

# IR-SPEKTROSKOPISCHE ANALYSE DER PYRIDIN-RHODANID-KOMPLEXE VON ÜBERGANGSMETALLEN

(BESTIMMUNG VON EISEN)

Von

K. ERŐSS-KISS und E. PUNGOR

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 23. Mai 1973)

In dieser Arbeit möchten wir über IR-spektroskopische Untersuchungen von zweiwertigen Pyridin-Rhodanid-Mischkomplexen berichten. Es werden die analytischen Anwendungsmöglichkeiten beschrieben, wo die einzelnen Metallionen in Gegenwart mehrerer Metallionen, ohne vorherige Abtrennung bestimmt werden. Von den erschlossenen Möglichkeiten gehen wir näher auf die Eisenbestimmung ein. Man beschäftigt sich schon seit langem mit den Eigenschaften der Pyridin-Rhodanid-Komplexe von Übergangsmetallen und mit deren analytischer Anwendung, die IR-Spektren wurden jedoch für analytische Zwecke noch nicht herangezogen.

Aus wäßrigen Lösungen zweiwertiger Übergangsmetallionen scheiden sich in Gegenwart von Pyridin und Rhodanidionen Niederschläge aus, die für Mn(II)-, Co(II)-, Fe(II)- und Ni(II)-Ionen die Zusammensetzung  $\text{Me(Py)}_4(\text{SCN})_2$  und für Cd(II)-, Zn(II)- und Cu(II)-Ionen die Zusammensetzung  $\text{Me(Py)}_2(\text{SCN})_2$  aufweisen; sie wurden zuerst von SPACU und DICK [1] hergestellt.

Die Interpretation der IR-Spektren der Komplexe selbst sowie der Liganden wurde von zahlreichen Verfassern [2—13] behandelt.

## Experimenteller Teil und Ergebnisse

Im Laufe unserer Versuche wurden die Pyridin-Rhodanid-Komplexe von Mn(II)-, Co(II)-, Ni(II)-, Fe(II)-, Cd(II)-, Cu(II)- und Zn(II)-Ionen bereitet, sodann unter Anwendung der KBr Pastillentechnik, mit Hilfe eines IR-Spektrophotometers der Firma Zeiss die IR-Spektren der Komplexe im Wellenbereich  $3200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen (Abb. 1).

In Anlehnung an die genannten Quellenwerke wird die Deutung der Bande in den Spektren in Tabelle 1 gezeigt.

Durch den Vergleich der IR-Spektren wurden die Unterschiede geprüft, die in Abhängigkeit von dem zentralen Metallatom in den IR-Spektren der einzelnen Metallkomplexe zu verzeichnen sind. Auf der Grundlage dieser Unterschiede ließen sich in den IR-Spektren der in gleichzeitiger Gegenwart mehrerer Metallionen abgetrennten Mehrkomponenten-Niederschläge sog. »analytische

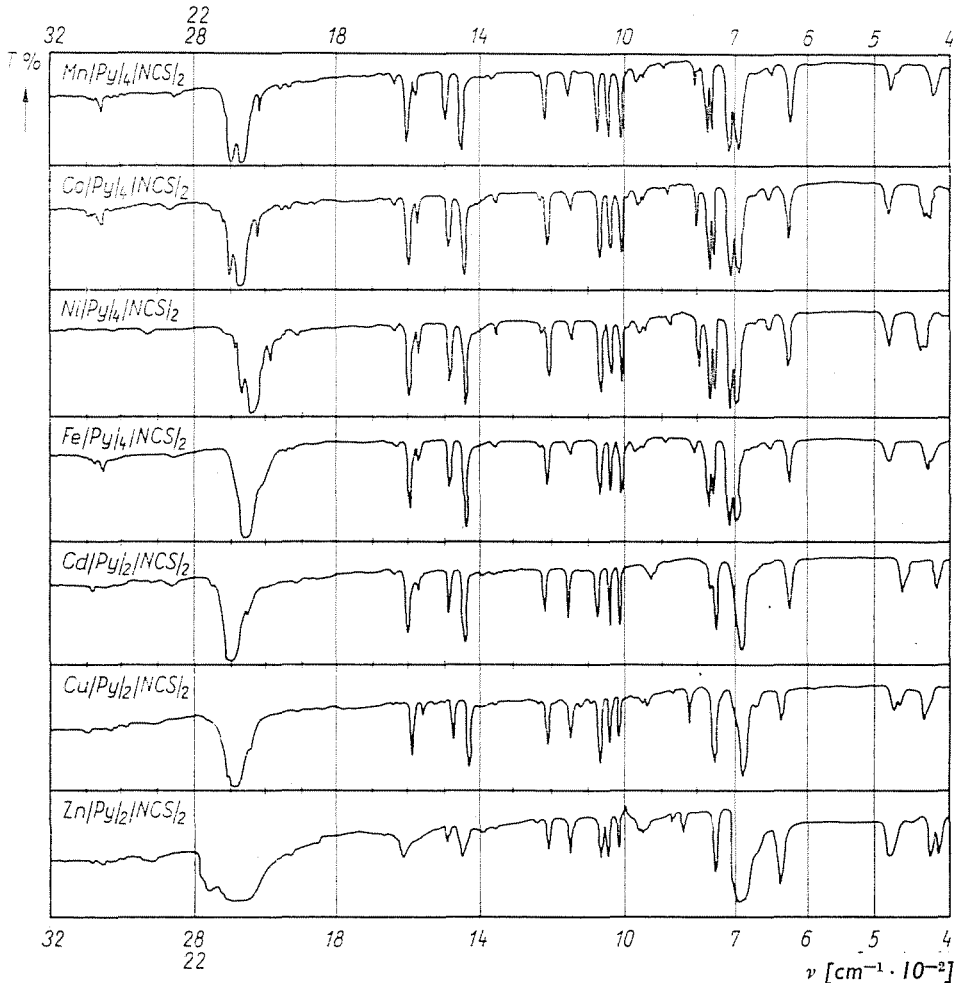


Abb. 1. IR-Spektren der Pyridin-Rhodanid-Komplexe zweiwertiger Übergangsmetalle

Stellen« finden, wo eine ausgewählte Komponente ohne vorherige Abtrennung, neben den anderen bestimmt werden kann. Diese analytischen Stellen sind in Abb. 2 zusammengefaßt.

Von den obengenannten Möglichkeiten soll in dieser Arbeit die Bestimmung des Eisens behandelt werden. Von den für Eisen anwendbaren sechs verschiedenen Bestimmungsmöglichkeiten in Abb. 2 wurde für die Bestimmung von Eisen neben Mangan und Nickel ohne vorherige Abtrennung ein Verfahren erarbeitet, das wir zu der Analyse von Legierungen auf Eisen-Nickel-Basis verwendeten.

Eisen läßt sich neben Nickel und Mangan mit Hilfe seiner von der Normalschwingung 16 b des Pyridinliganden des Eisenpyridin-Rhodanid-Komplexes herrührenden Bande bei  $430 \text{ cm}^{-1}$  bestimmen.

Tabelle 1

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

Type der Schwingung	Pyridin	Rhoda- nidion	Mn-- (Py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Co . (Py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Ni . (Py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Fe-- (Py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Cd-- (Py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Cu-- (Py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Zn-- (Py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>
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
			2110				2150	2118	2160
νC≡N		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	1214	1215	1220	1216	1222	1218
15	1145		1156	1148	1152	1150	1149	1155	1154

Tabelle I (Cont.)

Type der Schwingung	Pyridin	Rhoda- nidion	Mn— (Py) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Co— (Py) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Ni— (Py) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Fe— (Py) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Cd— (Pp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Cu— (Py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	Zn— (Py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>
			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	
$\nu$ C—S		758	802	805	802	810	925	825	850
	747		768	766	769	760	765	762	760
4			755	758	758		753		755
	700		712	710	713	716	690	698	697
11			699	700	700	702			
6b	650		647	642	647	650		670	
6a	601		621	622	623	625	632	637	641
		488	480	482	480	485	465	477	484
$\delta$ S—C		473	468					468	478
	403		420	428	440	430	424	434	424
16b			417	422	436				413

Um die für die Ausarbeitung des Bestimmungsverfahrens erforderliche Eichreihe herzustellen, wurden die Stammlösungen von Metallionen zusammengesetzt, die in den bei der Erprobung der Methode benutzten Legierungsproben vorkamen. Tabelle 2 enthält die Zusammensetzungen dieser Legierungen, die vorher nach bekannten, klassischen Analyseverfahren bestimmt wurden.

Zu Bestimmen des ion	Charakteristisches Band (cm <sup>-1</sup> )	Begleitungen							Anwesende Komponenten
		Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
Nickel	436								6
	802								5
Mangan	420								3
	480								2
	625								3
	802								5
Kobalt	428								3
	480								2
	622								3
	650								3
	805								4
	970								3
Eisen	430								3
	485								2
	625								3
	770								3
	810								7
	972								3
Kadmium	416								2
	465								4
	630								3
	925								6
Kupfer	420								3
	434								4
	470								3
	634								6
	825								7
	945								4
Zink	473								4
	424								3
	640								6
	850								7

Abb. 2. Möglichkeiten der Bestimmungen

Tabelle 2

Zusammensetzung der für die Erprobung des Eisenbestimmungsverfahrens benutzten Legierungen

Komponenten	Zeichen der Proben und Prozentanteile der Komponenten						
	Z8	Z10	Z12	Z14	Z16	Z18	Z20
Fe	65,93	63,88	60,46	57,30	55,95	50,18	46,10
Ni	32,04	35,13	38,20	41,32	43,18	49,00	52,03
Mn	0,12	0,11	0,14	0,48	0,52	0,17	1,03

Der von den 100 Prozenten fehlende Anteil besteht aus in ganz geringen Mengen vorkommendem Chrom, Silizium und Phosphor, die jedoch das Verfahren nicht stören.

Für die Herstellung der Eichreihe wurden die Stammlösungen der genannten Metallionen so eingewogen, daß sich eine Gesamtmetallionenkonzentration von 0,1 g/100 ml ergab, wobei die Eisenmenge zwischen 10 und 90% schwankte. Das Einwaageverhältnis bzw. die Zusammensetzung der Eichreihe wird in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3  
Zusammensetzung der Glieder der Eichreihe

Komponenten	Prozentuale Zusammensetzung						
	1	2	3	4	5	6	7
Fe(II)	10,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	90,0
Ni(II)	89,5	69,5	59,5	49,5	39,5	29,5	9,5
Mn(II)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Cr(III)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Von den Gliedern der Eichreihe wurden die Pyridin-Rhodanid-Niederschläge abgetrennt, wobei zu 100 ml wäßriger Lösung 1 g Ammoniumrhodanid und 5 ml Pyridin zugesetzt wurden. Die Niederschläge wurden mit einem Glasfilter G4 gefiltert, in einem Vakuumexsikkator eine halbe Stunde lang getrocknet, schließlich wurden im Wellenbereich der ausgewählten analytischen Stelle die IR-Spektren aufgenommen. Es wurden bei je einer Konzentration sechs parallele Messungen nach dem KBr-Pastillenverfahren mit Einwaagen von je 5 mg Niederschlag/1 g Kaliumbromid durchgeführt. Es wurden die Extinktion der untersuchten Bande nach dem Grundlinien-Verfahren, die Standardabweichung der Extinktionswerte der parallelen Messungen und die Standardabweichung des Mittelwertes mit einer Rechenanlage IBM 360/40 unter Anwendung der Programmiersprache PL/I berechnet. Auch die Gleichung der Geraden, die den Zusammenhang zwischen der Eisenkonzentration und zwischen der an der analytischen Stelle  $430\text{ cm}^{-1}$  gemessenen Extinktion darstellt, sowie die Werte der Richtungstangente, des Achsenschnitts und der Streuung des Abgleichs wurden auf rechen technischem Wege mit einem Rechenprogramm auf der Grundlage des Prinzips der kleinsten Quadrate ermittelt. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Der Achsenschnitt wird durch den von den neben dem Eisen vorhandenen Komponenten verursachten Verlust herbeigeführt.

Das erarbeitete Verfahren wurde durch die Analyse von Legierungen bekannter Zusammensetzung geprüft (Tabelle 2). Von den Legierungen wurde je 0,1 g in einem Gemisch von 2 ml konzentrierter Salzsäure und 3 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und nach Versieden der nitrosen Dämpfe auf 100 ml aufgefüllt. Von der erhaltenen Lösung wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Eichreihe die Pyridin-Rhodanid-Komplexe abge-

Tabelle 4

Rechenwerte des Zusammenhangs Eisenkonzentration-Extinktion

Nr.	Konzentr. %	S	S %	S <sub>k</sub>	S <sub>k</sub> %
1	10	0,002	5,19	0,001	2,59
2	30	0,002	2,64	0,001	1,32
3	40	0,000	0,00	0,000	0,00
4	50	0,000	0,00	0,000	0,00
5	60	0,003	2,42	0,001	0,80
6	70	0,003	2,24	0,001	0,74
7	90	0,003	1,82	0,001	0,61

Gleichung der Beziehung Eisenkonzentration-Extinktion  $E = 0,0016, c + 0,025$ .

Streuung der Richtungstangente: 0,0000

Streuung des Achsenschnitts: 0,0012

Streuung der Geraden: 0,0018

trennt, sodann wurden nach Filtrieren und Trocknen in KBr-Pastillen, bei einer Einwaage von 5 mg Niederschlag pro 1 g KBr, IR-Spektren aufgenommen. In den Spektren wurden die Extinktionen der Banden bei  $430 \text{ cm}^{-1}$ , die Standardabweichungen der Extinktionswerte der Parallelmessungen, die Eisenkonzentration sowie die absoluten und relativen Fehler mit Hilfe des genannten Rechenprogramms bestimmt. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

Rechenwerte der Analyse von Eisen-Nickel-Legierungen

Probe	Ist-Wert %	S	S%	S <sub>k</sub>	S <sub>k</sub> %	Gemessener Wert %	Absolut	Relativ
							Fehler (%)	
Z8	65,93	0,006	4,61	0,002	1,53	65,63	-0,31	-0,40
Z10	63,88	0,006	4,77	0,002	1,59	62,88	-1,01	-1,50
Z12	60,46	0,008	6,63	0,003	2,48	59,75	-0,71	-1,10
Z14	57,30	0,016	3,85	0,001	1,19	56,56	-0,74	-1,20
Z16	55,95	0,008	6,86	0,003	2,57	57,19	1,24	2,20
Z18	50,18	0,005	4,69	0,002	1,87	51,00	0,82	1,60
Z20	46,10	0,003	2,97	0,001	0,99	47,50	1,40	3,00

Aus den Angaben der Tabelle ist zu erkennen, daß das Eisen neben Ni und Mn mit Hilfe der Bande bei  $430 \text{ cm}^{-1}$  des Eisenpyridin-Rhodanid-Komplexes ohne Abtrennung bestimmt werden kann. Es handelt sich um ein einfaches und rasches Verfahren. Nach Lösen der Legierung, Abscheiden (1 Stunde) und Trocknen des Niederschlags (eine halbe Stunde) und Aufnahme des Spektrums (eine Viertelstunde) ist nur der Extinktionswert dieser Bande in die Gleichung der Eichgeraden einzusetzen. Mit Hilfe der Gleichung läßt sich der prozentuale Eisengehalt berechnen.

### Zusammenfassung

In der Arbeit wird über IR-spektroskopische Untersuchung der Pyridin-Rhodanid-Mischkomplexe zweiwertiger Übergangsmetalle berichtet.

Es werden die analytischen Möglichkeiten gezeigt, einzelne Metallionen in Gegenwart mehrerer Metallionen ohne vorherige Trennung zu bestimmen. Von den angedeuteten Möglichkeiten wird das von den Verfassern für die Bestimmung von Eisen neben Nickel und Mangan erarbeitete Verfahren dargelegt, das von ihnen für die Analyse von Legierungen auf Eisen-Nickel-Basis benutzt wurde. Bei den Methoden liegen die Werte der Standarddeviation zwischen 4–6% und der relative Fehler beträgt  $\pm 3\%$ .

### Literatur

1. SPACU, G.—DICK, J.: Z. Anal. Chem., **64**, 338 (1924).
2. WILMHURST, J. E.—BERNSTEIN, H. I.: Canad. J. Chem. **35**, 1183 (1957).
3. GILL, N. S.—NYHOLM, R. S.: J. Inorg. Nucl. Chem. **18** (1961).
4. KLINE, C. H.—EURKEVICH, J.: J. Chem. Phys. **12**, 300 (1960).
5. GREENWOOD, N. N.—WADE, K.: J. Chem. Soc. 1130 (1960).
6. BICELK, L.: Ann. Chim. (Rome) **48**, 749 (1958).
7. BASALO, F.—BADDLY, W. H.—BURMEISTER, J. L.: Inorg. Chem. **3**, 1202 (1964).
8. TURCO, A.—PECILE, C.: Nature, **191**, 66 (1961).
9. LEWIS, J.—NYHOLM, R. S.—SMITH, P. S.: J. Chem. Soc. 4590 (1961).
10. BURMEISTER, J. L.—BASOLO, F.: J. Inorg. Chem. **3**, 1587 (1964).
11. FORSTER, D.—GOODGAME, D. M. L.: *ibid.* **4**, 715 (1965).
12. SPACU, P.—TEODORESCU, M.—LEPADATU, C.: Rev. Roum. Chim. **9**, 39 (1964).
13. CLARK, R. J. H.—WILLIAMS, C. S.: Spectrochim. Acta **22**, 1081 (1966).

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