4	23	2,3	23	2,3	90
7.	60	6,0	20	2,0	20	2,0	90

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß das Volumen der Glieder und die Gesamtmetallionenkonzentration in jeder Eichreihe gleich sind ($0,1\text{ g}/100\text{ ml}$), nur das Verhältnis der Metallionen zueinander unterschiedlich ist. 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 Lambert—Beerschen-Gesetz außer acht läßt. Die Konzentrationsintervalle wurden so gewählt, daß die Daten der zu analysierenden Legierungen sicher erfaßt werden.

Aus den Lösungen der Reihe wurden durch Zusetzen von 1 g Ammoniumrhodanid 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 Kaliumbromid-Pastillen im Intervall 400 bis 700 cm^{-1} die IR-Spektren aufgenommen. An den erwähnten analytischen Stellen wurden als Mittelwerte aus fünf parallelen Messungen die Extinktionen ermittelt, sodann die Standarddeviations- (s) und Mittelwert-Standarddeviationswerte (Sk) 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 2 dargestellt. Die Berechnungen wurden unter Anwendung der Programmierungssprache PL/1 auf einem Rechner IBM 360/40 durchgeführt.

Tabelle 2

Meßergebnisse bei der Bestimmung von Cu-Ni-Mn nebeneinander

Lfd. Nr.	Konzentration in %	Mittlere Extinktion	S	S in %	Sk	Sk in %	
1.	20	0,066	0,0065	9,88	0,0029	4,42	Cu
2.	26	0,110	0,0082	7,41	0,0036	3,31	
3.	34	0,183	0,0120	6,53	0,0053	2,92	
4.	40	0,225	0,0065	2,88	0,0029	1,29	
5.	46	0,281	0,0030	1,08	0,0014	0,48	
6.	54	0,337	0,0055	1,62	0,0024	0,72	
7.	60	0,377	0,0042	1,10	0,0019	0,49	
1.	40	0,461	0,0061	1,32	0,0027	0,59	Ni
2.	37	0,448	0,0061	1,37	0,0027	0,61	
3.	33	0,410	0,0055	1,35	0,0025	0,60	
4.	30	0,395	0,0073	1,84	0,0032	0,82	
5.	27	0,379	0,0050	1,33	0,0022	0,59	
6.	23	0,351	0,0046	1,31	0,0021	0,58	
7.	20	0,326	0,0016	0,50	0,0007	0,22	
1.	40	0,248	0,0042	1,70	0,0019	0,76	Mn
2.	37	0,233	0,0056	2,39	0,0025	1,07	
3.	33	0,225	0,0040	1,78	0,0018	0,79	
4.	30	0,212	0,0045	2,11	0,0020	0,94	
5.	27	0,201	0,0054	2,67	0,0024	1,19	
6.	23	0,195	0,0040	2,07	0,0018	0,92	
7.	20	0,185	0,0036	1,96	0,0016	0,88	

Cu Gleichungen $E = 0,0079 C_{\text{Cu}} - 0,0905$
 Ni der $E = 0,0067 C_{\text{Ni}} - 0,1948$
 Mn Eichgeraden $E = 0,0031 C_{\text{Mn}} - 0,1219$

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

Die Legierungen wurden in Salpetersäure gelöst, dann aus den wasser- verdünnten Lösungen die Pyridin—Rhodanid-Komplexe abgetrennt; die IR-Spektren letzterer wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Eichreihe aufgenommen und an den analytischen Stellen die Extinktionswerte bestimmt; mit Hilfe der Gleichungen wurden schließlich die Konzentrationen errechnet. Auch hier wurden aus fünf parallelen Messungen je Legierung die Streuungen ermittelt. Die Ergebnisse einer Analyse sind in Tab. 3 gegeben.

Tabelle 3

Ergebnisse der Analyse einer Cu—Ni—Mn-Legierung

	Gegeb. Konzentration in %	Mittlere Extinktion	S	S in %	Sk	Sk in %	Berechnete Konzentration in %	Absoluter Fehler in %	Relativer Fehler in %
Cu	42,90	0,256	0,0052	1,98	0,0023	0,88	43,90	+ 1,01	+ 2,31
Mn	27,60	0,382	0,0048	1,25	0,0021	0,55	28,00	+ 0,40	+ 1,45
Ni	29,40	0,215	0,0060	2,75	0,0027	1,23	30,10	+ 0,70	+ 2,41

Zusammenfassung

Von den Verfassern wurde die quantitative Bestimmung von Kupfer-, Nickel- und Manganionen mit Hilfe der IR-Spektren ihrer Pyridin—Rhodanid-Komplexe nebeneinander, ohne Trennung durchgeführt, u. zw. an den analytischen Stellen 636, 439 und 419 cm^{-1} mit einer Genauigkeit von 1—2,5% rel. Fehler.

Literatur

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

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