

# Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure.

## II. Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Kobalts, Nickels und Kupfers.

Von

H. Funk und M. Ditt.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule München.

[Eingegangen am 12. April 1933.]

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, dass sich Zink und Cadmium sehr bequem in Form ihrer anthranilsauren Salze — sowohl gravimetrisch, als auch maßanalytisch — bestimmen lassen<sup>1)</sup>. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, lässt sich diese Methode auch vorteilhaft bei der Bestimmung des Kobalts, Nickels und Kupfers anwenden.

### Die Bestimmung des Kobalts.

Verdünnte Kobaltlösungen geben in der Hitze mit anthranilsaurem Alkali einen rosa gefärbten krystallinen Niederschlag von anthranilsaurem Kobalt, welcher aus sechsseitigen Blättchen besteht. Diese Reaktion ist ziemlich empfindlich. So geben z. B. 0,006 mg Co in 5 cm Flüssigkeit mit 1 cm einer 10%igen Lösung von anthranilsaurem Natrium nach dem Aufkochen und kurzem Stehen noch eine schwache, aber deutliche Trübung. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1:800000.

Zufolge Analyse hat das Salz die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ .

Die Kobaltbestimmung erfolgte durch Verglühen der Substanz (anfangs mit ganz kleiner Flamme und sehr vorsichtig, damit keine Verluste durch Versprühen eintreten). Das verbleibende Oxyd wurde im Wasserstoffstrom reduziert und das Metall nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom gewogen.

Einwage 0,3233 g. Gef. Co 0,0575 g, entspr. Co 17,79%

Einwage 0,4076 g. Gef. Co 0,0724 g, entspr. Co 17,76%.

Stickstoffbestimmung (nach Dumas):

Einwage 0,2880 g. Gef.  $\text{N}_2$  19,12 cm red., entspr. 8,30%  $\text{N}_2$ .

Die Theorie erfordert 17,80% Co und 8,46%  $\text{N}_2$ .

---

<sup>1)</sup> Diese Ztschrift. 91, 332 (1933).

Ausführung der Kobaltbestimmung. Die zu fällende Lösung soll keine freie Säure enthalten. Saure Lösungen werden zunächst neutralisiert<sup>1)</sup>, wie wir das bereits für die Bestimmung des Zinks beschrieben haben<sup>2)</sup>. Das Volumen der Lösung soll für 0,1 g Kobalt etwa 250 *ccm* betragen. Man erhitzt zum Sieden und fällt mit 35 *ccm* 3%igem Reagens. Für kleinere Kobaltmengen verringert man das Volumen der Lösung und die Reagensmenge entsprechend. Nach der Fällung erhält man noch 5 Minuten in schwachem Sieden, lässt danach noch 5 bis 10 Minuten stehen und filtriert noch heiss durch einen Porzellanfiltertiegel. Man wäscht kalt mit einer Waschflüssigkeit, die man erhält, indem man 5 *ccm* des 3%igen Reagenses auf 100 *ccm* verdünnt. Zum Schluss wäscht man noch einige Male mit etwas Alkohol nach. Man trocknet  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 105–110°. Meist ist das Gewicht der Niederschläge bereits nach einmaligem Trocknen völlig konstant. Durch Multiplikation mit 0,17803 erhält man die gesuchte Menge Kobalt.

Da der Niederschlag von anthranilsaurem Kobalt im Gegensatz zu der bekannten Fällung mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol nicht voluminös ist, macht es keine Schwierigkeiten, Kobaltmengen von 0,1 g oder auch darüber zu bestimmen.

Zur Herstellung der zu den unten folgenden Analysen benutzten Kobaltlösung gingen wir von Kobaltnitrat (nickelfrei p. a.) aus. Aus einer ziemlich konzentrierten Lösung dieses Salzes wurde mit reiner Oxalsäure Kobaltoxalat gefällt, nach dem Absaugen und Auswaschen getrocknet und verglüht. Das nach längerem, starken Glühen verbleibende Oxydgemisch wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert. Von dem so hergestellten Kobalt wurden 5,6830 g in verdünnter Salpetersäure gelöst; die Stickoxyde wurden durch Erhitzen möglichst entfernt. Ein geringer Überschuss der Säure wurde mit Soda neutralisiert. Dann wurde mit verdünnter Essigsäure schwach sauer gemacht und zum Liter aufgefüllt. Dementsprechend enthielten 10 *ccm* dieser Lösung 0,05683 g Kobalt.

Gegeben Co	Co-Anthranilat Auswage	Gefunden Co	Differenz
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>mg</i>
0,1137	0,6372	0,1135	— 0,2
0,0568	0,3186	0,0567	— 0,1
0,0341	0,1910	0,0340	— 0,1
0,0284	0,1597	0,0284	0,0
0,0114	0,0638	0,0114	0,0

<sup>1)</sup> Grössere Mengen freier Säure werden am besten durch Abdampfen entfernt.

<sup>2)</sup> Diese Ztschrft. **91**, 332 (1933). Dasselbst auch Näheres über die Herstellung des Reagenses.

Alkali- und besonders Ammonsalze erhöhen die Löslichkeit des Kobaltsalzes etwas. Die dadurch entstehenden negativen Fehler halten sich aber in mäßigen Grenzen, wenn die oben angegebenen Fällungsbedingungen (Volumen und Reagensmenge) annähernd eingehalten werden:

Zugefügt	Gegeben Co <i>g</i>	Auswage <i>g</i>	Gefunden Co <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>
3 g KNO <sub>3</sub> . . . . .	0,0284	0,1593	0,0284	0,0
3 g KCl . . . . .	„	0,1589	0,0283	— 0,1
3 g NaCl . . . . .	„	0,1586	0,0282	— 0,2
3 g NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	„	0,1582	0,0282	— 0,2

Die Bestimmung des Kobalts kann auch bei Gegenwart von Erdalkalien ausgeführt werden. Bei Gegenwart von Barium kann man genau so verfahren, wie bei einer einfachen Kobaltbestimmung. Bei Gegenwart von Calcium oder Magnesium ist es zweckmäßig, aus einem grösseren Flüssigkeitsvolumen zu fällen.

Bei Gegenwart von Magnesium erhält man trotzdem stets etwas zu hohe Resultate.

Gegeben Co <i>g</i>	Auswage <i>g</i>	Gefunden Co <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>	Bestimmt in Gegenwart von
0,0284	0,1596	0,0284	0,0	0,0660 g Ba
0,0114	0,0641	0,0114	0,0	0,1100 g Ba
0,0284	0,1590	0,0283	— 0,1	0,0800 g Ca
0,0284	0,1609	0,0286	+ 0,2	0,0928 g Mg
0,0284	0,1620	0,0288	+ 0,4	0,0928 g Mg

Die maÑanalytische Bestimmung des Kobalts wird in derselben Weise ausgeführt, wie wir das seinerzeit für Zink und Cadmium beschrieben haben<sup>1)</sup>. Da einem Molekül anthranilsaurem Kobalt 8 Atome Brom entsprechen, so zeigt 1 *ccm* 0,1 n-KBrO<sub>3</sub>-Lösung 0,7368 *mg* Kobalt an.

Gegeben Co <i>mg</i>	Gebraucht 0,1n-KBrO <sub>3</sub> - Lösung <i>ccm</i>	Gefunden Co <i>mg</i>	Differenz <i>mg</i>
28,4	38,25	28,2	— 0,2
16,88	22,95	16,91	+ 0,03
16,19	21,95	16,17	— 0,02
9,07	12,31	9,07	0,00
9,07	12,37	9,11	+ 0,04
3,63	4,96	3,65	+ 0,02

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 91, 332 (1933).

Diese maßanalytische Bestimmung des Kobalts ist — besonders bei kleineren Mengen — sehr bequem und in kürzester Zeit ausführbar.

### Die Bestimmung des Nickels.

Verdünnte Nickellösungen geben in der Hitze mit anthranilsaurem Alkali einen hell blaugrünen krystallinen Niederschlag von anthranilsaurem Nickel. Diese Reaktion ist nicht so empfindlich wie die entsprechende Fällung des Kobalts. Es geben z. B. 0,0112 mg Nickel in 5 ccm mit 1 ccm einer 10%igen Lösung von anthranilsaurem Natrium nach dem Aufkochen und 5 Minuten langen Stehen noch eine schwache, aber deutliche Trübung. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1:445000.

Zufolge Analyse hat das Salz die Formel  $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ . Das Nickel wurde mit Dimethylglyoxim bestimmt (Substanz bei 105—110° getrocknet).

Einwage 0,2441 g, Auswage 0,2118 g, entspr. 17,63% Ni.

Einwage 0,3096 g, Auswage 0,2694 g, entspr. 17,68% Ni.

Stickstoffbestimmung: Einwage 0,2850 g. Gef.  $\text{N}_2$  19,21 ccm red., entspr. 8,43%  $\text{N}_2$ . — Die Theorie erfordert 17,74% Ni und 8,47%  $\text{N}_2$ .

Ausführung der Nickelbestimmung. Das Volumen der neutralen oder allenfalls ganz schwach essigsäuren Lösung soll für 0,1 g Nickel etwa 300 ccm betragen. Man erhitzt zum Sieden und fällt mit 25 ccm 3%igem Reagens, das man unter Umschwenken zutropfen lässt. Wenn alles zugetropft ist, erhält man noch 5 Minuten in schwachem Sieden. Nachdem die Flüssigkeit 10 Minuten gestanden hat, filtriert man durch einen Porzellanfältertiegel und wäscht kalt mit einer Waschflüssigkeit, die man durch Verdünnen von 5 ccm 3%igem Reagens auf 100 ccm erhält. Zum Schluss wäscht man einige Male mit etwas Alkohol nach und trocknet schliesslich  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 105—110°. Durch Multiplikation der Auswage mit 0,17742 erhält man die gesuchte Menge Nickel. Im Gegensatz zu der bekannten Fällung mit Dimethylglyoxim ist dieser Niederschlag nicht voluminös.

Die bei den folgenden Analysen benutzte Nickellösung wurde in ähnlicher Weise bereitet wie die Kobaltlösung. Aus einer Lösung von Nickelnitrat (kobaltfrei p. a.) wurde mit reiner Oxalsäure Nickeloxalat gefällt; dieses wurde ausgewaschen, getrocknet und verglüht. Das Oxydgemisch wurde im Wasserstoffstrom reduziert. Von dem so erhaltenen Nickel wurden 3,5267 g in Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde weiter behandelt wie die Kobaltlösung und zum Liter aufgefüllt. Dementsprechend enthielten 10 ccm dieser Lösung 0,03527 g Nickel. Diese Lösung wurde ausserdem noch durch eine Gehaltsbestimmung mit Dimethyl-

glyoxim nach P. Nuka<sup>1)</sup> kontrolliert, wobei der aus der Einwage berechnete Wert durchaus bestätigt wurde.

Gegeben Ni <i>g</i>	Ni-Anthranilat Auswage	Gefunden Ni <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>
0,07053	0,3973	0,07049	— 0,04
0,03527	0,1990	0,03530	+ 0,03
0,01763	0,0997	0,01769	+ 0,06
0,00705	0,0398	0,00706	+ 0,01

Die maßanalytische Bestimmung des Nickels erfolgt in der seinerzeit für Zink und Cadmium beschriebenen Weise. Da sich das Nickelsalz in verdünnter Salzsäure schwer löst, ist es zweckmäßiger, das Salz in heisser starker Säure zu lösen und dann entsprechend zu verdünnen. Da einem Molekül anthranilsaurem Nickel 8 Atome Brom entsprechen, so zeigt 1 *ccm* 0,1 n-KBrO<sub>3</sub>-Lösung 0,7336 *mg* Nickel an.

Gegeben Ni <i>mg</i>	Gebraucht 0,1 n-KBrO <sub>3</sub> - Lösung <i>ccm</i>	Gefunden Ni <i>mg</i>	Differenz <i>mg</i>
0,07054	96,00	0,07043	— 0,11
0,03527	48,10	0,03530	+ 0,03
0,01882	25,65	0,01882	0,00
0,00862	11,82	0,00867	+ 0,05
0,00522	7,15	0,00525	+ 0,03

### Die Bestimmung des Kupfers.

Selbst sehr verdünnte Lösungen von Kupfersalzen geben bereits in der Kälte mit anthranilsaurem Alkali einen grün gefärbten, krystallinen Niederschlag von anthranilsaurem Kupfer. Dieses Salz krystallisiert ebenfalls in sechsseitigen Blättchen, die man aber nur bei Fällung aus sehr verdünnter Lösung gut ausgebildet erhält. Andernfalls entstehen sternchenförmige Gebilde.

Diese Fällungsreaktion ist sehr empfindlich. So geben z. B. 0,05 *mg* Kupfer in 5 *ccm* mit 5 Tropfen einer 10%igen Lösung von anthranilsaurem Natrium noch sofort eine Fällung. Selbst 0,005 *mg* Kupfer in 5 *ccm* geben mit 0,5 *ccm* des gleichen Reagenses nach 15—20 Minuten noch eine schwache, aber deutliche Trübung. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1 : 1000000.

Wie die Analyse zeigt, hat das Salz die Zusammensetzung



<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 91, 29 (1933).

Die Bestimmung des Kupfers erfolgte auf bromometrischem Weg<sup>1)</sup>.

Einwage (Subst. bei 105—110° getrocknet): 0,2139 g. Gebr. 0,1 n-Bromlösung 57,52 ccm, entspr. 18,99% Cu. Einwage 0,1183 g. Gebr. 0,1 n-Br-Lösung 31,32 ccm, entspr. 18,70% Cu. Stickstoffbestimmung Einwage 0,2322 g. Gef. N<sub>2</sub> 15,45 ccm red., entspr. 8,32% N<sub>2</sub>. — Die Theorie erfordert 18,94% Cu und 8,35% N<sub>2</sub>.

Ausführung der Kupferbestimmung. Die neutrale oder ganz schwach essigsäure Lösung wird verdünnt, und zwar für 50 mg Kupfer auf etwa 200 ccm. Man erhitzt bis zum beginnenden Sieden, entfernt die Flamme und fällt mit 3%igem Reagens, wovon man auf 50 mg Kupfer etwa 12,5 ccm verwendet. Nachdem die Flüssigkeit einige Minuten gestanden und sich die Hauptmenge des Niederschlages etwas abgesetzt hat, wird heiss durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert. Man wäscht mit heissem Wasser aus, dem man 1—2 ccm Reagens auf 100 ccm zusetzt. Zum Schluss wäscht man einige Male mit etwas Alkohol nach. Man trocknet ½ Stunde bei 105—110°. Durch Multiplikation der Auswage mit 0,18938 erhält man die gesuchte Menge Kupfer.

Zur Herstellung der für die folgenden Analysen benutzten Kupferlösung wurde zunächst durch Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung (CuSO<sub>4</sub> p. a.) reines Elektrolytkupfer hergestellt. Hiervon lösten wir 6,5576 g in Salpetersäure, neutralisierten den geringen Überschuss der Säure mit Soda, säuerten ganz schwach mit Essigsäure an und füllten zum Liter auf. 10 ccm dieser Lösung enthielten demnach 65,58 mg Kupfer.

Gegeben Cu g	Cu-Anthranilat Auswage	Gefunden Cu g	Differenz mg
0,09837	0,5196	0,09840	+ 0,03
0,06558	0,3465	0,06562	+ 0,04
0,06558	0,3462	0,06556	— 0,02
0,03279	0,1738	0,03291	+ 0,12
0,03279	0,1731	0,03278	— 0,01
0,01312	0,0690	0,01307	— 0,05

Die obigen Analysen zeigen, dass diese Bestimmung ausserordentlich genau ist. Die Resultate werden auch durch die Anwesenheit mäßiger Mengen von Ammon- oder Alkalichlorid nicht beeinflusst:

Zugefügt	Gegeben Cu g	Auswage g	Gefunden Cu g	Differenz mg
3 g NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	0,06558	0,3462	0,06556	— 0,02
3 g NaCl . . . . .	0,06558	0,3465	0,06562	+ 0,04

<sup>1)</sup> F. Oberhauser, Ztschrft. f. anorg. Chem. 144, 257 (1925); vergl. auch diese Ztschrft. 82, 365 (1930).

Auch bei Gegenwart von Erdalkalien ist diese Bestimmung ausführbar:

Gegeben Cu <i>g</i>	Gefunden Cu <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>	Bestimmung in Gegenwart von
0,03279	0,03286	+ 0,07	0,1116 <i>g</i> Mg
0,03279	0,03280	+ 0,01	0,1113 <i>g</i> Ca
0,03279	0,03280	+ 0,01	0,1100 <i>g</i> Ba

Die maßanalytische Bestimmung des Kupfers.

Die maßanalytische Bestimmung des Kupfers erfolgt, indem man das ausgewaschene Kupfersalz in 4 n-Salzsäure löst und mit Bromid-Bromat titriert. Anstatt den geringen Bromüberschuss nach Zugabe von Jodkalium mit Thiosulfat zurückzumessen, fanden wir es in diesem Fall, wo auch noch eine Einwirkung des Cu(2)-Salzes auf das Jodkalium stattfindet, bequemer, diesen Überschuss mit arseniger Säure zurückzutitrieren. — Hat man also mit Bromid-Bromat titriert, bis der Indikator eben nach Gelb umschlägt, so gibt man etwas eingestellte  $As_2O_3$ -Lösung und darauf nochmals etwas Indikator zu und titriert nun mit Bromid-Bromat aus. Der Endpunkt ist erreicht, wenn der Indikator nach Grün umschlägt. 1 *ccm* 0,1 n-KBrO<sub>3</sub>-Lösung entspricht 0,7946 *mg* Kupfer.

Gegeben Cu <i>g</i>	Gebraucht 0,1 n-KBrO <sub>3</sub> - Lösung <i>ccm</i>	Gefunden Cu <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>
0,0656	82,70	0,0657	+ 0,1
0,0332	41,75	0,0332	0,0
0,0208	26,20	0,0208	0,0
0,0131	16,55	0,0132	+ 0,1
0,0093	11,70	0,0093	0,0

#### Zusammenfassung.

Die oben beschriebene Methode gestattet es, die genannten Metalle rasch und mit beachtenswerter Genauigkeit zu bestimmen. Infolge der günstigen Auswägen, die das 5—6fache der vorhandenen Metallmenge betragen, sowie der günstigen Umrechnungsfaktoren bei der maßanalytischen Bestimmung, kann man auch verhältnismäßig kleine Mengen mit durchaus hinreichender Genauigkeit ermitteln. Die Niederschläge lassen sich sehr leicht filtrieren, zumal, wenn man ein scharfes Festsaugen während der Filtration durch rechtzeitiges Nachgießen vermeidet.