

DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON METALLANTHRANILAT-NIEDERSCHLÄGEN

Von

L. ERDEY und G. LIPTAY

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 23. Januar 1963)

Das Natriumsalz der Anthranilsäure (*o*-Amino-benzolsäure) wurde zuerst von FUNK und DITT [1] als gravimetrisches Reagens von Metallionen empfohlen. Der Niederschlag kann sowohl nach dem Gewicht als auch maßanalytisch bestimmt werden. Natriumanthranilat gibt mit den folgenden zweiwertigen Ionen in neutraler oder schwach saurer Lösung einen Niederschlag: Zink, Cadmium, Kobalt, Kupfer(II), Nickel, Blei, Mangan und Quecksilber(II). Anthranilsäure wird besonders dann zur Bestimmung verwendet, wenn die Lösung neben den erwähnten Ionen Alkali-, Erdalkalitionen oder Ammoniumsalze enthält. Vorteilhaft ist dabei, daß der Niederschlag, in dessen Struktur unter Beitritt des Metallions ein sechsgliedriger Chelatring entsteht, in Wasser und in Alkohol sehr schlecht löslich ist. Salzsäure setzt überdies aus dem Niederschlag Anthranilsäure frei, die bromatometrisch titriert werden kann.

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung analytischer Niederschläge [2—5] wurden an unserem Lehrstuhl die Metallanthranilat-Niederschläge einem derivatographischen Studium unterworfen, über dessen Ergebnisse in dieser Mitteilung berichtet wird.

Mit Hilfe des Derivatographen [6] kann man die Temperatur der Probe messen und gleichzeitig die thermogravimetrische (TG), die derivative thermogravimetrische (DTG) und die die Enthalpieänderung darstellende differentialthermoanalytische (DTA) Kurven ermitteln. Die Registrierung der thermischen Kurven erfolgt automatisch in Funktion der Zeit, zur besseren Anschaulichkeit und Vergleichbarkeit wurden jedoch die Kurven in Funktion der Temperatur umgezeichnet. Aus denselben Gründen wurden an der Ordinate die jeweiligen Substanzmengen in Prozenten aufgetragen.

Die Prüfsubstanz befand sich bei den Untersuchungen in einem 17 mm hohen Platintiegel von 13 mm Durchmesser und spezieller Form. Die Aufheizungsgeschwindigkeit betrug $10^{\circ}/\text{min}$. Die Aufnahmen geschahen im allgemeinen in Luft, wenn nötig in Kohlendioxid- oder Stickstoffatmosphäre. Als Inertstoff diente stets bei 1500°C geglühtes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Das Fällen erfolgte immer genau nach der gegebenen Vorschrift, wonach der Niederschlag im Trockenschrank bei 40°C bis zur Gewichtsbeständigkeit

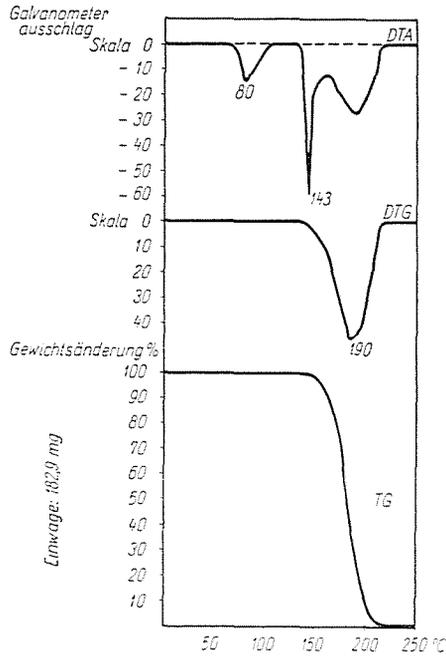


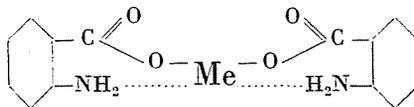
Abb. 1

getrocknet wurde. Der so behandelte Niederschlag diente als stöchiometrischer Wert als Bezugsgrundlage für die prozentuale Darstellung.

Zuerst wurde die reine Anthranilsäure thermisch untersucht (Abb. 1). Die Aufheizungsgeschwindigkeit betrug $3^{\circ}/\text{min}$. Wie zu sehen, ist die Verbindung bis zu ihrem Schmelzpunkt gewichtsbeständig. Bei 80°C zeigt sich ein endothermischer, irreversibler Effekt. Der Schmelzpunkt läßt sich an der DTA-Kurve bei 143°C an einer endothermischen Spitze erkennen, wonach die Anthranilsäure sublimiert, was zu einer Gewichtsabnahme an der TG-Kurve, und zu einem endothermischen Effekt an der DTA-Kurve führt. Die Sublimation verläuft bei 180°C mit der Höchstgeschwindigkeit und ist bei 215°C beendet. Bei mit $10^{\circ}/\text{min}$. Aufheizungsgeschwindigkeit wiederholter Messung verschoben sich diese Temperaturen notwendigerweise in Richtung der höheren Werte; sie betragen 210 bzw. 240°C .

a) Zinkanthranilat

Der Niederschlag wurde nach FUNK und DITT [1] aus neutraler Lösung kalt gefällt. Der Niederschlag entspricht, ebenso wie die weiteren, der Zusammensetzung



wo Me ein zweiwertiges Metallion bedeutet. CIMERMANN und WENGER [7] fällten aus heißer Lösung, Zusammensetzung und thermisches Verhalten des so gefällten Niederschlags entsprachen jedoch völlig dem kalt abgeschiedenen. In Abb. 2 ist das Derivatogramm des Niederschlags dargestellt. Das Zink-anthranilat ist bis 300° C gewichtsbeständig. Dort beginnt die Zersetzung, die sich in zwei reproduzierbar getrennten Stufen abspielt. An der TG-Kurve sieht man eine kleine Stufe um etwa 400° C, an der DTG-Kurve hingegen er-

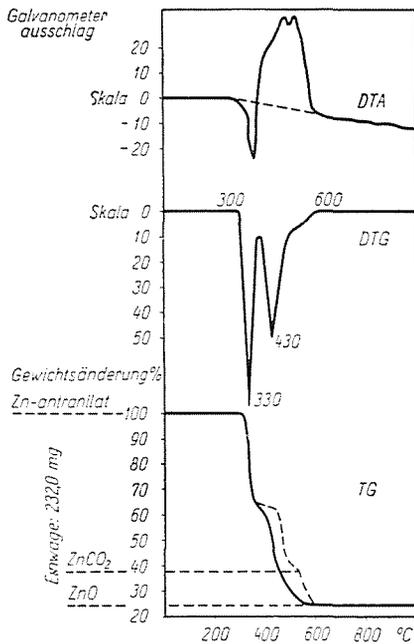


Abb. 2

scheinen zwei Spitzen, und zwar bei 330 bzw. 430° C. Die erste ist endothermisch, die zweite exothermisch. Die erste Zersetzung verursacht einen Gewichtsverlust von 35%. Der zweite Zersetzungsvorgang folgt dem ersten unmittelbar. Die Beendigung ist ein wenig verzögert, da die Zersetzungsprodukte verbrennen, weshalb der Vorgang exothermisch ist. Die Verbrennung der Kohleteilchen dauert bis etwa 600° C. Im Laufe der Zersetzung entsteht Zinkkarbonat, das jedoch als Wägungsform nicht benutzt werden kann, da es bald zerfällt, wie dies aus dem Inflexionspunkt an der zweiten Spitze hervorgeht. Über dieser Temperatur liegt das als Wägungsform geeignete Zinkoxid vor (Tab. I).

In Kohlendioxidatmosphäre ergeben sich ähnliche thermische Kurven, nur mit dem Unterschied, daß sich die beiden Zersetzungsvorgänge besser

Tabelle I

	Sollwert, mg	Gefunden, mg
Zn-Anthranilat	1000,0	
ZnCO ₃	371,3	397
ZnO	241,0	240,5

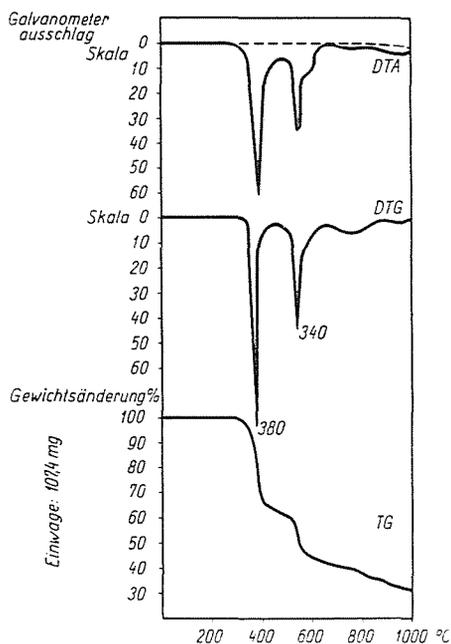


Abb. 3

trennten, und daß sich der zweite Vorgang noch mehr verzögerte. Die Zersetzung des Zinkcarbonats ließ sich besser erkennen, da sich infolge des höheren partialen Drucks des Kohlendioxids die Zersetzung in Richtung der höheren Temperatur verschob (in der Abb. die gestrichelte Linie).

Die Aufnahmen wurden auch in Stickstoffatmosphäre wiederholt, wozu der Stickstoff zuvor durch ein auf 600° C erhitztes Kupfernetz geleitet wurde, um den Sauerstoff zu binden. Die Substanz im Platintiegel wurde mit einer 2—3 mm dicken Schicht geglühten Aluminiumoxids überdeckt und mit einem Platindeckel bedeckt. Der den Inertstoff enthaltende Probenträger wurde mit einem Quarzglas bedeckt, da der Sauerstoff nur so völlig fernzuhalten war (Abb. 3).

Die erhaltenen Kurven glichen den zuvor besprochenen, nur erwies sich auch der zweite Zersetzungs Vorgang als endothermisch, und die Zersetzungs-

temperaturen lagen höher, da die Aluminiumoxidschicht die Zersetzung zurückdrängte. Diese Befunde beweisen, daß die Substanz bei Untersuchung in Luft während des zweiten Vorganges eine thermische Zersetzung erleidet, daß sich die aufgerissenen Bindungen rekombinieren und neuere wärmebeständige organische Verbindungen zustande kommen. Die Substanz verkohlt und der zurückbleibende Koks verbrennt [8, 9].

Zinkanthranilat ist demnach, abweichend von DUVALS [10] Behauptung, es sei als Wägungsform ungeeignet, bis 300° C gewichtsbeständig und kann demgemäß bis etwa 270° C als Wägungsform dienen. Die analytischen Vorschriften empfehlen zumeist ein Trocknen bei 105—110° C. Diese Vorschriften gehen davon aus, daß ein ausreichend langes (1—2 Stunden dauerndes) Trocknen bei dieser Temperatur genügt, das Wasser entweichen zu lassen, daß hingegen der Niederschlag keiner »überflüssigen« Wärmewirkung ausgesetzt werden soll. Wir fanden jedoch, daß beim Ausscheiden und Waschen des Niederschlags (anthranilsaures Waschwasser) wenig Anthranilsäure mitfällt (besonders bei Blei- und Quecksilberbestimmung), weshalb es günstiger ist, kürzere Zeit doch bei so hohen Temperaturen zu trocknen, bei denen die mitgerissene Anthranilsäure sublimiert (> 144° C). Dadurch wird übrigens auch die Analyse beschleunigt.

Das aus Zinkanthranilat in stöchiometrischer Menge entstehende Zinkoxid ist den obigen Untersuchungen zufolge von 600° C an gewichtsbeständig. DUVAL fand dagegen, daß die Gewichtsbeständigkeit schon von 500° C an auftritt. Dieser Unterschied ergibt sich wahrscheinlich einerseits aus dem Umstand, daß im Derivatographen in einem Spezialtiegel eigentlich die Temperatur der Probe gemessen wird, während DUVAL und Mitarbeiter die Temperatur der Ofenluft maßen; andererseits wichen auch die angewandten Tiegelformen voneinander stark ab. Es sei hier bemerkt, daß die Ergebnisse von thermischen Untersuchungen nur bei Vorliegen völlig gleicher Versuchsumstände miteinander verglichen werden dürfen.

Die Tatsache, daß sowohl das Zinkanthranilat als auch das bei der Zersetzung entstehende Zinkoxid stöchiometrisch sind, bietet eine Möglichkeit dazu, Zink und ein anderes Metall, das, als Anthranilat gefällt und geglüht, ebenfalls über zwei stöchiometrische Wägungsformen verfügt, durch indirekte thermische Analyse zu bestimmen.

b) Cadmiumanthranilat

Cadmiumanthranilat wurde zuerst von FUNK und DITT [1] als Wägungsform bei Cadmiumbestimmung angewandt. Ihre Vorschrift wurde bei der Herstellung des Niederschlags auch von uns befolgt; die Fällung erfolgte kalt aus schwach essigsaurer Lösung. WENGER und MASSET [11] sowie FUNK

[12] fällten aus heißen Lösungen. Abb. 4 zeigt das Derivatogramm des Cadmiumanthranilats. Der Niederschlag ist bis 300° C gewichtsbeständig und entspricht der Formel $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$. Die thermische Zersetzung erfolgt auch hier, wie beim Zink, in zwei Stufen. Der erste Vorgang ist endothermisch, sein Maximum liegt bei 330° C, sein Minimum bei 360° C, der zweite ist in Luft exothermisch. Die Zersetzung verzögert sich auch hier, besonders in Kohlendioxidatmosphäre, infolge der Cadmiumkarbonatbildung. Letzteres ist aber

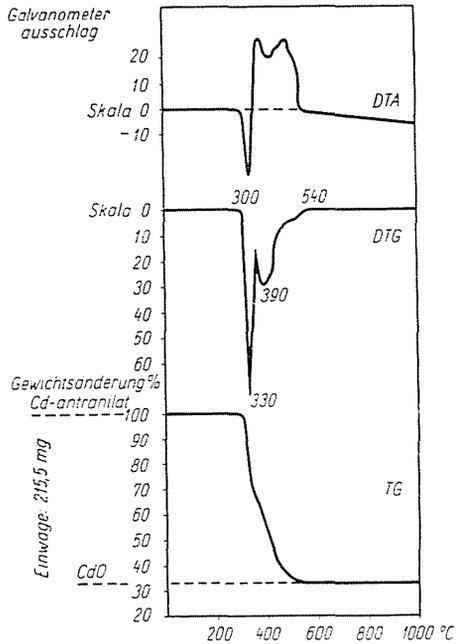


Abb. 4

als Wägungsform ungeeignet, da es durch organische Krackprodukte verunreinigt wird und nicht in stöchiometrischer Menge anfällt (weshalb auch im Derivatogramm keine CdCO_3 -Stufe bezeichnet wurde). Die Zersetzung des Karbonats ist in sich selbst ein endothermischer Prozeß. Gleichzeitig verbrennen aber auch die Krackprodukte, was exothermisch verläuft. Die DTA-Kurve gibt in diesem Gebiet die Resultierende der entgegengesetzten Wirkungen. An der exothermischen Spitze läßt sich bei 410° C der endothermische Effekt gut beobachten.

Als Endprodukt liegt in stöchiometrischer Menge Cadmiumoxid vor (Tab. II), das übrigens nur selten als Wägungsform herangezogen wird [13, 14]. Es ist, wie die Untersuchungen zeigen, von 540° C bzw. in Kohlendioxidatmosphäre von 600° C an gewichtsbeständig.

Tabelle II

	Sollwert, mg	Gefunden, mg
Cd-Anthranilat	1000,0	
CdCO ₃	444,7	—
CdO	333,8	332,6

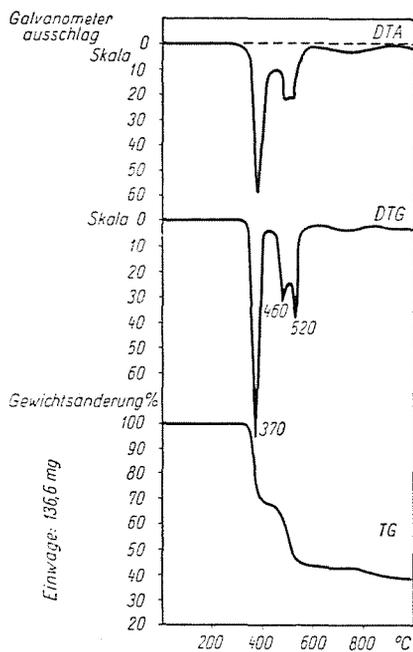


Abb. 5

In Stickstoffatmosphäre sind, wie beim Zink, beide Zersetzungsvorgänge endothermisch (Abb. 5). Ein Unterschied besteht nur insofern, als an der DTG-Kurve der zweite Zersetzungsvorgang mit zwei Spitzen aufscheint. Während DUVAL [10] nur ein Trocknen bei Temperaturen unter 40° C empfiehlt, zeigten die besprochenen Versuche, daß der Niederschlag bis 400° C gewichtsbeständig ist. Die Zersetzung erfolgt durch Cadmiumkarbonat, das Endprodukt ist Cadmiumoxid, das zum Wägen geeignet ist.

c) Kobaltanthranilat

Die Kobaltbestimmung in Form von Anthranilat stammt ebenfalls von FUNK und DITT [1]. Sie fällten aus neutraler heißer Lösung, wuschen mit anthranilsaurem Wasser und Alkohol. WENGER und Mitarbeiter entwickelten

eine ähnliche Mikromethode [15]. Das Derivatogramm des nach obiger Vorschrift [1] gefällten Kobaltantranilats ist in Abb. 6 dargestellt. Formel: $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$. Der Niederschlag ist bis 330°C gewichtsbeständig, von da an beginnt die Zersetzung, die jedoch anders verläuft als beim Zink und beim Cadmium. Sowohl in Luft als auch in Kohlendioxid- oder Stickstoffatmosphäre zeigt sich nur eine einzige Zersetzungsstufe. Im absteigenden Ast der DTG-

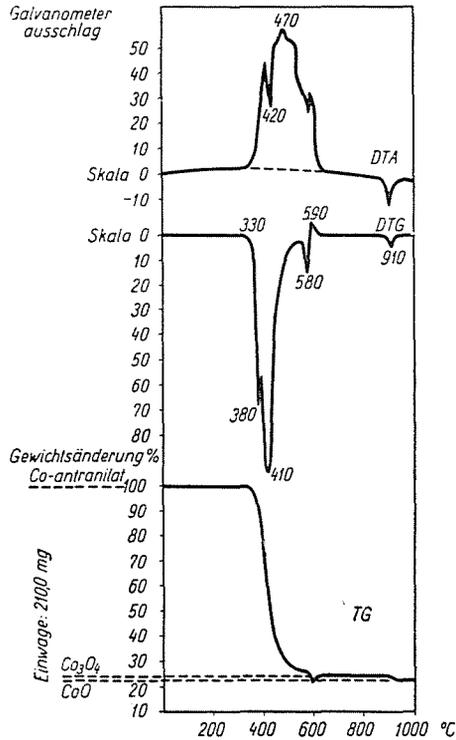


Abb. 6

Kurve zeigen sich in Luft manchmal kleine Spitzen, die aber oft nur als Inflexionspunkte erscheinen.

Auch die kleine Spitze der DTG-Kurve zeigt, daß die an der Oberfläche beginnende Zersetzung zum Stillstand kommt, daß ihre Geschwindigkeit abnimmt und sich erst wieder intensiver fortsetzt, nachdem genügend Luft zur Substanz gelangte. Dieser Vorgang wiederholt sich öfter, da die Substanz im benutzten Tiegel mit seiner Spezialform von der Luft ein wenig abgesperrt ist, da es also einiger Zeit bedarf, bis Luft hindiffundiert.

Die in Luft erhaltene DTA-Kurve weist gegenüber den oben besprochenen ebenfalls manche Abweichungen auf. Die Zersetzung zeigt sich hier als

exothermischer Vorgang auf, dem sich zwar endothermische Effekte überlagern, bei dem aber ständig der exothermische Charakter dominiert.

In Stickstoffatmosphäre (Abb. 7) zeigt sich deutlich eine endothermische Spitze als Beweis dafür, daß sich hier im Gegensatz zu den oben erörterten Niederschlägen die Zersetzung tatsächlich in einer Stufe abspielt. Der Vorgang ist also eigentlich auch in Luft endothermisch, nur ist er mit einer exothermischen Verbrennung der organischen Zersetzungsprodukte verbunden, so daß

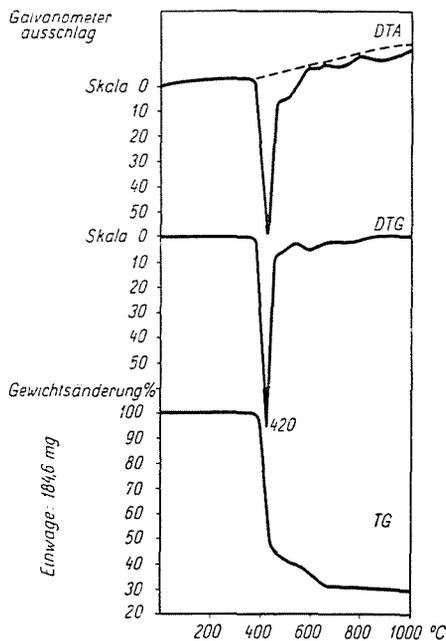


Abb. 7

die Addition der beiden Vorgänge in einer exothermischen Spitze an der DTA-Kurve resultiert. Das Ende der Zersetzung verschiebt sich ungefähr bis 600° C. Eine dem Kobaltkarbonat entsprechende Stufe war nicht zu beobachten. Unter gewissen Versuchsbedingungen kann es hingegen vorkommen, daß die TG-Kurve vorübergehend unter die Co_3O_4 -Stufe absinkt, als Zeichen dafür, daß die anwesende Kohle und die Spaltprodukte teilweise auch das Oxid reduzieren. Bei 600° C verwandelt sich jedoch das Glühprodukt neuerlich in stöchiometrisches Co_3O_4 und ist in dieser Form bis 900° C gewichtsbeständig und als Wägungsform brauchbar (Tab. III). Hier tritt eine gut auffallende endothermische Umwandlung auf, derzufolge Co_3O_4 in CoO übergeht.

In Stickstoffatmosphäre war die Zersetzung noch verzögerter, infolge der entstandenen Krackprodukte der Rückstand nicht gewichtsbeständig und von keiner stöchiometrischen Zusammensetzung.

Tabelle III

	Sollwert, mg	Gefunden, mg
Co-Anthranilat	1000,0	
Co ₃ O ₄	242,3	242,8
CoO	226,2	228,3
CoCO ₃	359,1	—

Es läßt sich somit feststellen, daß der Kobaltanthranilat-Niederschlag stabiler als der entsprechende Zinkniederschlag ist. Kobaltanthranilat kann man bis zu einer Temperatur von 300° C trocknen. Die Zersetzung verläuft ebenfalls anders als bei den vorher besprochenen Verbindungen. Zwischen 600 und 900° C kann man auch in Form von Co₃O₄ wägen.

d) Nickelanthranilat

Anthranilsäure wurde als Fällungsmittel zur Nickelbestimmung ebenfalls von FUNK und DITT empfohlen [1]. Die Fällung erfolgte in heißer, schwach essigsaurer Lösung. Der Niederschlag hat die Formel Ni(C₇H₆O₂H)₂. Sein Derivatogramm ist aus Abb. 8 ersichtlich. Das thermische Verhalten ist ähnlich dem des Kobaltanthranilats. Der Niederschlag ist bis 340° C gewichtsbeständig, wonach die Zersetzung in einer Stufe verläuft. Der absteigende Ast der DTG-Kurve zeigt auch die beim Kobaltniederschlag schon gesehene kleine Spitze bzw. den dortigen Inflexionspunkt. Die Karbonatstufe tritt nicht hervor.

Die DTA-Kurve läßt gleich nach Beginn der Zersetzung einen exothermischen Effekt erkennen, dem sich später der endothermische Zersetzungs-vorgang überlagert.

In Stickstoffatmosphäre zeigt sich eine endothermische Spitze (Abb. 9), als Beweis dafür, daß der Zersetzungs-vorgang eigentlich Wärme verbraucht. Die Zersetzung verzögert sich auch in diesem Fall. Oft wurde gefunden, daß die thermogravimetrische Kurve unter das stöchiometrische NiO-Niveau abstieg, als Zeichen dafür, daß die bei der Zersetzung entstehenden Kohle-teilchen das Nickeloxid reduzierten. Über 550° C nimmt das reduzierte Nickel erneut Sauerstoff auf, was durch die Gewichtszunahme an den TG- und DTG-Kurven und durch die exothermische Spitze an der DTA-Kurve angezeigt wird. Über 800° C liegt NiO in stöchiometrischer Menge vor (Tab. IV).

Nickelanthranilat ist ähnlich dem Kobaltanthranilat ein bis 300° C gewichtsbeständiger Niederschlag, dessen Zersetzung in einem Schritt verläuft. Bei höheren Temperaturen kann es auch in Form des Oxids gewogen werden.

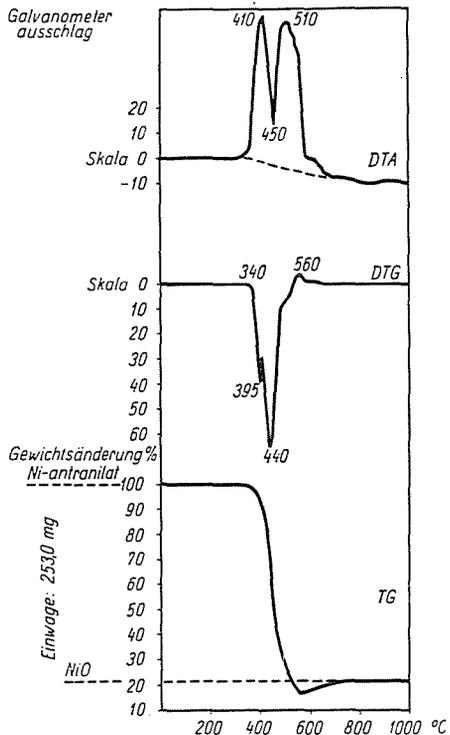


Abb. 8

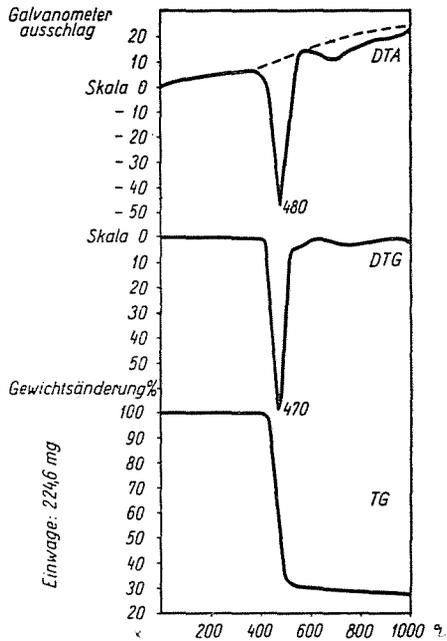


Abb. 9

Tabelle IV

	Sollwert, mg	Gefunden, mg
Ni-Anthranilat	1000,0	
NiCO ₃	358,6	—
NiO	225,6	224,4

e) Mangananthranilat

FUNK und DEMMEL waren es, die das Mangan erstmalig in Form des Anthranilats [16] bestimmten. Die Fällung erfolgt in kalter, neutraler Lösung. Die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht der Formel $Mn(C_7H_6O_2N)_2$. Sein thermisches Verhalten ist in Abb. 10 dargestellt. Wie ersichtlich, ist der Niederschlag bis 300° C gewichtsbeständig, abgesehen von wenig Wasser, das bei ungefähr 100° C entweicht und durch das vorangegangene Trocknen

bei 40° C nicht vertrieben werden konnte. Die Zersetzung verläuft in einem Schritt. Am absteigenden Ast der DTG-Kurve zeigt sich oft eine kleine Spitze, deren Ursachen beim Kobaltanthranilat schon besprochen wurden. Die Zersetzung verzögert sich, die Gewichtsbeständigkeit tritt erst bei Temperaturen über 650° C ein.

An der DTA-Kurve ist zu erkennen, daß während des ganzen Vorgangs der exothermische Effekt vorherrscht, dem sich die eigentliche endothermische

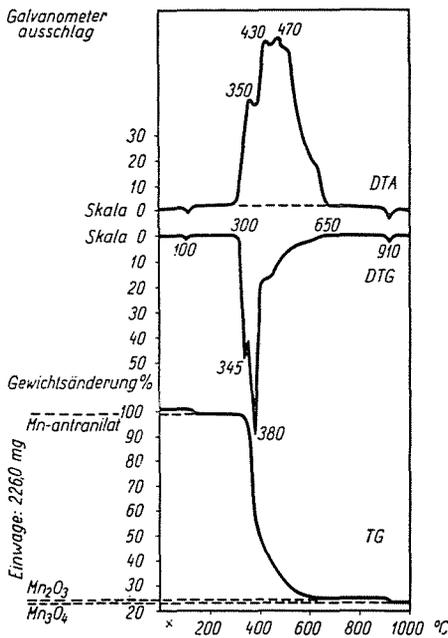


Abb. 10

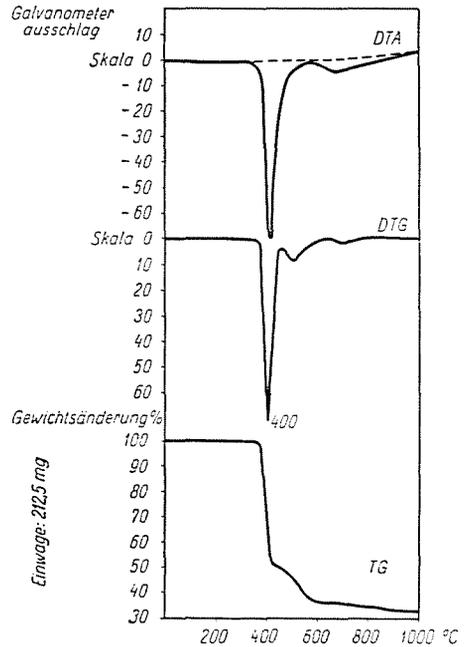


Abb. 11

Kurve der Zersetzung überlagert. In Stickstoffatmosphäre tritt auch hier nur eine einzige endothermische Spitze auf (Abb. 11). Der exothermische Effekt wird durch das Verbrennen der Zersetzungsprodukte verursacht, weshalb sich der Vorgang bis 650° C verzögert. Von da an ist die Substanz gewichtsbeständig, und die Zusammensetzung entspricht annähernd, aber nicht völlig stöchiometrisch der Formel Mn_2O_3 . Diese Form ist deshalb zur Wägung ungeeignet. DUVAL [10] empfiehlt die Wägungsform Mn_3O_4 schon von 700° C an. Nahe bei 900° C tritt dann ein deutlicher Gewichtsverlust auf, wonach in stöchiometrischer Menge das als Wägungsform geeignete Mn_3O_4 vorliegt (Tab. V). Dieses ist also nur über 910° C wägbare. Die Reaktion $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ verläuft also nur in der Nähe von 910° C, die DTA-Kurve gibt sie durch eine endothermische Spitze zu erkennen.

Tabelle V

	Sollwert, mg	Gefunden, mg
Mn-Anthranilat		986,7
MnCO ₃	346,6	—
Mn ₂ O ₃	238,0	243,3
Mn ₃ O ₄	230,0	230,1

Mangananthranilat kann folglich entweder bis 300° C als Anthranilat oder über 920° C als Mn₃O₄ gewogen werden.

f) Kupfer(II)anthranilat

FUNK und DITT [1] empfahlen als Fällungsmittel zur Kupferbestimmung die Anthranilsäure. WENGER und BESSO [17] benutzten sie im Mikromaß. Die Fällung des Kupfer(II)anthranilats erfolgte aus schwach essigsaurer heißer Lösung; sein Derivatogramm ist in Abb. 12 dargestellt. Der Niederschlag entspricht bis 270° C der Formel Cu(C₇H₆O₂N)₂, bei Überschreiten dieser Temperatur beginnt plötzlich die Zersetzung, die in einer Stufe verläuft.

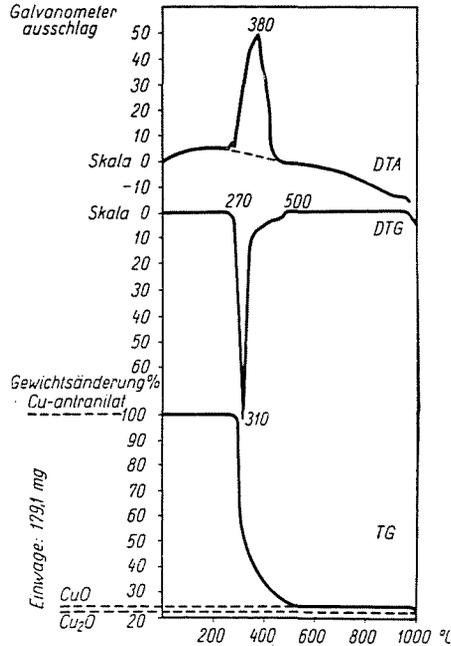


Abb. 12

Tabelle VI

	Sollwert, mg	Gefunden, mg
Cu-Anthranilat	1000,0	—
CuCO ₃	367,9	—
CuO	236,8	238,2
Cu ₂ O	213,0	—

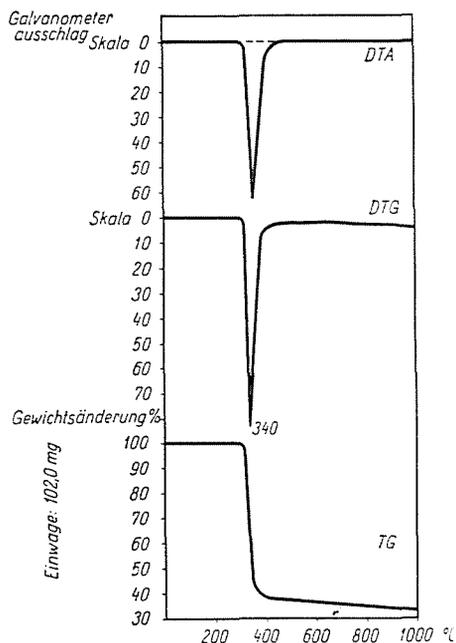


Abb. 13

Vorübergehend entsteht auch CuCO₃ und erst über 500° C das CuO, das jedoch dann zwischen 500 und 950° C gewichtsbeständig vorliegt (Tab. VI). Dies steht in Widerspruch mit DUVALS Befund [10], nach dem es überhaupt keine horizontale Strecke für CuO geben sollte, da der Rückstand stets an Gewicht zunimmt. Über 950° C liegt tatsächlich eine Möglichkeit zur Umwandlung des CuO in Cu₂O vor.

Auf der DTA-Kurve erscheint die Zersetzung in Form einer einzigen exothermischen Spitze. Der Vorgang selbst ist aber endothermisch, wie dies aus der in Stickstoffatmosphäre aufgenommenen Kurve klar zu ersehen ist (Abb. 13). Hier verbrennen die Zersetzungsprodukte gleichfalls teilweise, zum Teil werden sie aber rekombiniert, und es entstehen neue hitzebeständige Verbindungen. Beide Vorgänge sind exothermisch. Die DTA-Kurve zeigt

die Resultierende der beiden entgegengesetzten Wärmeeffekte. Das am Anfang der Kurve sichtbare kleine Maximum und Minimum ist — wie beim Kobaltanthranilat — dem Umstand zuzuschreiben, daß das eine Mal die Verbrennung und Rekombination, das andere Mal die Zersetzung vorherrschen.

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß Kupferionen nicht nur in Form des Kupfer(II)anthranilats, sondern auch in Form des bei der Zersetzung entstehenden Kupfer(II)oxids gewogen werden können.

g) Bleianthranilat

Zur Bleibestimmung benutzten zuerst FUNK und RÖMER [18] Anthranilsäure. Die Fällung erfolgte aus kalter, neutraler Lösung. Der Niederschlag

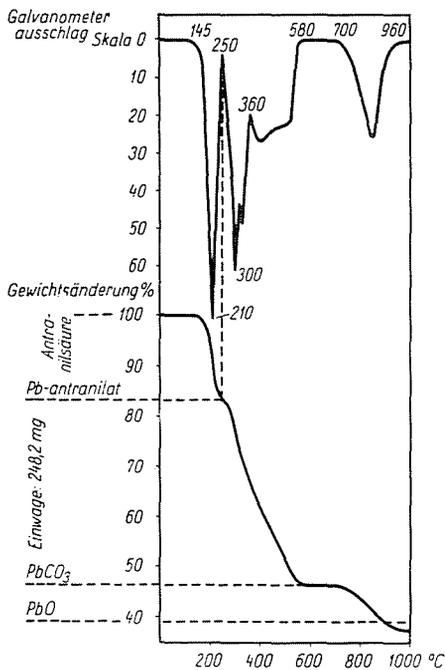


Abb. 14

entspricht der Formel $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$. Ungefähr 1 Stunde läßt man stehen, damit der amorphe Niederschlag umkristallisiert. Zum Auswaschen dient das Fällungsmittel in 5—6facher Verdünnung, dann Alkohol. Beim Umkristallisieren scheidet meistens ein Teil des Fällungsmittels mit aus. Abb. 14 zeigt das Derivatogramm eines viel Fällungsmittel enthaltenden Niederschlags.

Bei der Untersuchung wurde nicht der übliche Platintiegel, sondern ein gewöhnlicher Porzellantiegel benutzt, da die geschmolzenen Bleiverbindungen bei höheren Temperaturen den Platintiegel zu korrodieren vermocht hätten. Aus diesem Grund mußte auf die DTA-Kurve verzichtet werden. Das Derivatogramm zeigt, daß eine bedeutende Menge des Fällungsmittels (17,0%) mit ausgefallen ist, was sich an der DTG-Kurve an einem Maximum bei 210° C erkennen läßt. (Dies entspricht dem Maximum von 250° C in dem bei einer Anheizgeschwindigkeit von 10°/min. aufgenommenen Derivatogramm der Anthranilsäure.) Die Zersetzung des Bleianthranilats beginnt bei 250° C. Der erste Zersetzungsvorgang verläuft zwischen 250 und 360° C. Innerhalb dieses Abschnittes zeigen sich stets zwei Maxima. Der zweite Zersetzungsvorgang verläuft zwischen 360 und 560° C wesentlich langsamer. Der Rückstand liegt nun als Bleikarbonat vor, das bis 700° C gewichtsbeständig ist. Bei 700° C beginnt seine Zersetzung, die sich bis 960° C verzögert. Das entstehende Bleioxid wurde von verschiedenen Verfassern [19, 20] als Wägungsform empfohlen, wir aber erhielten zu niedrige Werte, offenbar deshalb, weil der Porzellantiegel durch die Schmelze teilweise angegriffen wurde (Tab. VII).

Tabelle VII

	Sollwert, mg	Gefunden, mg
Pb-Anthranilat		830,0
PbCO ₃	462,5	464,2
PbO	386,3	373,5

Der wesentlichste Unterschied zwischen den besprochenen Untersuchungen und jenen von DUVAL [10] besteht darin, daß bei uns die Karbonatstufe stets erschien, während er eine gleichmäßige Gewichtsabnahme beobachtete. Auch wurde nie eine Gewichtszunahme wahrgenommen, was so viel bedeutet, daß der Niederschlag während der Zersetzung nicht zu Blei reduziert wurde. Zwischen den von DUVAL gefundenen 940° C und den derivatographisch gefundenen 960° C der Gewichtsbeständigkeit des Oxids besteht gute Übereinstimmung. Bleianthranilat kann folglich bis 200° C als Wägungsform benutzt werden. Die in der Literatur oft empfohlene Trocknungstemperatur von 105–110° C ist zu niedrig, besonders wenn man in Betracht zieht, daß die mitfallende Anthranilsäure nur über 146° C mit meßbarer Geschwindigkeit entweicht. Man muß deshalb über dieser Temperatur trocknen. Innerhalb eines engen Temperaturbereiches ist auch das Bleikarbonat zur Wägung geeignet. Über 960° C kann man in einem Tiegel entsprechender Qualität auch als Bleioxid wägen.

h) Quecksilber(II)anthranilat

Quecksilber(II)anthranilat wurde zuerst von FUNK und RÖMER [21] als Niederschlags- und Wägungsform verwendet. Der Niederschlag wurde in neutraler, kalter Lösung gefällt, einige Minuten stehen gelassen, filtriert und zuerst mit 3%iger Anthranilsäure, dann mit Alkohol gewaschen. Das Derivatogramm des so gewonnenen Niederschlags ist aus Abb. 15 zu ersehen. Zur

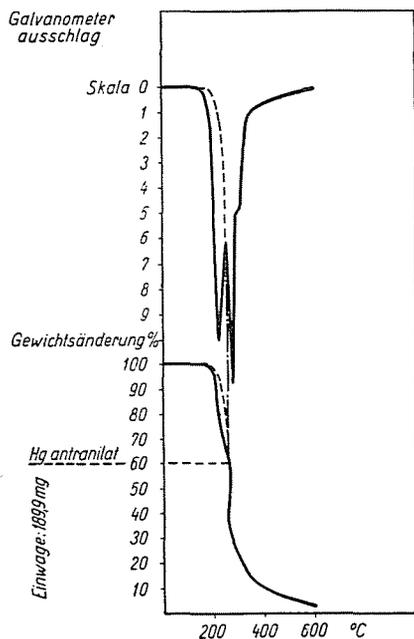


Abb. 15

Untersuchung wurde ebenfalls ein Porzellantiegel gebraucht, da Platin durch Quecksilber bzw. seine Dämpfe angegriffen wird, weshalb keine DTA-Kurve aufgenommen werden konnte. Aus dem Luftraum des Ofens wurden die Zersetzungsprodukte kontinuierlich abgesaugt, um eine Beschädigung des Thermoelements zu verhindern.

Das Derivatogramm zeigt, daß auch hier bedeutende Mengen des Fällungsmittels mitfällen. Obzwar dies nicht unbedingt und immer geschieht, besteht dafür eine ziemlich hohe Wahrscheinlichkeit. Bei 105–110° C darf deshalb der Niederschlag nur dann getrocknet werden, wenn man sicher ist, daß der Niederschlag kein mitgefallenes Fällungsmittel enthält.

Die Anthranilsäure beginnt bei 144° C zu entweichen, und bei 210° C besitzt dieser Vorgang die Höchstgeschwindigkeit. Auf das Minimum von

240° C folgt die Zersetzung des Niederschlags. Es wurde auch ein Niederschlag untersucht, der keine Anthranilsäure enthielt (gestrichelte Linie). Wie ersichtlich, verlaufen die TG- und DTG-Kurven in diesem Fall ganz horizontal bis 170° C, worauf die Zersetzung beginnt.

Die Zersetzung verläuft übrigens in einem Schritt und ziemlich langsam, da sie bis 650° C anhält. Quecksilber(II)anthranilat kann man also nur in Anthranilatform wägen und zwar bis 170° C.

Besprechung der Ergebnisse

Die Bestimmung von Metallionen in Form von Anthranilat hat — wie übrigens beinahe jeder organische Metallniederschlag — den Vorteil, daß der stöchiometrische Faktor niedrig, demzufolge der beim Wägen begangene Fehler gering ist. Die zwischen der als Elektronenakzeptor wirkenden Säure (Metallion) einerseits und der als Elektronendonator wirkenden Base (Stickstoff der Aminogruppe) andererseits zustande kommende koordinative homöopolare Bindung, die in Form eines sechsgliedrigen Chelatringes auftritt, verleiht der Verbindung eine große Stabilität und Unlöslichkeit. Die derivatographischen Untersuchungen demonstrierten, daß die Niederschläge ziemlich wärmebeständig sind. Besonders hoch ist die Stabilität der mit stark komplexbildenden Elementen erzeugten Niederschläge. Die Anfangstemperaturen der Zersetzung der verschiedenen Niederschläge zeigen folgende Reihenfolge: Ni, Co, Zn, Mn, Cd, Cu, Pb, Hg. Für die Lewissche Säurenstärke der Ionen wären zwar die Spitzentemperaturen der Zersetzungen charakteristischer, doch stellen diese in diesem Fall keine vergleichbaren Werte dar, da der Zersetzungsvorgang nicht bei jedem Anthranilatniederschlag identisch ist. Die obige Reihenfolge stimmt ziemlich gut mit der Reihenfolge der zur Kennzeichnung der Säurigkeit der Metallionen dienenden e^2/r Werte überein. Abweichungen bestehen nur beim Kupfer, das seiner Säurenstärke entsprechend am Anfang der Reihe stehen sollte, weiterhin beim Blei und beim Quecksilber, die in umgekehrter Folge stehen sollten. Die kleinen Kationen deformieren und polarisieren wegen ihrer großen Ladungen das Ligandum, wodurch die so zustande kommende koordinative kovalente Bindung dem homöopolaren Charakter nahe kommt, so daß die Komplexe sehr stabil sind. Dazu kommt noch der Chelateffekt, der die Stabilität weiter erhöht.

Die Zersetzung der Anthranilatniederschläge verläuft nicht einheitlich. Bei Zink, Cadmium und Blei hat man zwei Zersetzungsstufen. Die erste Stufe ist endothermisch, die zweite exothermisch, da hier die wärmebeständigeren Zersetzungsprodukte verbrennen. Bei den übrigen Anthranilaten verläuft die Zersetzung in einer Stufe, die im wesentlichen endothermisch ist, wie dies die Aufnahmen in Stickstoffatmosphäre klar gezeigt haben. Infolge der Oxidations- und Rekombinationsvorgänge, die im Laufe der Zersetzung auftreten,

erscheint auch eine exothermische Spitze. Wegen der erwähnten Ursachen zeigt die DTA-Kurve stets exothermische Effekte.

Bei der Zersetzung entsteht vorübergehend Metallkarbonat, dessen Stufe aber im Derivatogramm nicht immer erscheint. Bei Blei tritt die Bleikarbonatstufe deutlich hervor, und da sie in einem über 100°C sich erstreckenden Temperaturbereich beständig ist, kann diese Form auch zur Wägung benutzt werden. In Kohlendioxid erscheint die Karbonatstufe stets deutlicher, u. zw. auch dann, wenn sie bei den Aufnahmen in Luft nicht wahrnehmbar war. Die Größen der Stufen entsprachen annähernd der aus dem Karbonat entstehenden Kohlendioxidmenge, die Zersetzungstemperaturen ebenfalls jenen der Karbonate. Die aus den thermogravimetrischen Kurven resultierenden Gewichtswerte lagen deshalb stets über den theoretischen Werten, weil die Zersetzungsprodukte im gleichen Temperaturbereich entwichen, in welchem sich die Metallkarbonate zersetzten.

Bei jedem Anthranilatniederschlag gibt es — abgesehen vom rückstandslos entweichenden Quecksilber —, noch ein weiteres Temperaturintervall, in welchem ein stöchiometrisches und wägbares Zersetzungsprodukt vorliegt (ZnO , CdO , CO_3O_4 , NiO , CuO , Mn_3O_4 , PbCO_3 bzw. PbO). Dieser Umstand verleiht den Bestimmungen eine größere Sicherheit und ermöglicht die gleichzeitige indirekte Bestimmung zweier Komponenten ohne Trennung (z. B. Zn und Cd, Co und Ni). Wenn man jedoch die Bestimmung in Form des zurückbleibenden Metalloxids ausführt, ist darauf zu achten, daß bei entsprechend hoher Temperatur und in offenem Tiegel geglüht wird, da die Zersetzungsprodukte das Metalloxid vorübergehend zu reduzieren vermögen.

Die Literatur empfiehlt meistens ein Trocknen der Anthranilatniederschläge bei 105 – 110°C . Die obigen Untersuchungen zeigten, daß diese Temperatur mit übergroßer Sicherheit angegeben wurde. Dies ist nicht nur deshalb nachteilig, weil es zu viel Zeit in Anspruch nimmt, sondern weil hier die häufig mitfallende Anthranilsäure noch nicht entweicht und so die Ergebnisse verfälscht. Man muß über dem Schmelzpunkt der Anthranilsäure trocknen (144°C), damit sie sublimiert, wodurch diese Fehlermöglichkeit ausgeschaltet wird. Allerdings darf aber auch bei zu hoher Temperatur nicht getrocknet werden, denn wird auf statische Weise in der Nähe des Zersetzungspunkts getrocknet, so kann ein Gewichtsverlust auftreten. Stets soll man um 20 – 30°C unter den im Derivatographen auf dynamische Weise bestimmten Zersetzungstemperaturen bleiben.

Zusammenfassung

Es wurden die Wärmestabilität und der Zersetzungsvorgang, ferner die Zersetzungsprodukte einiger in der chemischen Analyse benutzter Metallanthranilatniederschläge [Zn, Cd, Co, Ni, Cu(II), Mn, Pb, Hg(II)] untersucht und jene Temperaturbereiche bestimmt, innerhalb welcher die Niederschläge zu wägen sind. Die Ergebnisse sind in Tab. VIII übersichtlich zusammengefaßt.

Tabelle VIII

Anthranilat	Meßbar	Karbonat	Oxid
Zink	20—300° C	+	>600° C ZnO
Cadmium	20—300° C	+	>540° C CdO
Kobalt	20—330° C	—	600—900° C Co ₃ O ₄ >920° C CoO
Nickel	20—330	—	>800° C NiO
Mangan	20—300	—	>910° C Mn ₂ O ₄
Kupfer(II)	20—270	+	500—950° C CuO
Blei	20—250	560—700° C	>960° C PbO
Quecksilber(II) ..	20—170	—	—

Mit + ist das vorübergehende Zustandekommen von Karbonat bezeichnet, mit — dessen Ausbleiben.

Literatur

1. FUNK, H., DITT, M.: Z. anal. Chim. **91**, 332 (1933), **93**, 241 (1933).
2. ERDEY, L., PAULIK, F.: Acta Chim. Hung. **7**, 27 (1955).
3. ERDEY, L., PAULIK, F.: Acta Chim. Hung. **7**, 45 (1955).
4. ERDEY, L., LIPTAY, G., GÁL, S., PAULIK, F.: Periodica Polytechnica **5**, 209 (1961).
5. ERDEY, L., LIPTAY, G., GÁL, S., PAULIK, F.: Periodica Polytechnica **5**, 287 (1961).
6. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160**, 241 (1958).
7. CIMERMANN, C., WENGER, P. E.: Mikrochem. **18**, 53 (1935).
8. PAULIK, F., WELTNER, M.: Acta Chim. Hung. **14**, 159 (1958).
9. BELCHER, R., ERDEY, L., PAULIK, F., LIPTAY, G.: Talanta **5**, 53 (1960).
10. DUVAL, C.: Inorganic Thermogravimetric Analysis (Elsevier Publishing Company Amsterdam) 1953.
11. WENGER, P., MASSET, E.: Helv. Chim. Acta **23**, 34 (1940).
12. FUNK, H.: Z. anal. Chem. **123**, 241 (1942).
13. BROWNING, P. E., JONES, L. C.: Z. anorg. Chem. **13**, 110 (1897).
14. MILLER, E. H., PAGE, W.: Z. anorg. Chem. **28**, 234 (1901).
15. WENGER, P. E., CIMERMANN, C., CORBAZ, A.: Mikrochim. Acta **2**, 314 (1937).
16. FUNK, H., DEMMEL, M.: Z. anal. Chem. **96**, 385 (1934).
17. WENGER, P., BESSO, Z.: Mikrochem. **29**, 240 (1941).
18. FUNK, H., RÖMER, F.: Z. anal. Chem. **128**, 103 (1944).
19. STOLBA, F.: J. prakt. Chem. **101**, 150 (1867).
20. HERTELENDI, L., JOVANOVIČ, J.: Z. anal. Chem. **128**, 151 (1944).
21. FUNK, H., RÖMER, F.: Z. anal. Chem. **101**, 85 (1935).

Prof. L. ERDEY }
G. LIPTAY } Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn