

Spektrophotometrische Bestimmung von Tantal(V) mit 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure

Von

Yogendu Sharma und G. C. Shivahare

Department of Chemistry, Rajasthan University, Jaipur, India

(Eingegangen am 25. Oktober 1974;
in endgültiger Form am 24. Januar 1975)

Spectrophotometric Determination of Tantalum(V) with 8-Hydroxyquinoline-5-sulphonic Acid

The formation of a yellow complex by the reaction between Ta(V) and 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid (HQSA), has been studied spectrophotometrically in aqueous medium. At pH 6.5 the complex shows the maximum absorbance at 420 nm. The Beer's law is obeyed by the system within the concentration range of 1 mg to 6 mg per millilitre of Ta(V).

The stoichiometry of the complex determined by the mole ratio and Job's method is 1 : 2 metal-ligand. The effect of ionic strength and temperature on chelate has been studied. The interference by various ions in the system and a probable structure of the complex are also suggested.

Experimenteller Teil

Apparatur

Es wurde ein Beckman DU-Spektrophotometer mit optisch abgestimmten Quarzzellen von 1 cm Schichtdicke verwendet. Die Messungen des pH-Wertes wurden mit einem pH-Meter der Toshniwal Ltd. (Indien), welches ein Einelektrodensystem aufwies, durchgeführt. Tantalpentoxid wurde von der Fa. B. A. R. C. in Bombay geliefert und die 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (HQSA) war ein p. a.-Produkt des B. D. H.

Ta(V)-Standardlösung

Tantalpentoxid wurde mit KHSO_4 zu einer klaren Schmelze geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze mit 25proz. Zitronensäurelösung extrahiert. Der pH-Wert wurde mit wäbr. NH_3 auf 6,5 eingestellt¹. Die Lösung wurde standardisiert, indem man mit Tannin fällte und als Oxid zur Auswaage brachte².

Lösungen fremder Ionen

Die Stammlösungen mit einem Gehalt von 1 mg Ion/ml wurden aus den Nitraten der Metalle hergestellt. Für Anionen wurden die Natriumsalze verwendet.

Empfohlenes Verfahren

Zu 5 ml einer 0,01M-Ta(V)-Lösung werden 10 ml 0,01M-Reagenslösung und anschließend verd. NH_3 bis zum pH-Wert 6,5 hinzugefügt. Die Lösung wird hierauf mit destill. Wasser auf 50 ml verdünnt. Nach zumindest 70 Min. wird die Absorption bei 420 m μ gegen das Reagens als Vergleichslösung gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Absorptionsspektrum

Der Ta(V)—HQSA-Komplex zeigt maximale Absorption bei 420 m μ . Als Vergleichslösung wurde Wasser verwendet.

Einfluß des pH-Wertes

Die Wirkung des pH-Wertes auf die Stabilität der Farbe wurde bestimmt, indem man eine Reihe von Lösungen herstellte, deren pH-Werte zwischen 1 und 9 lagen. Es wurde gefunden, daß die Absorption bei dem pH-Wert 6,5 ein Maximum erreichte. Daher wurden die weiteren Untersuchungen bei dem pH-Wert 6,5 durchgeführt.

Konzentration des Reagens

Zu je 2 ml der 0,01M-Ta⁺⁵-Lösung wurden wechselnde Mengen HQSA hinzugefügt, wobei man jedoch das Gesamtvolumen konstant hielt. Die Beobachtungen ergaben ein molares Verhältnis Tantal : Reagens = 1 : 2. Weiterer Zusatz von Reagens hatte keinen wesentlichen Einfluß auf das Farbsystem.

Einfluß der Temperatur

10 Min. dauerndes Erwärmen der Lösung Metall : Ligand = 1 : 2 auf 30 °C oder auf 40 °C hatte keinerlei Wirkung auf die Absorption bei 420 m μ . Erwärmte man jedoch 10 Min. auf 45 °C, so konnte man eine geringe Änderung der Absorption feststellen.

Beersches Gesetz und Stabilität

Das System folgt dem Beerschen Gesetz innerhalb des Konzentrationsbereiches von 1—6 mg/ml Ta(V). Die Absorption bleibt mehr als 40 Stdn. unverändert, falls keine Verdampfung erfolgt.

Zusammensetzung des Komplexes

Verfahren der Molverhältnisse

Zur Anwendung des Verfahrens der Molverhältnisse nach Yoe und Jones³⁻⁵ wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt, die eine konstante Menge Ta(V) und verschiedene Mengen von HQSA enthielten. Es wurde die Absorption bei 420 m μ gegen das Molverhältnis Tantal: Reagens aufgetragen, wobei bei dem Molverhältnis 1:2 ein Knick auftrat.

Verfahren der stetigen Veränderung

Bei der Anwendung des Verfahrens der stetigen Veränderung nach Job^{6,7} wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt unter Verwendung äquimolarer Konzentrationen von Ta(V) und des HQSA-Reagens, wobei die Summe der molaren Konzentrationen konstant gehalten, deren Verhältnis jedoch variiert wurde. Die Absorption wurde gegen den Molenbruch des HQSA-Reagens aufgetragen, wobei die Kurve bei einem Molenbruch des Reagens von etwa 0,65 ein Maximum aufwies, entsprechend einem Reaktionsverhältnis Ligand: Metall = 2:1.

Berechnung der Bildungskonstante

Die Bildungskonstante K des 1:2-Komplexes wurde nach dem Verfahren von Job und nach dem Verfahren der Molverhältnisse berechnet (Tab. 1).

Tabelle 1. *Bildungskonstante des Ta⁺⁵-HQSA-Komplexes*

Verfahren	log K	
1. Molverhältnis	6,3295	
2. Job	6,3380	Mittelwert = 6,3337

Bestimmung von Ta(V):

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden mehrere Bestimmungen von Ta(V) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle aufgeführt:

Probe Nr.	Ta(V) eingesetzt, mg	Ta(V) gefunden, mg	Fehler, %
1.	2,33	2,35	+ 0,80
2.	3,50	3,54	+ 0,56
3.	4,60	4,62	+ 0,33
4.	4,75	4,75	0
5.	5,00	4,95	- 0,20

Genauigkeit

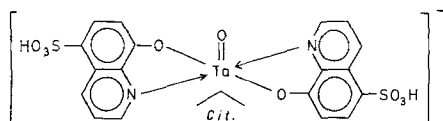
Der Durchschnitt von fünf Bestimmungen mit je 5,00 mg Ta(V) lag bei 4,95 mg, mit Schwankungen zwischen 4,88 und 5,02 mg; Verlässlichkeitsgrenze: 95%.

Wirkung verschiedener Ionen

Keine Störungen bis 150 ppm treten auf durch Sulfat-, Thiocyanat-, Nitrat-, Oxalat- und Tartrationen. Molybdän, Wolfram, Vanadium, Niob und Titan stören nicht bis 250 ppm. Hingegen stören Chrom, Nickel, Kobalt, Aluminium, Kupfer, Barium, Eisen und Mangan; auch Chloride stören die Bestimmung von Ta(V) mittels *HQSA*.

Struktur

Sowohl nach dem Verfahren von *Job*, als auch nach dem Verfahren der Molverhältnisse wurden die stöchiometrischen Verhältnisse im Komplex als 1:2 gefunden. Der Fall ist daher analog dem des Oxin—Tantal-Komplexes, d. h. das 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-Molekül wird direkt an den bereits vorhandenen Oxin—Citrat-Komplex addiert. Es wird nachstehende Struktur vorgeschlagen:

*Diskussion*

Es wurde gefunden, daß die 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure gegenüber dem früher verwendeten Oxin mehrere Vorzüge aufweist. Zum Unterschiede von 8-Hydroxychinolin ist *HQSA* in Wasser leicht löslich; durch Verwendung einer wäßrigen Lösung sind Fehler weniger wahrscheinlich.

Die Fähigkeit der 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure zur Bildung des Metallchelats ist auf die Stellung der phenolischen Hydroxylgruppe zum Stickstoff zurückzuführen; hiebei tritt die Gruppierung N—C—C—O auf, welche zusammen mit dem Metallion einen fünfgliedrigen Ring bilden kann.

Anmerkung

Diese Arbeit wurde auf der im Jahre 1974 in Bhagalpur abgehaltenen 44. Jahressitzung der National Academy of Sciences, Indien, vorgelegt.

Literatur

- ¹ *J. L. Kassener* und *A. Garicarporata*, *Anal. Chem.* **27**, 492 (1955).
- ² *Slive Kallaman*, *Treatise On Analytical Chemistry* (Eds. *I. M. Kolthoff* und *P. J. Elving*), 2nd Part, Vol. 5, S. 237. New York: Interscience. 1964.
- ³ *A. K. Mukherji* und *A. K. Dey*, *Anal. Chem. Acta* **18**, 324 (1958).
- ⁴ *A. K. Mukherji* und *A. K. Dey*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 314 (1956).
- ⁵ *J. H. Yoe* und *A. H. Jones*, *Ind. Engg. Chem. Anal. Ed.* **19**, 11 (1944).
- ⁶ *P. Job*, *Ann. Chem. Phys.* **8**, 133 (1928).
- ⁷ *A. E. Harvey* und *D. L. Manning*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4488 (1950).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Y. Sharma
Department of Chemistry
University of Rajasthan
IND-302004 Jaipur
India