

Spektrophotometrische Untersuchung der Eisen(III)-Komplexe mit o-Methylbenzamidoxim

Von

Kalojan R. Manolov und Penka Vassileva

Lehrstuhl für anorganische Chemie,
Institut für Lebensmittelindustrie, Plovdiv, Bulgarien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. September 1969)

Die Komplexbildung des Fe^{3+} mit o-Methylbenzamidoxim (oMB) wurde spektrophotometrisch in Methanol untersucht. Die Prozesse verlaufen stufenweise. Die drei Komplexe 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 sind durch folgende Bildungskonstanten charakterisiert: $\lg K_1 = \lg \beta_1 = 1,88 \pm 0,12$, $\lg K_2 = 3,53 \pm 0,2$, $\lg K_3 = 4,96 \pm 0,2$, $\lg \beta_2 = 1,65 \pm 0,32$ und $\lg \beta_3 = 1,43 \pm 0,4$, wobei $K_3 = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3$ ist. Alle Werte gelten für 25°C und die Ionenstärke $\mu = 1$.

Spectrophotometric Investigation of Fe(III)—o-Methyl Benzamide Oxime Complexes

The complex formation of Fe^{3+} with o-methyl benzamide oxime was studied spectrophotometrically in methanol solution. The stepwise process gives complexes 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3. The formation constants are $\lg K_1 = \lg \beta_1 = 1,88 \pm 0,12$, $\lg K_2 = 3,53 \pm 0,2$, $\lg K_3 = 4,96 \pm 0,2$, $\lg \beta_2 = 1,65 \pm 0,32$ and $\lg \beta_3 = 1,43 \pm 0,4$ where $K_3 = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3$. All measurements were carried out at 25°C and an ionic strength $\mu = 1$.

Die rotbraune Färbung, die in der Lösung aller Amidoxime nach der Zugabe von Eisen(III)-chlorid auftritt, wurde in zahlreichen Publikationen als eine qualitative Reaktion für die Amidoximgruppe bezeichnet¹⁻³ u. a. m. Die Zusammensetzung der Komplexverbindung wurde experimentell nicht festgestellt, auch die Vorgänge der Komplexbildung wurden bisher nicht näher untersucht. Werner⁴ nimmt, seiner

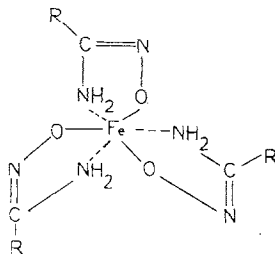
¹ F. Tiemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3420 (1891).

² G. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 2485 (1885); **19**, 1491 (1886).

³ L. Michaelis, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3439 (1891).

⁴ A. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1062 (1908).

Theorie entsprechend, an, daß in der Lösung der Komplex $[\text{Fe}(\text{Am})_3]$ entsteht, dessen Struktur folgendermaßen darzustellen ist:



Spätere Untersuchungen über die Komplexbildung des Benzamidoxims⁵ wie auch über die spezifische Beziehung der Fe^{3+} -Amidoximkomplexe⁶ gegen SCN^- zeigten, daß unter bestimmten Bedingungen Ionen $[\text{Fe}(\text{Am})_2]^+$ in der Lösung zugegen sind, wobei eine stufenweise Komplexbildung zu erwarten ist; größere Überschüsse des Liganden führen zu einem Komplex 1 : 3, während bei niedrigeren Konzentrationen auch Komplexe 1 : 2 oder 1 : 1 zu erwarten sind.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Komplexbildung des *o*-Methylbenzamidoxims mit dem dreiwertigen Eisen.

Experimenteller Teil

Reagentien

1. *o*-Methylbenzamidoxim, aus *o*-Tolunitril und NH_2OH bei 65° synthetisiert. Die Umkristallisation wurde aus Wasser mit Aktivkohle durchgeführt. Schmp. 138°C . Es wurde eine *0,1m*-Lösung in Methanol verwendet. Die Lösung enthielt auch *0,9 Mol/l* NH_4NO_3 , um die Ionenstärke genau auf $\mu = 1$ zu halten.

2. *1,0m*- NH_4NO_3 in Methanol.

3. *0,05m*-, *0,06m*- und *0,075m*- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, wäßrige Lösung.

Arbeitsvorschrift

Da die Löslichkeit der Amidoxime in kaltem Wasser ungenügend ist, um einen großen Überschuß des Liganden zu sichern, wurden alle Lösungen mit Methanol hergestellt. Der Einfluß der Konzentration des *oMB* auf die Komplexbildung wurde in drei Serien untersucht. Die Konzentration des Fe^{3+} wurde in jeder Serie konstant gehalten.

Zu *0,1 ml* der Fe^{3+} -Lösung wurden *1—9 ml* der *oMB*-Lösung beigegeben und mit NH_4NO_3 ad *10 ml* aufgefüllt. Die Absorptionsspektren der entstandenen hellbraunen Lösungen wurden sogleich mit einem SF-10-Spektro-

⁵ K. Manolov, Nautschni Trudove VPI Plovdiv 5 (2), 75 (1967).

⁶ K. Manolov, Z. anal. Chem. 234 (1), 37 (1968).

photometer registriert. Als Kompensation wurde eine *oMB*-Lösung verwendet, deren Konzentration gleich der Konzentration der untersuchten Probe ist, die aber kein Fe^{3+} enthält.

Resultate und Diskussion

In jeder Serie nimmt die Extinktion mit der Steigerung der Ligandenkonzentration zu. Bei einem beträchtlichen Überschuß an *oMB* erreicht

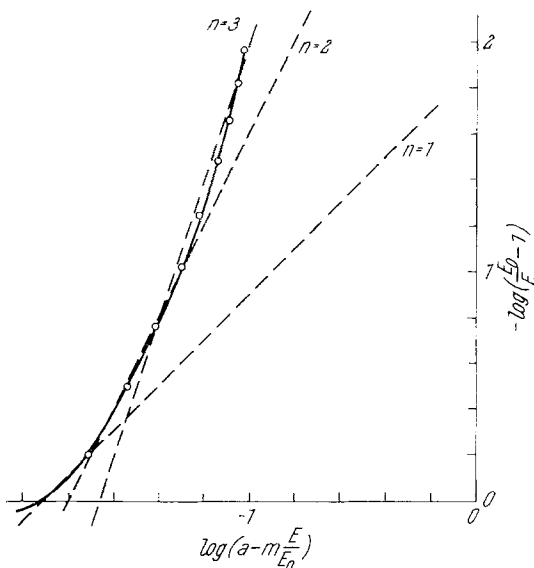


Abb. 1. Graphische Bestimmung von $\lg K$ und n bei $\lambda = 540 \text{ nm}$,
 $m = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 25° , $\mu = 1$

sie ihren maximalen Wert, E_0 . Dies zeigt, daß alle Metallionen im Komplex gebunden sind und eine weitere Zugabe von *oMB* keine Änderung verursacht. Die Konzentration x des Komplexes ist leicht nach der Formel $x = m E/E_0$ zu berechnen, wobei m die Totalkonzentration des Fe^{3+} in der untersuchten Serie ist. Die Ligandenzahl n sowie die Totalbildungskonstante K wurden nach der Methode von *Kingory, Hume* u. a.^{7, 8} graphisch bestimmt. Dazu wurden die Werte $-\lg(E_0/E - 1)$ als Funktion von $\lg(a - m E/E_0)$ dargestellt (a : Totalkonzentration des *oMB*). Es folgt aus dem Prinzip der Methode, daß die graphische Darstellung der Funktion eine Gerade ist: $-\lg(E_0/E - 1) = n \lg(a - m E/E_0) + \lg K$. Die Ligandenzahl $n = \text{tg } \alpha$, $\lg K$ ist gleich dem Abschnitt der Ordinate. Die Werte für $m = 7,5 \cdot$

⁷ W. D. Kingory und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3186 (1949).

⁸ L. Newman und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4571 (1957).

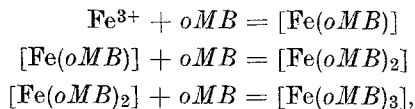
$\cdot 10^{-4}m\text{-Fe}^{3+}$ bei $\lambda = 540$ nm sind in der Abb. 1 dargestellt. Die Kurve ist als aus 3 geradlinigen Teilen zusammengesetzt zu betrachten. Die drei Teile haben $\text{tg } \alpha = 1$ bzw. 2 bzw. 3. Das zeigt, daß in der Lösung stufenweise Komplexbildung eintritt und mit steigender Ligandenkonzentration der Komplex 1:1 in einen Komplex 1:2 und danach 1:3 übergeht.

Die graphisch ermittelten Werte für $\lg K_1$, $\lg K_2$ und $\lg K_3$ wurden in Tab. 1 dargestellt. Die Berechnungen wurden bei 2 Wellenlängen für die drei Serien durchgeführt. Da die Absorptionskurven kein gut ausgeprägtes Maximum zeigen, wurden die Wellenlängen wie folgt gewählt: Bei 490 nm erscheint mit der Zunahme der *oMB*-Konzentration ein leicht ausgeprägtes Maximum. Bei 540 nm sind die Abstände zwischen zwei benachbarten Linien ausreichend groß und erlauben eine sichere Ablesung der Extinktion.

Tabelle 1. Werte der Totalbildungskonstanten bei 25° und $\mu = 1$

$C_{\text{Fe}^{3+}}$, Mol/l	nm	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$
$5,0 \cdot 10^{-4}$	540	1,80	3,52	4,89
$7,5 \cdot 10^{-4}$	540	1,94	3,60	4,98
$5,0 \cdot 10^{-4}$	490	1,87	3,52	4,98
$6,0 \cdot 10^{-4}$	490	2,00	3,70	5,16
$7,5 \cdot 10^{-4}$	490	1,80	3,32	4,77
	Mittel	$1,88 \pm 0,12$	$3,53 \pm 0,2$	$4,96 \pm 0,2$

Da $K_1 = \beta_1$, $K_2 = \beta_1 \beta_2$ und $K_3 = K_2 \beta_3$ ist, wurden für die drei Komplexbildungsprozesse



deren Bildungskonstanten der Formel

$$\beta_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{oMB})]}{[\text{Fe}] \cdot [\text{oMB}]}, \quad \beta_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{oMB})_2]}{[\text{Fe}(\text{oMB})] \cdot [\text{oMB}]}, \quad \beta_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{oMB})_3]}{[\text{Fe}(\text{oMB})_2] \cdot [\text{oMB}]}$$

entsprechen, die Werte $\lg \beta_1 = 1,88 \pm 0,12$, $\lg \beta_2 = 1,65 \pm 0,32$ und $\lg \beta_3 = 1,43 \pm 0,4$ erhalten.