

Aus der analytischen Abteilung des Anorganisch-chemischen Instituts  
der Universität Mainz

## Die Ultrarotspektren der Metallanthranilate und ihre analytischen Anwendungen

Von  
**ROLF NEEB**

Mit 10 Textabbildungen

*(Eingegangen am 26. November 1957)*

### Einleitung

Die Ergebnisse der an verschiedenen metallorganischen Verbindungen durchgeführten ultrarotspektrographischen Untersuchungen legten die Vermutung nahe, daß auch einige dieser aus der analytischen Chemie bekannten Verbindungen charakteristische UR-Spektren zeigen, aus denen sich unter Umständen zusätzliche analytische Möglichkeiten ergeben könnten.

Vor allem schienen die Verbindungen geeignet, die bisher als Fällungsformen zu gravimetrischen Zwecken Verwendung fanden, da sich hierbei an die unmittelbare Bestimmung sogleich auf einfache Weise die Herstellung der zur Aufnahme der UR-Spektren benötigten Präparate anschließen läßt.

Die vorliegende Arbeit soll zeigen, daß sich auf Grund der unterschiedlichen UR-Spektren zweier metallorganischer Verbindungen eine quantitative Bestimmung der Komponenten auf UR-spektrographischem Wege durchführen läßt und daß man daher gelegentlich durch Verwendung dieser UR-spektrographischen Verfahren auf umständliche Trennungen verzichten kann.

Bei der Untersuchung der Niederschläge verschiedener Kationen mit einer Reihe von Reagentien (Oxin, substit. Oxine, Salicylaldoxim, Anthranilsäure, Kalignost, Na-rhodizonat, Dipikrylamin, Chinaldinsäure) wurde gefunden, daß vor allem die Anthranilate unterschiedliche UR-Spektren zeigen, die daher im folgenden näher untersucht werden.

### Die UR-Spektren der Metallanthranilate

Folgende Verbindungen wurden untersucht: Die Anthranilate von  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Hg}^{2+}$ ;  $\text{Ag}^{1+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Na}^{1+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$  und die Anthranilsäure selbst.

*Darstellung der Metallanthranilate.* Alle Verbindungen wurden nach den in<sup>7</sup> gegebenen Vorschriften gefällt und getrocknet, die dort nicht aufgeführten in analoger Weise. Die Eisen(II)-verbindung entstand als gelbbraune Fällung beim Versetzen einer ganz schwach schwefelsauren,  $\text{SO}_2$ -haltigen  $\text{FeSO}_4$ -Lösung mit Na-Anthranilatlösung. Der Niederschlag wurde nach einigen Minuten abfiltriert und bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet.

*Aufnahme der UR-Spektren.* Die zu Beginn der Untersuchungen zur Aufnahme der UR-Spektren benutzte Suspension der Niederschläge in Paraffinöl erwies sich bei der Mehrzahl der untersuchten Verbindungen als unbrauchbar, da nur in einigen Fällen Spektren hinreichender Intensität zu erhalten waren. Ferner erschwerten die durch die Inhomogenität der Präparation bedingte diffuse Streuung und die Absorptionsbanden des Paraffinöls die Auswertung der Spektren, die daher Details meist kaum noch erkennen ließen.

Zu allen weiteren Untersuchungen wurden deshalb nur noch KBr-Preßlinge<sup>8,9</sup> hergestellt, die in bekannter Weise die zu untersuchende Substanz in hinreichend homogener Verteilung enthalten und mit denen in allen Fällen brauchbare UR-Spektren erzielt werden konnten.

*Herstellung der Preßlinge.* Etwa 3–5 mg Anthranilat werden mit 700 mg KBr im Vibrator<sup>1</sup> 3–5 min gemischt und anschließend bei 30 at im Vakuum der Ölpumpe 5 min gepreßt. Der Durchmesser der Preßlinge beträgt 20 mm, die Dicke etwa 0,8 mm.

*Technische Daten der Aufnahme.* Alle Spektren wurden im NaCl-Bereich (1–15  $\mu$ ) aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten mit dem vollautomatischen Ultrarotspektrographen von Leitz.

Registrierdauer: normal 0,75 min/ $\mu$ , 3 : 1 gedehnt 2,25 min/ $\mu$ . Reziprokes Auflösungsvermögen  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0,0018$  (bei 8,5  $\mu$ ) bzw. 0,0014 (bei 11  $\mu$ ).

*Ergebnisse.* Abgesehen von nur geringen Verschiebungen einzelner Banden zeigen alle untersuchten Spektren mit der Ausnahme des Bereiches von 9–10  $\mu$  einen fast gleichen Verlauf, wie er für Anthranilsäure und ihr Na-Salz charakteristisch ist. Zwischen 9 und 10  $\mu$  dagegen treten mittelstarke Banden etwa gleicher Form auf, überlagert von den im Na-Salz ebenfalls auftretenden schwächeren Banden bei 9,3 und 9,7  $\mu$ . Die Lage dieser Banden ist von dem Kation außerordentlich abhängig (siehe Abb. 1). Sie besitzen etwa die gleiche Intensität wie die  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungsbanden bei 3  $\mu$ . Das nicht abgebildete UR-Spektrum des Hg(II)-Salzes zeigt ebenfalls eine ähnliche Bande, deren Spitze bei etwa 9,5  $\mu$  liegt. Die UR-Spektren der Pb- und Ag-Salze zeigen in diesem Bereich nur die im Na- und Ba-Salz auftretenden Banden bei 9,3 und 9,7  $\mu$ , ohne daß gleichzeitig eine Abweichung in den UR-Spektren in anderen Wellenbereichen zu beobachten wäre. Der außerordentlich starke Einfluß, den die Kationen auf die Lage dieser charakteristischen Banden ausüben, läßt erwarten, daß die Lage der Banden irgendwelchen vom Kation abhängigen Eigenschaften des gesamten Moleküls zugeordnet werden kann, wobei der Stärke der Chelatbindung eine besonders Bedeutung zukommt. Ordnet man die Metalle in der Reihenfolge der Wellenlänge ihrer UR-Bande, so ergibt sich die gleiche Reihen-

folge, wie sie meist bei den Übergangselementen auftritt, wenn man diese nach der Beständigkeit ihrer Chelatverbindungen ordnet<sup>5</sup>. Eine weitere Zuordnung gelingt mit dem 2. Ionisationspotential des Kations, das ja

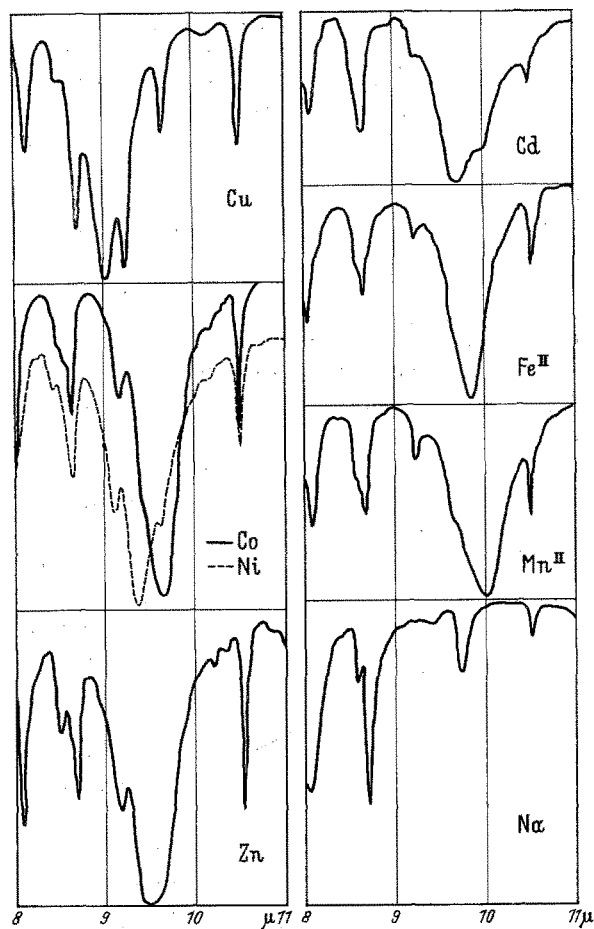


Abb. 1. UR-Spektren der Metallanthranilate (8–11  $\mu$ ) (Lage der charakteristischen Banden der Anthranilate)

bei den Übergangselementen als proportional der Chelatbeständigkeit betrachtet wird<sup>2</sup> (siehe Tab. 1, S. 164).

Trägt man  $E_2$  gegen die Wellenlänge der Maxima der Chelatbanden auf, so ergibt sich eine fast lineare Beziehung (siehe Abb. 2\*, S. 164).

\* Anm.: Eine ähnliche Beziehung besteht (mit Ausnahme des Co) auch zu den  $pH$ -Werten des Fällungsbeginns der Anthranilate, wie sie vor kurzem von HOLMES u. Mitarb.<sup>4</sup> gemessen wurden.

Tabelle 1. Wellenlänge der charakteristischen Banden der Metallanthranilate und 2. Ionisationspotentials des Kations

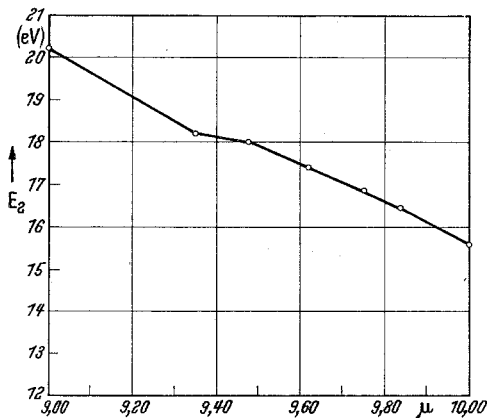
Kation	$E_2$ (eV)	Wellenlänge der charakt. Banden	Bemerkungen
$\text{Cu}^{2+}$	20,2	8,95—9,00 $\mu$	Bande bei 9,22 $\mu$ tritt in allen Anthranilatspektren auf
$\text{Ni}^{2+}$	18,2	9,35 $\mu$	schmale Bande, Andeutung 2. Bandenmax. bei 9,6 $\mu$
$\text{Zn}^{2+}$	18,0	9,45—9,50 $\mu$	breite Bande, in Mischungen meist schmaler
$\text{Co}^{2+}$	17,4	9,62 $\mu$	schmale deutl. Bande
$\text{Cd}^{2+}$	16,9	9,75 $\mu$	breite Bande mit Andeutung 2. Bandenmax. bei 9,95 $\mu$
$\text{Fe}^{2+}$	16,5	9,84 $\mu$	deutl. ausgeprägte schmale Bande
$\text{Mn}^{2+}$	15,64	10,0 $\mu$	breite Bande, 2. Bandenmax. bei 9,65 $\mu$

## Analytische Anwendungen

Die Untersuchungen der analytischen Anwendungsmöglichkeiten der UR-Spektren der Metallanthranilate mußte von der Lage und Intensität der charakteristischen Chelatbanden ausgehen. Eine qualitative Unter-

scheidung der einzelnen Kationen auf Grund ihrer UR-Spektren dürfte allerdings nur in einzelnen Fällen möglich sein, da die Banden sehr breit und daher meist nicht hinreichend getrennt sind.

Quantitative Bestimmungen sind dann auf einfache Weise möglich, wenn man sich auf die Feststellung des Mischungsverhältnisses in einem binären Anthranilatgemisch beschränkt, eine Aufgabe, die durch Ausmessung der Intensi-

Abb. 2.  $E_2$  und Lage der Chelatbande (9—10  $\mu$ ) der Metallanthranilate

täten der Chelatbanden der beiden Komponenten gelöst werden kann. Die Heranziehung der in der UR-Spektrographie oft gebrauchten integralen Extinktion zur Bestimmung der Intensität dieser Banden stößt allerdings auf Schwierigkeiten, da bei eng zusammenliegenden Banden die integralen Extinktionen auf komplizierte Weise sich aus denen der einzelnen Komponenten zusammensetzen und auch nicht mehr ohne weiteres definiert werden können.

Im Gegensatz dazu läßt sich die maximale Extinktion einer Bande auch dann noch ohne Schwierigkeiten angeben, wenn dicht dabei eine weitere Analysenbande liegt, solange sich die individuellen Bandenmaxima noch deutlich unterscheiden (siehe Abb. 3, 5, 7). Unter Berücksichtigung des durch Streuungen usw. bedingten Untergrundes der Spektren mußten sich dann brauchbare Extinktionsgrößen ergeben, deren Verhältnis zueinander nur noch abhängig von dem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten in der Probe ist. Trägt man in einer graphischen Darstellung dieses Extinktionsverhältnis gegen das Mischungsverhältnis auf, so müssen sich stetige Kurven ergeben, aus denen man bei unbekannten Proben das Mischungsverhältnis aus den gemessenen Extinktionsverhältnissen bestimmen kann.

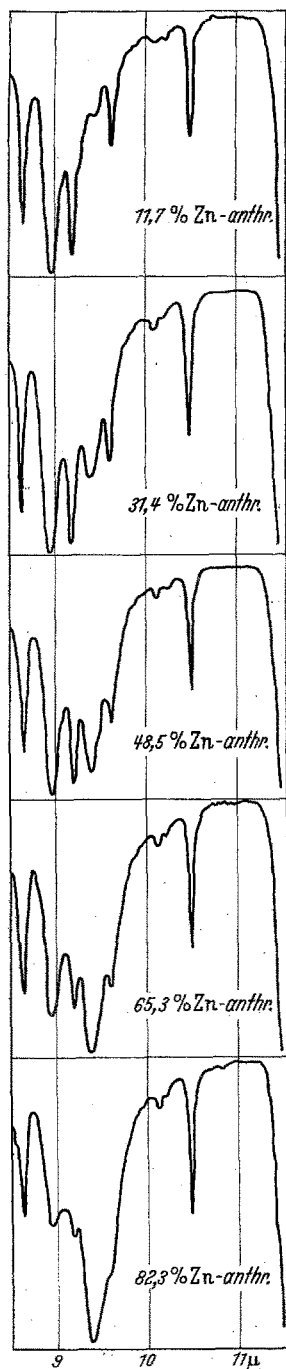
Die Feststellung der Mischungsverhältnisse von Gemischen aus mehr als zwei Komponenten stößt allerdings auf Schwierigkeiten, da die zur Auswertung benötigten Eichkurven nur schwierig und experimentell ungenau aufzustellen sind. Zur Ableitung der allgemeinen Arbeitsprinzipien ist es daher zweckmäßig, für den Anfang sich auf einfache Mischungen aus zwei Stoffen zu beschränken, deren Gesamtmenge gesondert auf analytischem Wege bestimmt wird, in unserem Beispiel am einfachsten durch Auswaage der Anthranilatfällung. Ist die Gesamtmenge bekannt, so lassen sich aus dem festgestellten Mischungsverhältnis ohne weiteres die Anteile der einzelnen Komponenten berechnen.

Zur praktischen Ausführung wird man also in der Weise vorgehen, daß man die zu bestimmenden Kationen als Anthranilate fällt und unter Beobachtung der gegebenen gravimetrischen Arbeitsvorschrift zur Auswaage bringt. Ein Teil des Niederschlages, etwa 3 mg, wird zur Herstellung des Preßlings benutzt. Anschließend werden die UR-Spektren im interessierenden Bereich aufgenommen und die Extinktion der Analysenbanden und des Untergrundes gemessen. Nach Subtraktion der Untergrundextinktion wird das Extinktionsverhältnis der Analysenbanden gebildet und aus der Eichkurve das dazugehörige Mischungsverhältnis abgelesen. Aus der Gesamtauswaage und den bekannten Umrechnungsfaktoren der Anthranilate erhält man dann die Menge der einzelnen Komponenten.

Im weiteren soll an einigen praktischen Beispielen die Brauchbarkeit und Anwendungsfähigkeit dieses Analysenverfahrens gezeigt werden, wobei besonders auf eine genaue Besprechung der Fehlerquellen Wert gelegt wird.

*Anwendungsbeispiele.* Es werden Cu/Zn, Cd/Zn und Cu/Cd-Mischungen untersucht. Die Analyse weiterer Mischungen ist auf die gleiche Art möglich.

*Gravimetrische Verfahren.* Die Fällung und Auswaage der Anthranilate erfolgte nach den bei PRODINGER<sup>7</sup> angeführten Originalvorschriften. Die



R. NEEB:

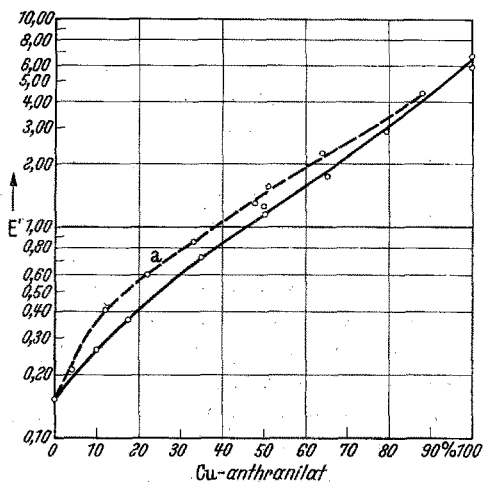


Abb. 4. Eichkurve: Cu/Zn-Anthranilate.  $\alpha$  Eichkurve aus mechanischen Mischungen, siehe S. 167

Eichlösungen wurden beim Cu und Zn durch Einwaage von reinstem Metall hergestellt. Die Einstellung der Cd-Lösung erfolgte durch Bestimmung als Anthranilat.

Die Aufnahme der UR-Spektren erfolgt, wenn nicht anders angegeben, normal, d. h. ohne Dehnung. Vibrationsdauer: 3–5 min, techn. Daten der Aufnahmen: siehe oben.

Die Ausschaltung der Untergrundabsorption bei der Berechnung der Extinktionsverhältnisse erfolgt in der Weise, daß man ein in den Spektren der beiden Reinstsubstanzen auftretendes Durchlässigkeitsmaximum in der Nähe der Analysenbanden ausmißt und diesen so erhaltenen Extinktionswert von den Extinktionswerten der Analysenbanden abzieht.

*Cu/Zn.* Für Kupferanthranilat ist eine Bande bei  $8,95 \mu$  charakteristisch, die auch noch neben viel Zink deutlich zu erkennen ist (siehe Abb. 3). Die Zinkbande bei  $9,45$ – $9,50 \mu$  ist in Gemischen mit weniger als 10% Zn nicht mehr sicher zu identifizieren. Die Wellenlänge der beiden Banden

Abb. 3. Die UR-Spektren von Cu/Zn-Anthranilatmischungen

bleibt im gesamten Wirkungsbereich unverändert. Eine bei höheren Cu-Gehalten wahrscheinlich auftretende Verschiebung der Zinkbande nach kürzeren Wellenlängen fällt in den Meßfehler der Aufnahmen und ist nicht sicher festzustellen.

Zur Bestimmung der Untergrundabsorption wurde das Durchlässigkeitsmaximum bei  $10,75 \mu$  gewählt. Berechnung des Extinktionsverhältnisses  $E'$ :

$$E' = \frac{E_{8,95} - E_{10,75}}{E_{9,45} - E_{10,75}}$$

Abb. 4 zeigt  $E'$  aufgetragen gegen % Cu-Anthranilat.

Im einfach log. Koordinatensystem ergibt sich eine schwach gekrümmte Kurve.

Tabelle 2. *UR-spektrographische Bestimmung von Cu und Zn in Anthranilatgemischen*

Metall			Metallanthranilat			Auswaage d. Anthranilate			Element
geg.	gef.	Abw.	geg.	UR-Spekt.	Abw.	theoret.	gef.	Abw.	
mg	mg	%	%	gef.	%	mg	mg	%	
7,59	7,61	+ 0,26	34,2	35,0	+ 0,08	115,60	114,84	— 0,65	Cu
14,61	14,46	— 1,03	65,3	65,0	— 0,3				Zn
15,38	15,40	+ 0,13	51,5	51,7	+ 0,2	156,70	157,22	+ 0,33	Cu
14,61	14,68	+ 0,48	48,5	48,3	— 0,2				Zn
15,38	15,54	+ 1,04	64,8	64,9	+ 0,1	124,80	126,28	+ 1,19	Cu
8,43	8,51	+ 0,95	35,2	35,1	— 0,1				Zn
1,55	1,56	+ 0,64	13,00	13,0	± 0,00	62,95	63,18	+ 0,37	Cu
10,58	10,56	— 0,19	87,00	87,0	± 0,00				Zn
1,55	1,65	+ 6,46	13,00	13,8	+ 0,8	62,95	63,31	+ 0,52	Cu
10,58	10,52	— 0,57	87,00	86,2	— 0,8				Zn
1,55	1,52	— 1,94	27,4	27,6	+ 0,2	29,95	29,35	— 2,00	Cu
4,22	4,11	— 2,61	72,6	72,4	— 0,2				Zn
3,10	3,14	+ 1,29	60,6	61,5	+ 0,9	27,17	26,94	— 0,85	Cu
2,08	2,01	— 3,38	39,4	38,5	— 0,9				Zn

Die Ergebnisse einiger Beleganalysen gibt Tab. 2. Sie wurden auf die Weise erhalten, daß vorgegebene Metallmengen (Spalte 1) als Anthranilate gefällt und auf UR-spektrographischem Wege die Mischungsverhältnisse (% Gehalt Cu bzw. Zn-Anthranilat, Spalte 5) bestimmt wurden. Unter Berücksichtigung der Auswaage (Spalte 8) ergeben sich dann die Mengen der einzelnen Metalle (Spalte 2). Die Abweichungen der Auswaage (Spalte 9) von der berechneten Summe der Anthranilate (Spalte 7) lassen Rückschlüsse auf die Genauigkeit der gravimetrischen Verfahren zu, während Spalte 6 die Genauigkeit der Ermittlung des Mischungsverhältnisses und Spalte 3 den Fehler der Gesamtbestimmung zeigt.

*Cd/Zn.* Die Cd-Bande bei  $10\mu$  und die Zinkbande bei  $9,45\mu$  sind auch in Mischungen gut zu unterscheiden und auszumessen (siehe Abb. 5). Bei der Bestimmung der Extinktion der Cd-Bande ist

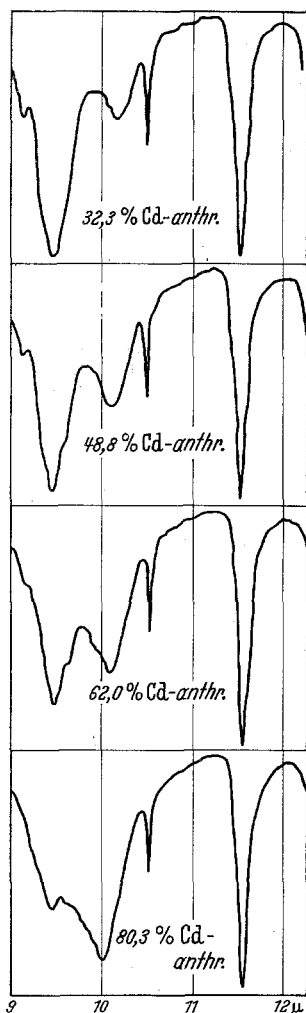


Abb. 5. Die UR-Spektren von Cd/Zn-Anthranilatmischungen

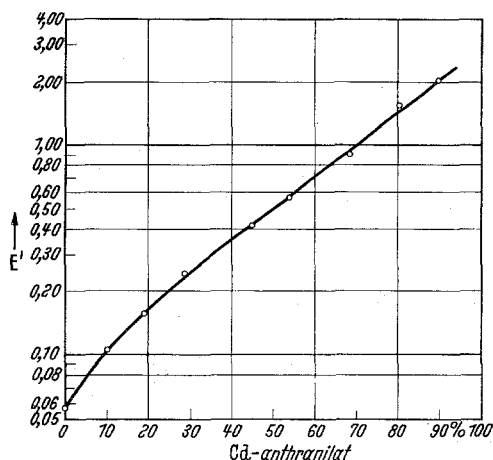


Abb. 6. Eichkurve: Cd/Zn-Anthranilate

aber darauf zu achten, daß diese mit steigendem Zinkgehalt sich nach höheren Wellenlängen verschiebt und die Messung jeweils im Maximum der Bande zu erfolgen hat. 10% Cd in Zink sind ohne Schwierigkeiten, 10% Zn in Cadmium aber nicht mehr sicher festzustellen. Der optimale Bereich liegt zwischen 30 und 70% Cd. Zur Ausschaltung der Untergrundabsorption wird die Extinktion des Durchlässigkeitsmaximums bei  $12\mu$  gemessen. Die Berechnung von  $E'$  erfolgt dann nach:

$$E' = \frac{E_{10,0} - E_{12,0}}{E_{9,45} - E_{12,0}}$$

Die Eichkurve zeigt Abb. 6. Im einfach log. Maßstab ergibt sich wieder eine leicht gekrümmte Kurve.

Belegwerte zeigt Tab. 3. Sie werden in der bei Tab. 2 angegebenen Weise erhalten.

*Cu/Cd.* Die Lage der Cd-Bande ist ebenfalls wieder vom Cd-Gehalt stark abhängig und verschiebt sich nach größeren Wellenlängen mit



Tabelle 3. *UR-spektrographische Bestimmung von Cd und Zn in Anthranilatgemischen*

Metall			Metallanthranilat			Auswaage d. Anthranilate			Element
geg.	gef.	Abw.	geg.	UR-Spektr. gef.	Abw.	theoret.	gef.	Abw.	
mg	mg	%	%	%	%	mg	mg	%	
14,59	14,52	— 0,48	81,08	80,9	— 0,18	92,98	92,75	— 0,25	Zn
5,13	5,18	+ 1,00	18,92	19,1	+ 0,18				Cd
7,13	7,19	+ 0,84	58,3	58,2	— 0,1	63,20	63,96	+ 1,20	Zn
7,69	7,80	— 1,43	41,7	41,8	+ 0,1				Cd
7,13	7,14	+ 0,14	45,8	45,8	± 0	80,37	80,52	+ 0,18	Zn
12,71	12,73	+ 0,16	54,2	54,2	± 0				Cd
2,08	2,02	— 2,88	19,7	19,4	— 0,3	54,27	53,77	— 0,92	Zn
12,71	12,86	— 0,24	80,3	80,6	+ 0,3				Cd
4,21	4,12	— 2,13	31,8	32,1	+ 0,3	65,25	66,17	+ 1,41	Zn
12,71	13,11	+ 3,14	68,2	67,9	— 0,3				Cd
2,08	2,12	+ 1,92	55,15	54,0	— 1,15	19,54	20,32	+ 0,40	Zn
2,56	2,72	+ 6,26	44,85	46,0	+ 1,15				Cd

Tabelle 4. *UR-spektrographische Bestimmung von Cu und Cd in Anthranilatgemischen*

Metall			Metallanthranilat			Auswaage d. Anthranilate			Element
geg.	gef.	Abw.	geg.	UR-Spektr. gef.	Abw.	theoret.	gef.	Abw.	
mg	mg	%	%	%	%	mg	mg	%	
1,07	1,07	± 0	5,57	5,60	+ 0,03	65,55	65,30	— 0,38	Cd
11,71	11,69	— 0,17	94,43	94,40	— 0,03				Cu
2,16	2,19	+ 1,39	11,76	12,0	+ 0,24	62,99	62,80	— 0,30	Cd
10,54	10,48	— 0,57	88,24	88,0	— 0,24				Cu
4,32	4,41	+ 2,09	25,48	26,1	+ 0,62	58,08	57,80	— 0,48	Cd
8,20	8,08	— 1,47	74,52	73,9	— 0,62				Cu
7,36	7,78	+ 5,71	51,6	52,0	+ 0,40	50,63	51,20	+ 1,13	Cd
4,64	4,65	— 0,22	48,4	48,0	— 0,40				Cu
8,72	9,13	+ 4,71	62,2	63,2	+ 1,0	48,19	48,90	+ 1,47	Cd
3,47	3,41	— 1,63	37,8	36,8	— 1,0				Cu
10,90	11,05	+ 1,37	86,0	86,0	± 0	43,56	44,00	+ 1,01	Cd
1,15	1,17	+ 1,74	14,0	14,0	± 0				Cu
6,54	6,41	— 2,00	31,2	30,6	— 0,6	71,78	71,68	— 0,14	Cd
9,37	9,42	+ 0,53	68,8	69,4	+ 0,6				Cu

abnehmendem Cd-Gehalt (Abb. 7). Die Messung der Extinktion erfolgt daher immer im Bandenmaximum, das noch bei kleinen Cd-Gehalten gut zu erkennen ist. Die Messung des Durchlässigkeitsmaximums bei

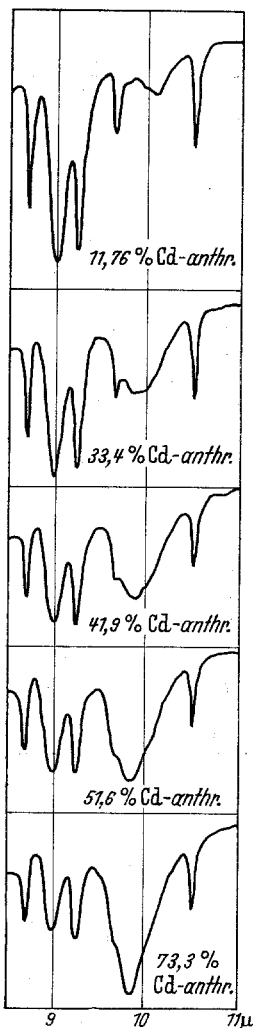


Abb. 7. Die UR-Spektren von Cu/Cd-Anthranilatmischungen

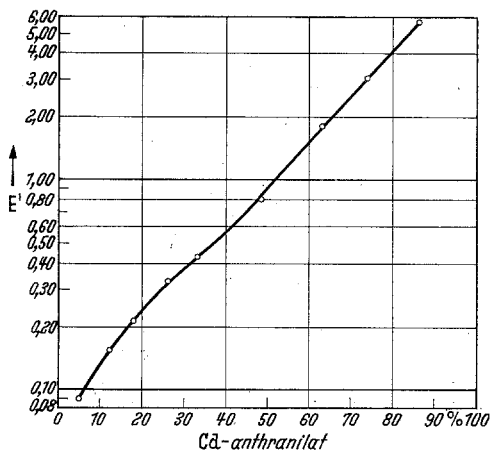


Abb. 8. Eichkurve: Cu/Cd-Anthranilate

$10,7 \mu$  dient wieder zur Untergrundkorrektion.  $E'$  berechnet sich nach:

$$E' = \frac{E_{10,0} - E_{10,75}}{E_{8,9} - E_{10,75}}$$

Im einfachlog. Maßstab ergibt sich eine nahezu gerade Linie, die bei kleineren Cd-Gehalten schwach gekrümmt verläuft (Abb. 8).

Die Cu-Bande ist bei Cu-Gehalten bis zu 5% deutlich zu erkennen, die untere Grenze der Nachweisbarkeit der Cd-Bande liegt bei etwa 10% Cd.

Belegwerte gibt Tab. 4. Das Verfahren gibt für Kupfer genauere Werte als für Cd. Vielleicht ist ganz allgemein der Fehler für die Komponente, die sich mit dem Reagens am sichersten gravimetrisch bestimmen läßt, am kleinsten. Unterschiede der Löslichkeit, der vollständigen Ausfällung usw. spielen gewiß eine Rolle.

Wie diese Versuche zeigen, ist es durchaus möglich, Eichkurven aufzustellen, in denen ein bestimmtes Extinktionsverhältnis zweier charakt. Banden als Funktion des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten im Anthranilatgemisch dargestellt wird. Es ergibt sich daraus

die Möglichkeit, in einem Gemisch zweier Stoffe, deren Gesamtmenge nach einem der üblichen analytischen Verfahren bestimmt wird, nach Überführung in geeignete Verbindungen UR-spektrographisch das Mischungsverhältnis und daraus die Menge der einzelnen Bestandteile zu bestimmen. Die praktische Brauchbarkeit und Anwendungsfähigkeit hängt allerdings weitgehend von der Genauigkeit des Verfahrens ab. Es ist daher unerlässlich, die Fehlerquellen der Methode genauestens zu kennen, um daraus auf die erreichbaren Analysengenauigkeiten schließen zu können.

### Diskussion der Fehlerquellen

1. *Fehler der gravimetrischen Bestimmung.* Je nach dem gewählten Reagens kann dieser Fehler außerordentlich groß werden. Bei der Aufstellung der Eichkurve ist es daher unbedingt empfehlenswert, aus der vorgegebenen bekannten Menge der Metalle sich die Auswaage der Summe der Anthranilate zu berechnen und mit der gefundenen Auswaage zu vergleichen. Fällungen, bei denen größere Abweichungen auftreten, sind zu verwerfen. Bei den Anthranilaten war diese Abweichung zwischen gefundener und berechneter Auswaage selten größer als 1—2%. Naturgemäß hängt dieser Fehler von der genauen Kenntnis der Bedingungen ab, bei denen quantitative Fällungen zu erhalten sind.

Von einer fehlerhaften gravimetrischen Bestimmung wird neben der Berechnung der Einzelkomponenten aus den UR-spektrographisch ermittelten Mischungsverhältnissen auch die Ermittlung des Mischungsverhältnisses selbst beeinflusst, und zwar besonders dann, wenn die Fällungen der beiden Elemente stark voneinander abweichende Eigenschaften besitzen, z. B. pH-Wert der Fällung, Löslichkeit usw. In allen diesen Fällen ist auf eine sorgfältige Einhaltung der Fällungsvorschrift zu achten. Weichen die Fällungsvorschriften der beiden Kationen erheblich voneinander ab, so wird man versuchen, eine für beide Kationen gemeinsame Fällungsvorschrift auszuarbeiten. Im anderen Falle wird eine Verwendung zu UR-spektrographischen Bestimmungen kaum möglich sein.

Tabelle 5. Abhängigkeit von  $E'$  von der Registrierung: Cu/Zn-Anthranilat

Normal		3 : 1 gedehnt	
$E'$	% Cu-Anthr.	$E'$	% Cu-Anthr.
1,120	49,1	1,199	51,8
1,092	48,2	1,197	51,7
1,122	49,2	1,189	51,5
1,133	49,5	1,193	51,6
1,136	49,6	1,191	51,5

2. *Fehler der Registrierung.* Einen verhältnismäßig großen Fehler bringt die automatische Registrierung der Durchlässigkeitskurven. Wie Tab. 5

zeigt, wird eine Erhöhung der Schreibgenauigkeit bei 3 : 1 gedehnter Registrierung erzielt.

Die Werte dieser Tabelle wurden auf die Weise erhalten, daß von einem Cu/Zn-Anthranilatpreßling bei unveränderter Halterung desselben je 5 Aufnahmen hintereinander gemacht und aus dem berechneten Verhältnis der Extinktionen  $E'$  und aus der zugehörigen Eichkurve die Werte für % Cu-Anthranilat abgelesen wurden\*.

3. *Fehler bei der Herstellung der Preßlinge.* Gelegentlich entstehen Preßlinge, die einen besonders starken Untergrund zeigen, wohl infolge ungenügender Umschließung der Probekörnchen durch KBr und der dadurch entstehenden starken Streuung im Präparat. Da die Berechnung von  $E'$  von drei zu messenden Extinktionswerten abhängt und einer davon, nämlich der des Untergrundes, zweimal in die Rechnung eingeht, wird gerade der genauen Messung dieses Wertes eine besondere Bedeutung zukommen. In der Regel allerdings ist die Untergrundabsorption so gering (10—20%), daß selbst kleine Abweichungen der Registrierung das Ergebnis kaum beeinflussen. Ist dagegen infolge unglücklicher Präparation des Preßlings der Untergrund erheblich größer, so wird das endgültige Meßergebnis  $E'$  stärker von den Meßfehlern der Untergrundextinktion beeinflusst, so daß solche Werte meist ungenauer sind.

Ein weiterer Fehler liegt in der durch Vibration erfolgenden Mischung der Proben mit KBr vor dem Preßvorgang, da hier besonders bei empfindlichen Proben infolge der auftretenden mechanischen Kräfte und der damit verbundenen lokalen Erhitzung<sup>10</sup> Veränderungen der Probesubstanz auftreten können. Besteht die Probe aus mehreren Komponenten, so wird naturgemäß diejenige mit der geringeren Beständigkeit am meisten verändert werden, so daß das UR-Spektrum der Mischung unter Umständen eine scheinbare Änderung des Mischungsverhältnisses ergeben kann.

Tabelle 6. *Abhängigkeit von  $E'$  von der Vibrationsdauer (Cu/Cd-Anthranilat)*

min Vibr.Dauer	$E'$	% Cd	$E'$	% Cd
3	1,456	58,3	0,272	22,5
6	1,528	58,5	0,255	21,4
10	1,444	58,0	0,247	20,9

Ausgedehnte Versuche an Anthranilatmischungen haben gezeigt, daß diese in der Regel recht unempfindlich gegen Änderungen der Vibrationsbedingungen sind. Wie sich aus den Werten der Tab. 6 ergibt, treten

\* Noch genauere Werte sind bei dem verwendeten Spektrometer zu erhalten, wenn die Wellenlängen von Hand eingestellt und die Durchlässigkeit bei entkoppelter Schreibtrommel über eine gewisse Zeit hinweg registriert wird.

allerdings bei Mischungen, deren Komponenten recht unterschiedliche Beständigkeiten besitzen, besonders bei geringen Gehalten an der schwächeren Komponente, bei längerer Vibrationsdauer Abweichungen von  $E'$  auf, die eine Zunahme der beständigeren Komponente vortäuschen.

Die Werte der Tab. 6 wurden auf die Weise erhalten, daß etwa 15 bis 18 mg Anthranilat mit 3,5 g KBr gründlich im Mörser verrieben und anschließend Anteile von 700 mg im Vibrator die angegebenen Zeiten gemischt wurden. Die Aufnahme der UR-Spektren erfolgte 3:1 gedehnt.

Nach 10 min Mischung im Ardenne-Vibrator sinkt der Cd-Gehalt des Cd/Cu-Anthranilats mit geringem Cd-Gehalt um fast 2%, während die Probe mit höherem Cd-Gehalt kaum eine Abnahme zeigt (Tab. 6). In Cd/Zn-Anthranilatmischungen liegen die Verhältnisse ähnlich: Nur Proben mit geringem Cd-Gehalt zeigen bei steigenden Vibrationszeiten geringe Abnahmen. In Cu/Zn-Anthranilatmischungen sind keine Veränderungen feststellbar.

Diese Untersuchungen legen nahe, für jede neue Analysenmischung die Abhängigkeit der Extinktionsverhältnisse von den Mischungsbedingungen genauestens festzustellen, um gegebenenfalls durch Einhalten bestimmter Vibrationszeiten vergleichbare Bedingungen bei der Aufstellung der Eichkurven zu erreichen.

4. *Einfluß der Fällungsbedingungen auf das Extinktionsverhältnis der Chelatbanden.* Von außerordentlicher Bedeutung für die Ausarbeitung von UR-spektrographischen Analysenverfahren unter Verwendung fester metallorganischer Verbindungen, insbesondere von Chelaten, ist das UR-spektrographische Verhalten von Mischkristallen (festen Lösungen) dieser Stoffe. Experimentell ergibt sich folgendes: Vergleicht man die UR-Spektren von Anthranilatmischungen, die einmal durch Verreiben der reinen Komponenten, das andere Mal durch gemeinsames Ausfällen aus wäßriger Lösung erhalten worden sind, so zeigt sich bei allen untersuchten Mischungen (Cu/Cd, Cu/Zn, Cd/Zn), daß die nach jedem Verfahren erhaltenen Eichkurven erheblich voneinander abweichen. Die ursprünglich gehegte Hoffnung, die Eichkurve zur UR-Analyse durch Aufnahme der Spektren mechanischer Mischungen zu erhalten, mußte also sehr bald aufgegeben werden, und es erwies sich als notwendig, die Eichproben in der gleichen Weise wie bei der Analyse herzustellen.

Die Abweichungen sind meist erheblich. Abb. 4 (S. 166) zeigt die beiden Eichkurven für Cu/Zn-Anthranilatmischungen. Bei Cu/Cd und Cd/Zn-Mischungen ergeben sich ähnliche Kurven. Bei der vorläufigen röntgenographischen Untersuchung der Fällungen nach DEBYE-SCHERRER hat sich gezeigt, daß bei Cd/Cu und Cd/Zn-Mischfällungen in beiden Fällen vermutlich eine echte Mischkristallbildung vorliegt. Das

Gitter wird dabei mit steigendem Cd-Gehalt aufgeweitet. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen der Cu/Zn-Gemische zeigen nur so geringe Unterschiede, daß man bei offenbar fast gleichen Gittern der beiden reinen

Komponenten ebenfalls wieder eine Mischkristallbildung annehmen darf.

Neben diesen Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen der charakteristischen Banden der Chelatverbindungen in Mischkristallen treten aber auch in einigen Fällen deutlich nachweisbare Verschiebungen der Wellenlänge der Bandenmaxima auf. Besonders die Cd-Anthranilatbande bei  $9,75\ \mu$  ist in Mischungen mit Cu und Zn-Anthranilat (gemeinsam ausgefällt!) nach größeren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebungen sind recht beträchtlich (siehe Abb. 5 u. 7, S. 168 u. 170) und betragen bis zu  $0,4\ \mu$ . Abb. 9 gibt diese Verhältnisse in Cu/Cd-Mischungen wieder. Die graphische Darstellung zeigt, daß in einem bestimmten Cd-Bereich, 20–50% Cd, die stärksten Änderungen der Wellenlänge auftreten.

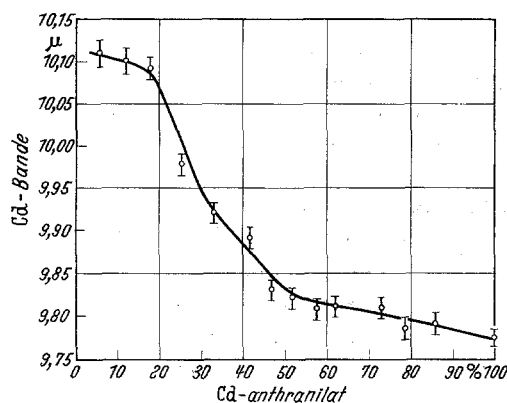


Abb. 9. Abhängigkeit der Lage der Cd-Bande ( $9,8\ \mu$ ) vom Cd-Gehalt. (Cu/Cd-Anthranilatmischungen)

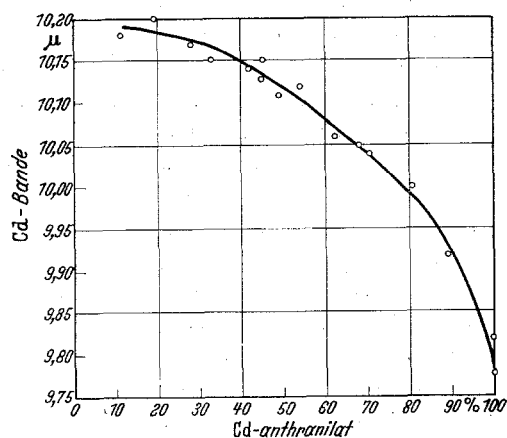


Abb. 10. Abhängigkeit der Lage der Cd-Bande vom Cd-Gehalt (Cd/Zn-Anthranilatmischungen)

In Cd/Zn-Gemischen (siehe Abb. 10) dagegen tritt eine gleichförmige Verschiebung im gesamten Mischungsbereich auf.

In Cu/Zn-Anthranilatmischungen treten keine deutlichen Verschiebungen der Lage der charakteristischen Banden auf.

Bei der Messung der Extinktion dieser Banden ist, wie bereits früher erwähnt, darauf zu achten, daß jeweils die Durchlässigkeit im Bandenmaximum gemessen wird, wobei man außer den Intensitätsverhältnissen

auch aus der Lage dieser Maxima schon einen Anhaltspunkt über die etwaige Zusammensetzung der Probe erhalten kann.

Diese Versuche und Zusammenstellungen lassen erwarten, daß die UR-Spektrographie auch von einiger Bedeutung bei der Untersuchung der Mischkristallbildung von Chelaten sein kann, da man in den charakteristischen Banden der Chelate experimentell leicht zugängliche Parameter besitzt, die in vielen Fällen offenbar außerordentlich durch Mischkristallbildung beeinflußt werden und so gewissermaßen empfindliche Indikatoren für die einzelnen Chelate im gemeinsamen Gitter darstellen!

Für die praktische Analyse ist nun aber neben den bei der Auswertung der UR-Spektren zu berücksichtigenden Bandenverschiebungen vor allem die Abhängigkeit der Extinktionsverhältnisse der Chelatbanden von den Fällungsbedingungen von Interesse, da die Art und Weise der Bildung des Niederschlages von Einfluß auf die Zusammensetzung der Kristalle und, vice versa, auf die Extinktionswerte der charakteristischen Banden sein wird. Fällt man langsam oder schneller, so werden Kristalle entstehen, deren Zusammensetzung im Verlaufe der Fällung sich in verschiedenem von der Fällungsgeschwindigkeit und -temperatur abhängigem Maße ändern dürfte. Ist nun die Lage der Chelatbande von der Zusammensetzung des (Misch-)Kristalls abhängig, so wird bei stark wechselnder Zusammensetzung der Kristalle eine erheblich verbreiterte Bande auftreten. Da nun aber alle hier gemachten Extinktionsmessungen auf der Messung der maximalen Extinktion der Bande beruhen, die im Gegensatz zur integralen Extinktion bei verbreiterten Banden wesentlich geringere Werte ergibt, werden sich in solchen Fällen vom tatsächlichen Wert abweichende Größen des Extinktionsverhältnisses  $E'$  ergeben.

Um nun den Einfluß der Fällungsbedingungen auf die Extinktion bei verschiedenen Anthranilatmischungen zu zeigen, wurden eine Reihe von Fällungen in der Weise ausgeführt, daß sowohl Fällungstemperatur als auch Reagenszugabe variiert wurden.

Im einzelnen wurde so verfahren: Nach dem Eindampfen der salzs. Lösungen der Kationen wurden die Rückstände mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung gegen Methylorange neutralisiert und aus 60 ml mit 10 ml 3%iger Na-anthranilatlösung, einmal bei 75°C und einmal bei 95°C, gefällt, wobei der Reagenszusatz sowohl tropfenweise als auch im Guß erfolgte. Waschen und Trocknen erfolgte wie üblich. Die Anthranilatauswaagen lagen bei 100–120 mg. Alle UR-Spektren wurden 3:1 gedehnt aufgenommen. Die Auswertung erfolgte wie oben beschrieben unter Zugrundelegung der angegebenen Eichkurven. Die Ergebnisse gibt Tab. 7 (S. 176).

In Cu/Cd und Cd/Zn-Mischungen zeigen die UR-Spektren der Proben, die durch tropfenweisen Reagenszusatz gefällt wurden, eine deutliche Abflachung und Verbreiterung der  $9,8\mu$  Cd-Bande bei unveränderten Cu- und Zn-Banden. Erstaunlicherweise sind trotz der Unterschiede im Aussehen der Banden die gemessenen Extinktionsverhältnisse praktisch

die gleichen. Im Gegensatz dazu treten in den UR-Spektren der Cu/Zn-Mischungen kaum Unterschiede in Gestalt und Lage der Banden auf; dennoch weichen die Extinktionsverhältnisse  $E'$  der Proben, bei denen sich die Art des Reagenszusatzes unterscheidet, erheblich voneinander ab. Die Fällungstemperatur dagegen scheint in allen Beispielen ohne größeren Einfluß zu sein.

Tabelle 7. Abhängigkeit von  $E'$  von den Fällungsbedingungen

Fällungsweise (Reagenszusatz)	Temp.	Cu/Cd		Cu/Zn		Cd/Zn	
		$E'$	% Cd	$E'$	% Zn	$E'$	% Cd
im Guß . . . . .	95°	0,902	48,0	1,286	54,0	0,582	55,0
	75°	0,852	47,0	1,219	52,6	0,550	53,5
tropfenweise . . . .	95°	0,900	48,0	0,991	45,0	0,572	54,5
	75°	0,919	48,5	1,018	46,2	0,572	54,5

Diese Versuchsergebnisse zeigen, daß das Extinktionsverhältnis zweier charakteristischer Chelatbanden, wie es zur Feststellung des Mischungsverhältnisses herangezogen wird, in komplizierter Weise sich aus einzelnen Extinktionswerten zusammensetzt und daß oft überraschenderweise dieses Extinktionsverhältnis ( $E'$ ) sich als verhältnismäßig konstant, in einigen Fällen (Cu/Zn) aber gegen alle Erwartungen als außerordentlich abhängig von den Fällungsbedingungen erweist. Es ist daher bei neuen Mischungen, die auf die beschriebene Weise UR-spektrographisch analysiert werden sollen, unbedingt notwendig, diese Verhältnisse vor der Aufstellung der Eichkurve sorgfältig experimentell zu prüfen, um die Fehlermöglichkeiten genauestens kennenzulernen, und ihren Einfluß auf die Genauigkeit des Analysenergebnisses abschätzen zu können. Das gleiche gilt sinngemäß auch für die weiter oben beschriebenen Fehlerquellen, die in Tab. 8 noch einmal kurz zusammengefaßt sind. Zusätzlich angeführt werden darin die Fehler bei der Ausmessung der Spektren, die bei einer Schreibbreite von 15 cm und einer Meßgenauigkeit von 0,2—0,3 mm die angegebene Größe besitzen. Da  $E'$  nach den oben gegebenen Gleichungen von drei einzeln gemessenen Extinktionswerten abhängt, beträgt der Gesamtfehler bei der Auswertung also etwa 0,5—1%.

Der apparative Fehler (Meßfehler) macht also den geringsten Anteil der Gesamtfehler aus, während die Fehler bei der Fällung, der gravimetrischen Bestimmung und der Herstellung des Preßlings von weit größerer Bedeutung für die Analysengenauigkeit sind. Durch Auswahl entsprechender Fällungsformen für die UR-Analyse lassen sich diese Fehler weitgehend herabsetzen, so daß also die Brauchbarkeit der Methode in erster Linie von der Auswahl der nach den verschiedenen Gesichtspunkten geeigneten Verbindungen abhängt. Der Gesamtfehler, wie



er sich aus der Tab. 8 ergibt, beträgt etwa 2—3%, in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Fehlern der Tab. 2, 3 und 4. Die Genauigkeit der Methode ist also mit der colorimetrischen Analysenverfahren vergleichbar.

Tabelle 8. *Zusammenstellung von Fehlermöglichkeiten bei der UR-spektrographischen Analyse von Anthranilatgemischen*

Fehlerquelle	Art des Fehlers	Größe des Fehlers	Einfluß auf Endergebnis
Grav. Best. . . .	Fehler der Auswaage	$\pm 1\%$	$\pm 1\%$ , kombiniert mit Fehler der Best. von $E'$
automat. } normal Registr. } 3:1	ungenau Schreiben der Durchläss.-Kurven	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$
		$\pm 0,5\%$	$\pm 0,5\%$
Präp. des Preßlings	starker Untergrund Veränderungen b. Mischung der Probe mit KBr	$\pm 5\%$ meist gering, im Einzel Fall größer	Aufn. unbrauchbar vernachlässigbar bei konstanten Misch- Verh.
Fällung der Niederschläge	Zusammensetzung d. N. $\rightarrow$ versch. Mischkristalle	10—20% (Cu/Zn) gering (Cd/Zn, Cu/Cd)	vernachlässigbar bei konstanten Fällg.bed.
Ausmessung der UR-Spektren	Meßfehler bei Best. der Durchlässigkeit	$\pm 0,2$ — $0,3\%$ (je Einzelmess.)	0,5—1%

### Ausblick

Neben der Bestimmung des Mischungsverhältnisses binärer Mischungen gelingt es wahrscheinlich auch auf UR-spektrographischem Wege, die Gesamtmenge der im Preßling enthaltenen metallorganischen Verbindungen zu ermitteln und so mit dem gleichfalls gefundenen Mischungsverhältnis die vollständige Analyse durch Auswertung von UR-Banden durchzuführen. Besonders für kleinere Metallmengen, deren gravimetrische Bestimmung nur ungenau durchzuführen ist, scheint dies von einigem Interesse zu sein, da auf diese Weise bei Verwendung handelsüblicher Einsätze für Mikropreßlinge (etwa 11 mm  $\varnothing$ ) sich die Bestimmungsgrenzen außerordentlich herabsetzen lassen. Zweckmäßigerweise wird man dann die Niederschläge in organischen Lösungsmitteln auflösen und diese Lösungen auf dem zur Herstellung des Preßlings eingewogenen KBr eintrocknen. Die quantitative Überführung auch kleinerer Niederschlagsmengen in das KBr-Scheibchen dürfte auf diese Weise möglich sein.

Im Hinblick auf die organischen Reagentien zeigte sich, daß fast alle untersuchten Niederschläge der Kationen mit den verschiedenen Reagentien UR-spektrographisch zu unterscheiden sind. Es ergeben sich so zahlreiche analytische Möglichkeiten, die besonders in einigen Gruppen

von Elementen, die sonst nur schwer nebeneinander analytisch zu bestimmen sind, Bedeutung erlangen dürften. Das gleiche gilt auch für Anionen, die nicht nur als feste einfache Salze<sup>6</sup> oder in wäßrigen Lösungen<sup>3</sup> UR-spektrographisch analysiert werden können, sondern auch als schwerlösliche Fällungen mit gewissen organischen Basen, wobei eine Selektivität der Fällung bei Gemischen nur von Vorteil ist.

Außer den Verbindungen, die auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit bisher zur Analyse weitgehend benutzt wurden, sind natürlich auch alle die Verbindungen geeignet, die sich präparativ leicht darstellen lassen, und die in ihren UR-Spektren unterschiedliche Banden aufweisen. Die Bestimmung der Gesamtmenge der Bestandteile muß, falls es auf UR-spektrographischem Wege nicht möglich ist, auf andere Weise neben der Herstellung der zur UR-Analyse benötigten Proben erfolgen.

Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit durch Ausarbeitung von Differentialanalysen, die heute mit den meisten handelsüblichen Zweistrahl-Spektrographen ohne weiteres möglich sind, läßt die Methode auch unter diesem Gesichtspunkt als aussichtsreich erscheinen.

### Zusammenfassung

Es wurden die UR-Spektren der Anthranilate verschiedener Kationen aufgenommen. Aus dem Extinktionsverhältnis zweier für jedes einzelne Kation charakteristische Bandenmaxima läßt sich das Mischungsverhältnis zweier Anthranilate in ihrem binären Gemisch bestimmen. Aus der auf gravimetrischem Wege ermittelten Gesamtmenge der beiden Komponenten werden dann unter Umgehung einer Trennung die Menge der Einzelbestandteile ermittelt. Die Grundzüge und Fehlerquellen des Verfahrens werden angegeben. Die erreichbare Analysengenauigkeit beträgt etwa  $\pm 2-3\%$ .

Die UR-spektrographischen Untersuchungen wurden mit einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Gerät durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. GEILMANN danke ich für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit, Herrn Dr. EICHHOFF für die freundliche Hilfe bei der Ausführung der UR-spektrographischen Aufnahmen.

### Literatur

- <sup>1</sup> VON ARDENNE, M.: *Angew. Chem.* **54**, 144 (1941). — <sup>2</sup> CALVIN, M., u. N. C. MELCHIOR: *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3270 (1948). — <sup>3</sup> DUVAL, CL.: *Mikrochim. Acta* **1956**, 741; vgl. diese Z. **153**, 278 (1956). — <sup>4</sup> HOLMES, F., K. G. REED u. W. R. C. CRIMMIN: *Anal. chim. Acta (Amsterdam)* **15**, 312 (1956); vgl. diese Z. **156**, 359 (1957). — <sup>5</sup> MELLOR, D. P., u. L. L. MALEY: *Nature (London)* **159**, 370 (1947); **161**, 436 (1948). — <sup>6</sup> MILLER, F. A., u. CH. H. WILKINS: *Analyt. Chemistry* **24**, 1253 (1952); vgl. diese Z. **141**, 121 (1954). — <sup>7</sup> PRODINGER, W.: *Org. Fällungsmittel in der quant. Analyse*, 1954. — <sup>8</sup> SCHIEDT, H., u. H. REINWEIN: *Z. Naturforsch.* **76**, 270 (1952). — <sup>9</sup> STIMSON, M. M., u. M. J. O'DONNELL: *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1805 (1952). — <sup>10</sup> WIBERLEY, S. E., J. W. SPRAGUE u. J. E. CAMPBELL: *Analyt. Chemistry* **29**, 210 (1957); vgl. diese Z. **158**, 202 (1957).

Dr. R. NEEB, Mainz, Anorg. chem. Institut der Universität