

Studium der Gleichgewichte zwischen Eisen(III)- und Azidionen in wäßriger Lösung

J. BELUSKÝ

*Lehrstuhl für Chemie, Pädagogische Fakultät,
949 74 Nitra*

Eingegangen am 11. März 1977

Zur Publikation angenommen am 14. 2. 1978

Mit der spektrophotometrischen Methode der kontinuierlichen Variationen wurden die Zusammensetzung und die Gleichgewichtskonstante des Eisen(III)-azid-Komplexes in wäßriger Lösung untersucht. Die Meßergebnisse zeugen davon, daß in Lösung ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Fe(III):N}_3^- = 1:1$ vorherrscht. Die Ladung des Komplexes wurde durch Messen der Bewegung einer Farbgenze im elektrischen Feld bestimmt. Das Studium der zeitlichen Beständigkeit des Komplexes zeigte, daß bei Raumtemperatur der Komplex verhältnismäßig stabil ist.

The composition and equilibrium constant of the Fe(III) azide complex in aqueous solution have been investigated using the spectrophotometric method of continuous variations. The results of measurements indicate that the complex of the ratio $\text{Fe(III):N}_3^- = 1:1$ prevails in the solution. The charge of the complex has been determined by measuring the motion of colour boundary in the electric field. The study of time stability proved the complex to be relatively stable at room temperature.

Состав и константа образования азидного комплекса трехвалентного железа в водном растворе были определены спектрофотометрическим методом непрерывных изменений. Результаты измерений показывают, что в растворе преобладает комплекс $\text{Fe(III):N}_3^- = 1:1$. Заряд комплекса был определен измерением движения окрашенного слоя в электрическом поле. Измерения устойчивости комплекса во времени показали, что комплекс относительно устойчив при комнатной температуре.

Ziel der Arbeit war die Feststellung der Existenz und der Zusammensetzung des Eisen(III)-azid-Komplexes in wäßriger Lösung. In der Literatur wird nur kurz erwähnt, daß das Azidion mit den Ionen dreiwertigen Eisens einen Komplex von klarroter Farbe bildet [2, 6, 7].

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden am Spektrophotometer VSU-1 (Zeiss, Jena) vorgenommen. Alle Messungen wurden in Küvetten mit einer Schichtdicke von 0,498 cm durchgeführt. Es wurde der pH-Meter Acidimeter AK mit einer Glaselektrode und einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugslektrode benutzt. Zur Bereitung der Lösungen wurde redestilliertes Wasser benutzt. Eisen(III)-nitrat (Sojuz chimexport, UdSSR), Natriumnitrat (Lachema, Brno), Natriumazid (Chem. Glivice, Polen) und Salpetersäure (Lachema, Brno) waren p. a.

Zur Messung wurden nacheinander verschiedene Konzentrationen wäßriger Lösungen des Natriumazids bereitet, die vollständig farblos waren und wäßrige Lösungen des Eisen(III)-nitrats mit einem Absorptionsmaximum bei 390 nm auch nach Ansäuern mit 0,1 N-HNO₃. Aus diesem Grunde befand sich in der Bezugsküvette eine Eisen(III)-Salzlösung gleicher Konzentration und von gleichem pH wie die Meßlösung. Beide Lösungen, die Bezugs- wie auch die Meßlösung hatten einen gleichen pH-Wert. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von $22 \pm 1^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur) durchgeführt.

Die wäßrigen Lösungen des Natriumazids und Eisen(III)-nitrats wurden für die einzelnen Serien in Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-3}$ M, $4 \cdot 10^{-3}$ M, $6 \cdot 10^{-3}$ M und $8 \cdot 10^{-3}$ M hergestellt. Lösungen des Natriumazids und Eisen(III)-nitrats gleicher Molarität und mit eingestelltem pH-Wert wurden in Verhältnissen, die eine isomolare Serie bildeten, gemischt. Die frisch bereiteten Lösungen wurden zwecks Unterdrückung der Hydrolyse zunächst mit einer 0,1 N wäßrigen Salpetersäure angesäuert. Die Lösungen wurden in einem Intervall von 390—560 nm in 10 nm-Abständen gemessen. Jede Lösung einer gegebenen Gesamtkonzentration wurde bei fünfzehn unterschiedlichen Verhältnissen der Bestandteile mit konstantem pH gegen eine wäßrige Lösung von Eisen(III)-nitrat gleicher Konzentration und gleichen pH-Wertes gemessen. In den angeführten Verhältnissen wurden die Lösungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge und vom pH-Wert gemessen [1, 5, 9].

Ergebnisse und Diskussion

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Eisen(III)-azid-Komplexes wurden folgende Abhängigkeiten studiert: die Absorption der äquimolaren Lösungen Fe(III)—N₃⁻ in Abhängigkeit von der Wellenlänge und dem pH-Wert, isomolare Lösungen bei unterschiedlichen Konzentrationen und pH, Untersuchung der elektrophoretischen Beweglichkeit einer gefärbten Grenzfläche, Studium der zeitlichen Beständigkeit der Lösung des Eisen(III)-azid-Komplexes, Errechnung der Komplexbildungs- und Dissoziationskonstante.

Aus der großen Anzahl von Methoden, die heute für die Ermittlung der Zusammensetzung und der Komplexbildungskonstanten von Komplexen in Lösung zur Verfügung stehen, erwies sich im gegebenen System die Methode der kontinuierlichen Variationen [3] am geeignetsten. Es wurde festgestellt, daß das Lambert—Beersche Gesetz für Konzentrationen von $6 \cdot 10^{-3}$ M und auch weniger gilt für den Fall, daß der pH-Wert der Lösung gleich 2 ist. Bei niedrigeren pH-Werten fand das Lambert—Beersche Gesetz Gültigkeit auch bei höheren Gesamtkonzentrationen.

Die bei konstanter Gesamtkonzentration für unterschiedliche Volumenverhältnisse bzw. Wellenlängen λ bei konstanten pH-Werten gemessenen Absorbanzwerte wurden zur Anfertigung der Absorptionskurven benutzt (Abb. 1 und 2). Die durch Messen der isomolaren Serien ermittelten Ergebnisse zeugen davon, daß in der Lösung ein Komplex mit dem Verhältnis $\text{Fe(III)}:\text{N}_3^- = 1:1$ vorherrscht. Das bedeutet, daß der farbige Komplex die Ladung 2^+ trägt. Daher wurde der Versuch unter Beobachtung der Bewegung der Farbgenze vorgenommen.

In eine U-förmig gebogene Röhre wird die durch Mischen der äquimolaren Lösungen des Fe(III)-nitrats und Natriumazids im Verhältnis 1:1 bereitete Lösung gefüllt. In die Lösung werden Kohlenstoffelektroden getaucht und an eine Gleichstromquelle (12 V) angeschlossen. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit (15—20

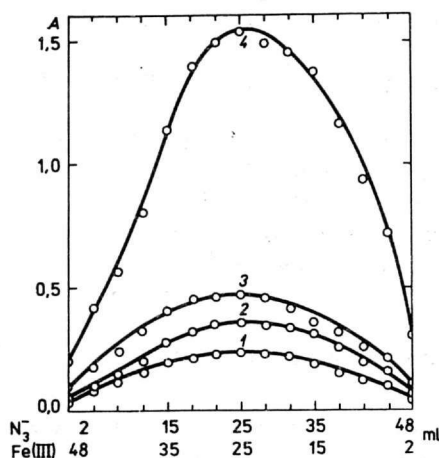


Abb. 1. Absorption bei konstantem pH 2,0 und Wellenlänge 460 nm, gemessen bei unterschiedlichen Gesamtkonzentrationen.

1. $2 \cdot 10^{-3}$ M; 2. $4 \cdot 10^{-3}$ M; 3. $6 \cdot 10^{-3}$ M;
4. $8 \cdot 10^{-3}$ M.

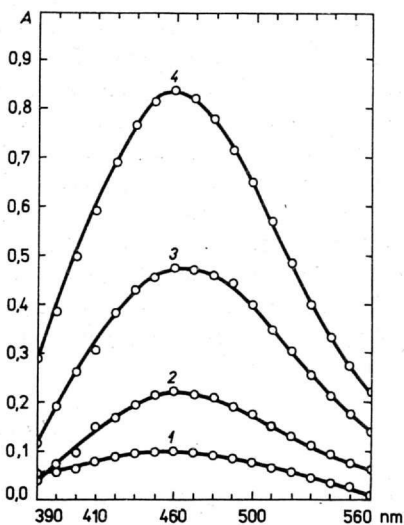


Abb. 2. Absorptionsspektren von $6 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen im Verhältnis $\text{N}_3^-:\text{Fe(III)} = 1:1$ in Abhängigkeit von den Wellenlängen im Bereich 390 bis 560 nm für die 1. bis 4. isomolare Serie.

1. pH 1,0; 2. pH 1,6; 3. pH 2,0; 4. pH 2,9.

Minuten) hat sich die Lösung in der Nähe der positiven Elektrode geklärt. Es bildete sich eine Grenzfläche zwischen der farblosen und der gefärbten Lösung, die sich in Richtung der negativen Elektrode fortbewegte. So wurden Lösungen mit einer Gesamtkonzentration der Bestandteile von $2 \cdot 10^{-3}$ M, $4 \cdot 10^{-3}$ M, $6 \cdot 10^{-3}$ M und $8 \cdot 10^{-3}$ M gemessen.

Außer Lösungen mit einem 1:1-Verhältnis der Bestandteile wurde eine Lösung mit einem zehnfachen Überschuß der Azidionen gegenüber den Eisen(III)-Ionen studiert. In diesem Falle entstand ebenfalls eine intensiv rot gefärbte Lösung. Nach Anlegen der Spannung an die Elektroden wurde kein solch eindeutiges Ergebnis erzielt wie bei dem Versuch mit der Lösung, deren Verhältnis 1:1 war. Die Umgebung der positiven Elektrode klärte sich auch nach längerer Versuchsdauer nicht auf.

Zwecks Studium der Beständigkeit der farbigen Komplexlösung wurde die Lösung mit einer Gesamtkonzentration von $4 \cdot 10^{-3}$ M sofort nach ihrer Herstellung und weiterhin in Einstundenintervallen bei konstanter Wellenlänge und pH 2,0 gemessen. Es wurde ein Absinken der Maxima der isomolaren Serien festgestellt (Abb. 3). Mit Hinblick darauf, daß das Absorptionsmaximum immer bei

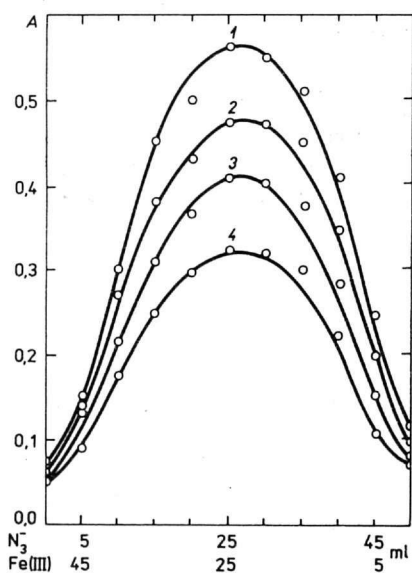


Abb. 3. Absinken der Maxima der isomolaren Serien der Lösung $N_3^-:Fe(III)$ mit einer Gesamtkonzentration von $4 \cdot 10^{-3}$ M bei konstanter Wellenlänge λ 460 nm nach zweistündigen Intervallen.

1. 0 Std.; 2. 2 Stdn.; 3. 4 Stdn.; 4. 6 Stdn.

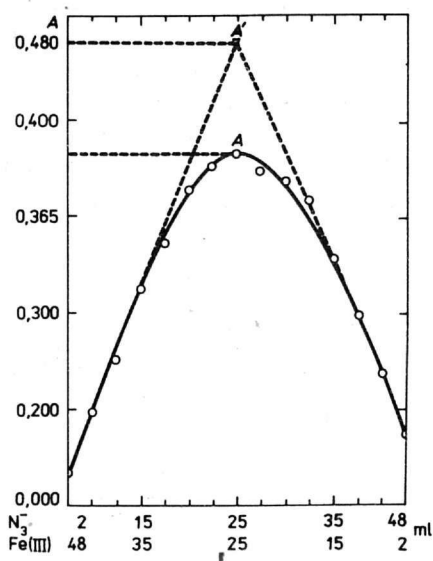


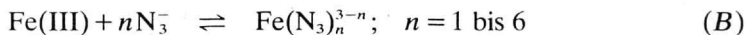
Abb. 4. Absorptionswerte: A — tatsächlich gemessen, A' — der dem Schnittpunkt der Tangenten der Absorptionskurve mit einer Gesamtkonzentration von $N_3^-:Fe(III) = 4 \cdot 10^{-3}$ M entsprechende Wert bei konstanter Wellenlänge von 460 nm. Gegen eine gleiche Konzentration von $Fe(NO_3)_3$ und pH gemessen.

einem Verhältnis der Bestandteile von 1:1 war, wurden die Werte der Komplexbildungskonstanten errechnet, indem den Kurven Tangenten angelegt und deren Schnittpunkt mit dem Absorptionsmaximum verglichen wurde (Abb. 4) [8, 10].

Der Einfluß des pH-Wertes der Lösung auf deren Färbung überrascht nicht, da das Azidion das Anion der verhältnismäßig schwachen Stickstoffwasserstoffsäure mit einem pK -Wert von 4,8 [4] ist. Im sauren Bereich wird das Azidion in die undissoziierte Säure zurückgebildet



wobei sich das Gleichgewicht bei Veränderungen des pH-Wertes verschiebt. Als Ligand kann nur das freie Azidion auftreten. Eine Verlagerung des angeführten Gleichgewichtes hat also auch Einfluß auf das Gleichgewicht zwischen Eisen(III)- und Azidionen, wobei stufenweise Komplexe nach dem Schema



entstehen können. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit der Einfluß des pH-Wertes auf Zusammensetzung und Gleichgewichtskonstante des entstehenden Komplexes geprüft. Dabei war lediglich die Messung im sauren Bereich bis pH 3,0 möglich, da bei höheren pH-Werten eine fortgeschrittene Hydrolyse der Eisen(III)-Ionen die spektrophotometrischen Messungen beeinträchtigte.

Im studierten System setzen wir die Existenz von Komplexen mit unterschiedlichem Gehalt an Azidionen in der Koordinationssphäre voraus und damit auch mit

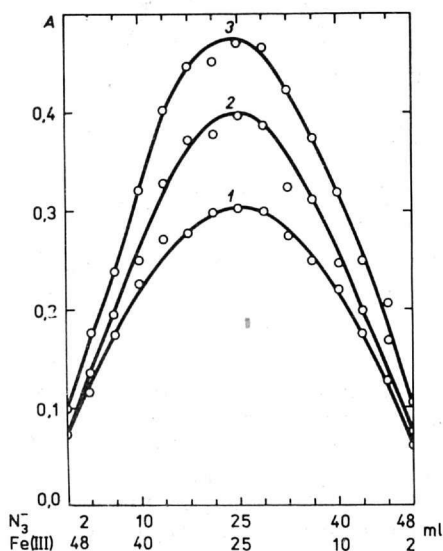


Abb. 5. Gestalt der Absorptionskurven bei unterschiedlichen Wellenlängen mit einer Gesamtkonzentration an $\text{N}_3^-:\text{Fe(III)} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ bei pH 2,0.

Isomolare Serien: 1. λ 420 nm; 2. λ 500 nm; 3. λ 460 nm.

unterschiedlicher Ladung. Die Existenz mehrkerniger Komplexe des Eisens wird nur bei höheren pH-Werten vorausgesetzt [11]. Alle angeführten Messungen zeugen davon, daß unter den gegebenen Bedingungen in Lösung ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Fe(III):N}_3 = 1:1$ vorherrscht. Die Dominanz eines Komplexes in den geprüften Lösungen wird noch durch die Tatsache bestätigt, daß das Maximum der Absorptionskurve mit der Wellenlänge nicht verschoben wird (Abb. 5).

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wächst die Dissoziationskonstante mit zunehmenden pH-Werten. Dies kann ebenfalls mit der Tatsache in Zusammenhang gebracht werden, daß der Ligand das Anion einer schwachen Säure ist und seine Gleichgewichtskonzentration durch Gleichung (A) gelenkt wird.

Tabelle 1

Komplexbildungskonstanten K_k und Dissoziationskonstanten K_D

Gesamtkonzentrationen mol l^{-1}	pH	K_k	K_D
$2 \cdot 10^{-3}$	1,0	$4,5 \cdot 10^4$	$2,22 \cdot 10^{-5}$
	1,5	$1,9 \cdot 10^4$	$5,29 \cdot 10^{-5}$
	2,0	$1,0 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
	3,0	$6,0 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^{-4}$
$4 \cdot 10^{-3}$	1,0	$9,4 \cdot 10^3$	$1,06 \cdot 10^{-4}$
	2,0	$3,0 \cdot 10^3$	$3,33 \cdot 10^{-4}$
$6 \cdot 10^{-3}$	1,0	$3,3 \cdot 10^3$	$3,00 \cdot 10^{-4}$
	1,6	$3,3 \cdot 10^3$	$3,00 \cdot 10^{-4}$
	2,0	$2,3 \cdot 10^3$	$4,25 \cdot 10^{-4}$
	2,9	$1,3 \cdot 10^3$	$7,69 \cdot 10^{-4}$
$8 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1,7 \cdot 10^3$	$5,92 \cdot 10^{-4}$
	1,5	$9,7 \cdot 10^2$	$1,03 \cdot 10^{-3}$

Das Studium der zeitlichen Beständigkeit des Komplexes ergab, daß der Komplex bei Raumtemperatur verhältnismäßig stabil ist. Diese Eigenschaft ermöglicht die analytische Anwendung des Eisen(III)-azid-Komplexes in Lösung und dies entweder zur Bestimmung von Eisen(III)- oder Azidionen.

Literatur

1. Babko, A. K., *Fiziko-chimičeskij analiz kompleksnych sojedinenij v rastvore*, S. 290 und weitere. Ukr. Akad. Nauk, Kijev 1955.
2. Curtins und Darapsky, *J. Prakt. Chem.* **61**, 410 (1900).
3. Job, P., *Ann. Chim. Phys.* **9**, 113 (1928).
4. *Fyzikálně-chemické tabulky*. (Physikalisch-chemische Tabellen.) S. 882. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1954.

5. Malát, M., *Absorpční anorganická fotometrie*. (Anorganische Absorptionsphotometrie.) S. 27. Academia, Prag 1973.
6. Ricca, *Gazz. Chim. Ital.* **75**, 71 (1945).
7. Ricca und Faraone, *Atti Accad. Class. Sci. Fis. Nat.* **48**, 136 (1953).
8. Sommer, L. und Jin Tsin-Jao, *Chem. Listy* **55**, 584 (1961).
9. Schläfer, L., *Komplexbildung in Lösung*. (russische Übersetzung.) S. 264. Izd. Chimija, Moskau—Leningrad 1964.
10. Šücha, L., *Chem. Listy* **54**, 344 (1960).
11. Šücha, L. und Kotrlý, S., *Teoretické základy analytické chemie*. (Theoretische Grundlagen der analytischen Chemie.) S. 146. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1971.

Übersetzt von A. Muchová