

## Spektrophotometrische Untersuchungen über die Komplexbildung von Niob(V) mit 7-Phenylazo-8- hydroxychinolin-5-sulfonsäure

A. Salaam A'azmi\* und G. C. Shrivahare

Chemical Laboratories, University of Rajasthan, Jaipur-302004, Indien

(Eingegangen 2. November 1976)

*Spectrophotometric Studies on Complex Formation of Niobium(V) With 7-Phenylazo-8-hydroxyquinoline-5-sulphonic Acid*

Complex formation of Nb(V) with 7-phenylazo-8-hydroxy-quinoline-5-sulphonic acid (*Pazoxs*) is described. *Pazoxs* forms a pinkish-orange water soluble complex with Nb(V). The stoichiometry of the complex is 1:2 (metal to ligand) as shown by moles ratio and *Job*'s equimolar as well as non-equimolar continuous variation method. The complex shows maximum absorption at 480 nm. The most suitable pH range for complex formation was found to be 4.5–5.5. The present work was done at pH 5.0 at  $29 \pm 1$  °C. Interference by various ions was studied and probable structures are suggested. Average value of the stability constant as found by *Job*'s equimolar and non-equimolar and moles ratio method is 8.2 showing the complex to be sufficiently stable. Effect of time and temperature has also been studied.

Bei Durchsicht der Literatur über die Chemie von Nb(V) zeigte sich, daß über die Komplexbildung von Nb(V) mit Azofarbstoffen sehr wenig Abhandlungen vorliegen. In der vorliegenden Arbeit wird über eine eingehende Untersuchung der Komplexbildung von Nb(V) mit 7-Phenylazo-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure (*Pazoxs*) berichtet.

*Pazoxs* bildet einen rosa-orangefarbenen, wasserlöslichen Komplex mit Nb(V). Das stöchiometrische Verhältnis Metall:Ligand ist 1:2, wie aus den Molverhältnissen und dem äquimolaren, sowie nicht-äquimolaren kontinuierlichen Variationsverfahren von *Job* hervorgeht. Der Komplex zeigt ein Absorptionsmaximum bei 480 nm. Für die Komplexbildung ist der pH-Bereich zwischen 4,5 und 5,5 am geeignetsten. Die vorliegende Arbeit wurde bei dem pH-Wert 5,0 und bei  $29 \pm 1$  °C durchgeführt. Es wurden Störungen durch verschiedene Ionen untersucht und es werden wahrscheinliche Strukturen vorgeschlagen. Nach dem isomolaren und nicht-isomolaren Verfahren von *Job* wurde ein

Durchschnittswert der Stabilitätskonstante von 8,2 gefunden, woraus hervorgeht, daß der Komplex recht stabil ist. Ferner wurden die Wirkungen der Versuchsdauer und der Temperatur untersucht.

### Experimenteller Teil

#### Apparatur

Es wurde ein Spektrocolorimeter (Carl Zeiss) mit optisch gleichwertigen Zellen, 15 mm Schichtdicke, verwendet. Die Messungen des pH-Werts wurden mittels eines pH-Meßinstruments mit Einelektrodensystem der Toshniwal-Ltd. (Indien) durchgeführt. Niobpentoxyd wurde von B.A.R.C. (Bombay, Indien) bezogen.

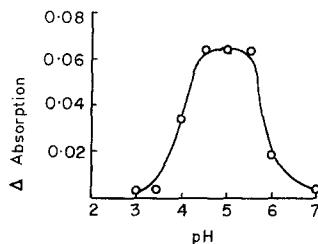


Abb. 1. Wirkung des pH-Wertes

#### Farbstoff-(Pazoxs)-Lösung

Der Farbstoff wurde nach dem Verfahren von *Uusitalo*<sup>1</sup> hergestellt: Das Natriumsalz wurde durch Essigsäure in die freie Base übergeführt und diese durch mehrfaches Lösen in NaOH und Wiederausfällen mittels Essigsäure gereinigt. Schließlich wurde der Farbstoff in dest. Wasser, das die zum Lösen erforderliche Menge NaOH enthielt, gelöst und die Lösung auf einen Gehalt von  $5 \times 10^{-4}$  Mol/l verdünnt.

#### Niob(V)-Lösung

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  wurde mit  $\text{KHSO}_4$  zu einer klaren Schmelze geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde mit 25proz. Citronensäure extrahiert, eine 1 mg  $\text{Nb(V)}/\text{ml}$  enthaltende Lösung hergestellt und durch Fällung mit Tannin und Wägen als Oxyd gestellt. Lösungen mit niedrigerer Konzentration wurden durch Verdünnen erhalten.

#### Ionenstärke

Bei den spektrophotometrischen Untersuchungen wurde mittels einer entsprechenden Menge 2M- $\text{KNO}_3$ -Lösung die Ionenstärke konstant gehalten ( $\mu = 0,1$ ).

#### Lösungen fremder Ionen

Es wurden wäsr. Stammlösungen mit einem Gehalt von 0,1% der Ionen hergestellt; die von  $\text{U(IV)}$  in 25proz.  $\text{EtOH}$ .

## Absorptionsspektren

3 ml der  $5 \times 10^{-4} M$ -Farbstofflösung wurden mit unterschiedlichen Mengen einer  $5 \times 10^{-4} M$ -Nb(V)-Lösung vermischt, so daß Metall : Ligandverhältnisse von 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 und 2 : 3 entstanden, und anschließend alle Lösungen auf 25 ml aufgefüllt. Die Absorption der entstandenen Lösungen wurde bei verschiedenen Wellenlängen gegenüber Wasser als Vergleichslösung gemessen; in einem Koordinatensystem wurden die Wellenlängen gegen die optische Dichte aufgetragen. Hierbei trat nur ein Absorptionsmaximum bei 480 nm auf.

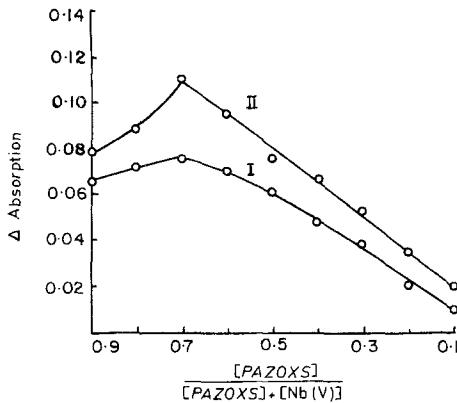


Abb. 2. Äquimolar-Verfahren von Job. Kurve I: Metall = Farbstoff =  $2,5 \times 10^{-4} M$ ; Kurve II: Metall = Farbstoff =  $5 \times 10^{-4} M$

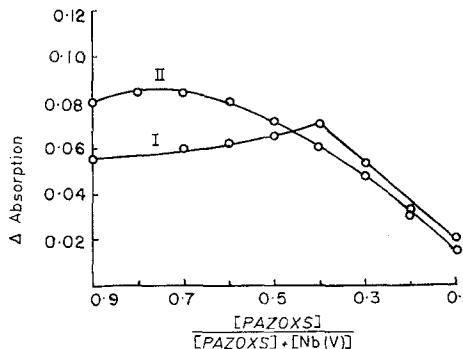


Abb. 3. Nicht-äquimolar-Verfahren von Job. Kurve I: Metall =  $2,5 \times 10^{-4} M$ ; Farbstoff =  $5 \times 10^{-4} M$ ; Kurve II: Metall =  $5 \times 10^{-4} M$ ; Farbstoff =  $2,5 \times 10^{-4} M$

## Wirkung des pH-Wertes auf die Stabilität des Komplexes

Zur Herstellung einer Reihe von Lösungen des Komplexes wurden in eine Anzahl Meßkolben von 25 ml Inhalt je 3 ml  $5 \times 10^{-4} M$ -Farbstofflösung und 3 ml  $5 \times 10^{-4} M$ -Nb(V)-Lösung gegeben und zur Aufrechterhaltung der Ionenstärke je 1,25 ml 2M-KNO<sub>3</sub>-Lösung hinzugefügt. In

gleicher Weise wurden Blindlösungen des Farbstoffes hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes sowohl der Blindlösungen, als auch der Komplexlösungen wurde mittels Natriumacetat und Essigsäure im Bereich von 2,5 bis 7,0 vorgenommen. Die Differenz zwischen den optischen Dichten der Komplexlösung und der Blindlösung der Reagentien bei optimaler Wellenlänge wurde als Funktion des pH-Wertes aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen (Abb. 1), daß der geeignete pH-Bereich für die Komplexbildung bei 4,5—5,5 liegt. Die weiteren Untersuchungen wurden bei dem pH-Wert = 5,0 durchgeführt.

#### *Wirkung von Zeit und Temperatur*

Die spektrophotometrischen Untersuchungen wurden bei Raumtemp. ( $29 \pm 1^\circ\text{C}$ ) durchgeführt, nachdem sich ein Temperaturbereich von 10 bis 50 °C als optimal erwiesen hatte. Bis zu einer Dauer von 48 Std. wurde keine signifikante Änderung der optischen Dichte der Komplexlösung beobachtet (Tabelle 1).

Tabelle 1. *Stabilitätskonstante des Nb(V)—Citrato—Pazoos-Komplexes*

Nr.	Verfahren	log K	Mittelwert
1	Molverhältnis	7,8	
2	<i>Job</i>		
	I. äquimolar	8,4	8,26
	II. nicht-äquimolar	8,6	

Einer der Autoren (A. S. A.) dankt dem CSIR, New Delhi, Indien, für den Preis des J.R.F.

#### *Beersches Gesetz*

Das System folgt dem Beerschen Gesetz innerhalb des Konzentrationsbereiches von 0,5 bis 7,0 ppm Nb(V).

#### *Stöchiometrische Verhältnisse und Art des Komplexes*

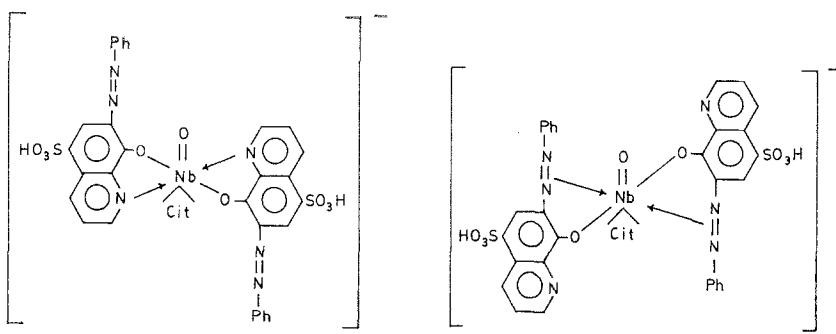
Durch das Verfahren von Vosburgh und Cooper<sup>2</sup> wird die Bildung nur eines Komplexes unter den beschriebenen Bedingungen angezeigt. Nach dem äquimolaren (I, Abb. 2) und nicht-äquimolaren (II, Abb. 3) kontinuierlichen Variationsverfahren von *Job*<sup>3</sup> und dem Verfahren der Molverhältnisse<sup>4, 5</sup> wird die Bildung eines 1 : 2-(Metall : Ligand)-Komplexes angezeigt.

#### *Wirkung von Ionen*

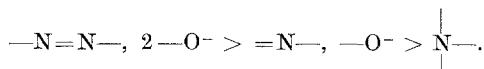
Es wurde die Wirkung verschiedener Kationen und Anionen auf das Absorptionsverhalten des Systems untersucht. Es wurde gefunden, daß nachstehende Ionen stören: U(IV), V(V), Th(IV), Hg(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Mo(V), Cu(II), Co(II), Ni(II), Ferricyanid, Dichromat, Citrat, Tartrat und Oxalat. Keinen störenden Einfluß üben Ionen aus, wie:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  und Acetat.

### Diskussion

Bei Anwesenheit von Citronensäure als dritte Komponente in der Lösung erfolgt eine Farbreaktion, wobei Niob mit *Pazoxs* zu einem citronensäurehaltigen Komplex reagiert. Das Endprodukt der Reaktion besteht offenkundig aus dem entsprechenden ternären Komplex<sup>6</sup>. Ein ähnliches Verhalten ist mit weinsauren und oxalsauren Lösungen von Nb zu beobachten.



Die Chelatbildung könnte auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: Nach *Walsh*<sup>7</sup> und *Van Uitert* und *Fernelius*<sup>8</sup> nimmt die Elektronegativität der Liganden entsprechend nachstehender Reihe von Donorkombinationen ab:



In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die Stabilität der mit diesen Donorkombinationen gebildeten Komplexe ab. Verbindungen mit Donor- $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $2-\text{O}^-$  und mit Donor- $=\text{N}-$ ,  $-\text{O}^-$  ergeben jedoch Chelate, deren Stabilität nur sehr wenig voneinander abweicht und so sind die mit der Donorkombination  $=\text{N}-$ ,  $-\text{O}^-$  gebildeten Chelate auch viel stärker, als der mit den Donorpaaren  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{O}^-$  gebildete Komplex<sup>9-12</sup>. Die Absorptionsmaxima des Komplexes machen es wahrscheinlich, daß die Komplexbildung nicht wie in Formel I erfolgt. *Cherkesov*<sup>13, 14</sup> hat gezeigt, daß bei diesen Farbstoffen in neutralem Medium die Komplexbildung über die Hydroxylgruppe und das heterocyclische Stickstoffatom zu einem gelben Komplex und in saurem Medium über die Hydroxylgruppe und das Azostickstoffatom zu einem roten Komplex erfolgt. Auf der Basis obiger Ergebnisse schlagen die Autoren als wahrscheinlich die durch die Formel II dargestellte Struktur vor.

### Literatur

- <sup>1</sup> *E. Uusitalo*, Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser A II, No. **87** (1957).
- <sup>2</sup> *W. C. Vosburgh* und *G. R. Cooper*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 437 (1941).
- <sup>3</sup> *P. Job*, Ann. Chim. [10] **9**, 113 (1928).
- <sup>4</sup> *J. H. Yoe* und *A. L. Jones*, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **16**, 111 (1944).
- <sup>5</sup> *A. E. Harvey* und *D. L. Manning*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4488 (1950).
- <sup>6</sup> *I. P. Alimarin* und *Khan Si-I*, Zh. Analit. Khim. **18**, 182 (1963).
- <sup>7</sup> *A. D. Walsh*, J. Chem. Soc. **1948**, 398.
- <sup>8</sup> *L. D. Van Uitert* und *W. C. Fernelius*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 379 (1954).
- <sup>9</sup> *W. F. Beech* und *H. D. K. Drew*, J. Chem. Soc. **1940**, 603, 608.
- <sup>10</sup> *H. D. K. Drew* und *J. K. Landquist*, J. Chem. Soc. **1938**, 292.
- <sup>11</sup> *H. D. K. Drew* und *F. G. Dutton*, J. Chem. Soc. **1940**, 1064, Abstr. **34**, 82 856 (1940).
- <sup>12</sup> *H. D. K. Drew* und *R. E. Fairbairn*, J. Chem. Soc. **1939**, 823.
- <sup>13</sup> *A. I. Cherkesov*, Zh. Analit. Khim. **17**, 16 (1962).
- <sup>14</sup> *A. I. Cherkesov*, Zav. Lab. **27**, 1447 (1960); Chem. Abstr. **56**, 10884f (1962).