

Komplexbildung mit Benzamidoxim

Von

Kalojan R. Manolov

Vom Lehrstuhl für anorganische Chemie, Institut für Lebensmittelindustrie,
Plovdiv (Bulgarien)

(Eingegangen am 15. Juni 1968)

Die Komplexionen des Co^{2+} , Ni^{2+} und Cd^{2+} mit Benzamidoxim wurden in neutraler Lösung mit $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^{1-}$ kombiniert und in kristalliner Form erhalten. Die Zusammensetzung wurde analytisch festgestellt. Die Untersuchung der IR-Spektren zeigt, daß das Benzamidoxim als zweibindiger Ligand wirkt. Die zwei koordinativen Bindungen entstehen zwischen dem Zentralion und dem N-Atom der NH_2 -Gruppe sowie dem O-Atom der Oximgruppe.

The benzamide oxime complexes of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} yielded crystalline compounds on treatment with $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^{1-}$ in neutral solution. Their composition was analysed. The IR spectra recorded showed the benzamide oxime to act as bidentate ligand. Two coordinate bonds were found to be present between the central ion and the nitrogen atom of the amino group, and the oxygen atom of the oximino group, resp.

Die Prozesse der Komplexbildung mit Benzamidoxim sind bisher ungenügend untersucht. Es wurde festgestellt, daß das Benzamidoxim die für die Amidoximgruppe typische Reaktion mit Kupfersulfat und Eisen(III)-chlorid gibt¹. Außerdem wurden Ba-, Ca- und Ag-Salze hergestellt². Diese wurden wegen ihrer Instabilität aber nicht untersucht. Die von uns durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß das Benzamidoxim Komplexe mit vielen Metallionen, wie Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2-} u. a., bilden kann.

¹ F. Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 128 (1884).

² P. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1053 (1885).

Die Komplexe mit Co^{2+} und Ni^{2+} sind in alkalischer Lösung sehr stabil und zeigen eine spezifische Farbe — blau bzw. grün. Sie wurden spektrophotometrisch vom Verfasser untersucht³. Da die Deprotonisierung der NH_2 -Gruppe bei pH 4—6 eintritt⁴, ist eine Komplexbildung in neutraler Lösung möglich. Das ist auch an der Farbänderung zu merken. Wenn eine wäßrige Benzamidoximlösung zu der Co^{2+} oder Ni^{2+} enthaltenden Lösung zugegeben wird, ändert sich die Farbe von rosa in gelblich-rosa bzw. von grün in gelblich-grün. Die spektrophotometrische Untersuchung dieses Vorganges ist aber nicht möglich, weil die Absorptionsspektren des freien und des komplexen Ions übereinanderliegen. Um die Zusammensetzung der Komplexe festzustellen, war ein Fällungsmittel zu suchen und die Komplexverbindung in kristalline Form zu bringen. Für diesen Zweck wurde $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ verwendet, welches Kristalle mit den Benzamidoxim-enthaltenden Komplexionen des zweiwertigen Cobalts, Nikels und Cadmiums bildet.

Experimenteller Teil

Synthese

a) Die $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ enthaltende Lösung wird aus 8 g AgNO_3 und 60 g NH_4SCN dargestellt. Jedes Salz wird in je 60—70 ml Wasser gelöst, die AgNO_3 -Lösung wird der NH_4SCN -Lösung zugegeben. Die entstandene klare Lösung wird abfiltriert und auf 250 ml aufgefüllt.

b) 0,5 g $\text{CoSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,0 g Benzamidoxim werden in 35 ml heißem Wasser gelöst und in 45 ml siedender $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ -Lösung einfließen gelassen.

c) Eine Lösung von 0,5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,0 g Benzamidoxim in 35 ml heißem Wasser wird unter ständigem Rühren zu 50 ml siedender $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ -Lösung gegeben.

d) Ganz analog wird mit 0,5 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ verfahren.

Die entstandenen klaren siedenden Lösungen werden sogleich durch ein Glasfilter abfiltriert. Die Kristallisation beginnt noch in der Wärme und dauert 10—15 Tage. Das Kobalt gibt dunkelrote durchsichtige Würfelchen, das Nickel dunkelgrüne durchsichtige sternförmig gruppierte Prismen und das Cadmium weiße Plättchen und Prismen.

Die Kristalle werden 2—3mal mit 5proz. NH_4SCN und 1—2mal mit dest. Wasser sehr vorsichtig gewaschen; denn die $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ -enthaltende Mutterlauge scheidet beim Verdünnen mit Wasser AgSCN aus. Die Kristalle sind unlöslich in allen Lösungsmitteln. Nur eine konzentrierte K-, Na- oder NH_4SCN -Lösung löst sie, aber diese Lösung ist nicht für eine Umkristallisation verwendbar.

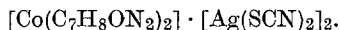
Die Ausbeute beträgt je 0,8 g für die Co- und Ni-Komplexe und 0,6 g für den Cd-Komplex. Sie entspricht 54%, bzw. 38% des theoretischen Wertes.

³ K. Manolov, Nautschni Tr. Vissch. Ped. Inst. Plovdiv 6 (1), 81 (1968).

⁴ K. Manolov, Nautschni Tr. V. J. H. V. P 14 (1), 247 (1967).

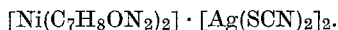
Analyse

Es wurde bestimmt: Ag gravimetrisch als AgSCN; SCN gravimetrisch als AgSCN; Co und Cd gravimetrisch mit 8-Oxychinolin; Ni als Dimethylglyoximat; C, H und N durch Elementaranalyse.



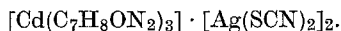
Ber. Co 7,57, Ag 27,65, N 14,90, C 27,72, H 2,06.

Gef. Co 7,22, Ag 26,76, N 13,33, C 28,40, H 2,20.



Ber. Ni 7,53, Ag 27,69, N 14,90, C 27,72, H 2,06.

Gef. Ni 7,58, Ag 27,20, N 14,76, C 27,83, H 2,10.



Ber. Cd 11,59, Ag 22,26, N 14,44, C 31,07, H 2,46.

Gef. Cd 11,30, Ag 21,30, N 14,98, C 29,64, H 2,40.

In allen Verbindungen bleiben die Molarverhältnisse Ag/SCN gleich 1/2 und $M/\text{Ag} = 1/2$. Diese Resultate weisen auf die folgenden Formeln der Komplexe hin (Benzamidoxim = *Bz*): $[\text{Co}(\text{Bz})_2] \cdot [\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$, $[\text{Ni}(\text{Bz})_2] \cdot [\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$ und $[\text{Cd}(\text{Bz})_3] \cdot [\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der festen Präparate wurden mittels eines Perkin-Elmer Registriertrometers mit Nujol-Technik hergestellt. Zu Vergleichszwecken wurde auch das Spektrum der Verbindung $\text{Zn}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2^5$ angefertigt, das die Identifizierung der komplex gebundenen SCN-Gruppe erleichtert (Abb. 1).

Diskussion

Wie von vornherein zu erwarten, ist es möglich, die Koordinationsbindung zwischen dem Metallion und den N-Atomen des Benzamidoxims herzustellen. Die Untersuchung einer Reihe von Amididen⁶⁻⁹ zeigte, daß die koordinierte Amidgruppe in vier Wellenzahlbereichen bei 3478—3500 cm^{-1} , 3343—3350 cm^{-1} , 3280—3300 cm^{-1} und 3160—3190 cm^{-1} absorbiert. Besonders deutlich sind die ersten zwei Maxima in Chloroformlösung, weil hier Assoziation (Wasserstoffbrücken) möglich ist. Die Absorptionsmaxima des reinen, festen Benzamidoxims liegen bei 3455 cm^{-1} und bei 3360 cm^{-1} , sehr nahe bei den zwei ersten Wellenzahlbereichen der koordinierten Amidgruppe. Dies zeigt, daß auch im festen Benzamidoxim eine Wasserstoffbrücke zwischen der Amid- und Hydroxylgruppe

⁵ K. Manolov, C. r. Acad. Sci. Bulg. **17**, 833 (1964).

⁶ M. Davies und H. E. Halam, Trans. Faraday Soc. **47**, 1170 (1951).

⁷ A. M. Buswell, W. H. Rodebush und M. F. Roy, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2444 (1938).

⁸ A. M. Buswell, J. R. Downing und W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2759 (1940).

⁹ R. E. Richards und H. W. Thompson, J. Chem. Soc. **1947**, 1248.

besteht. Man muß auch berücksichtigen, daß die nichtkoordinierte Amidgruppe ganz andere Absorptionsbanden zeigt (nach Literaturangaben).

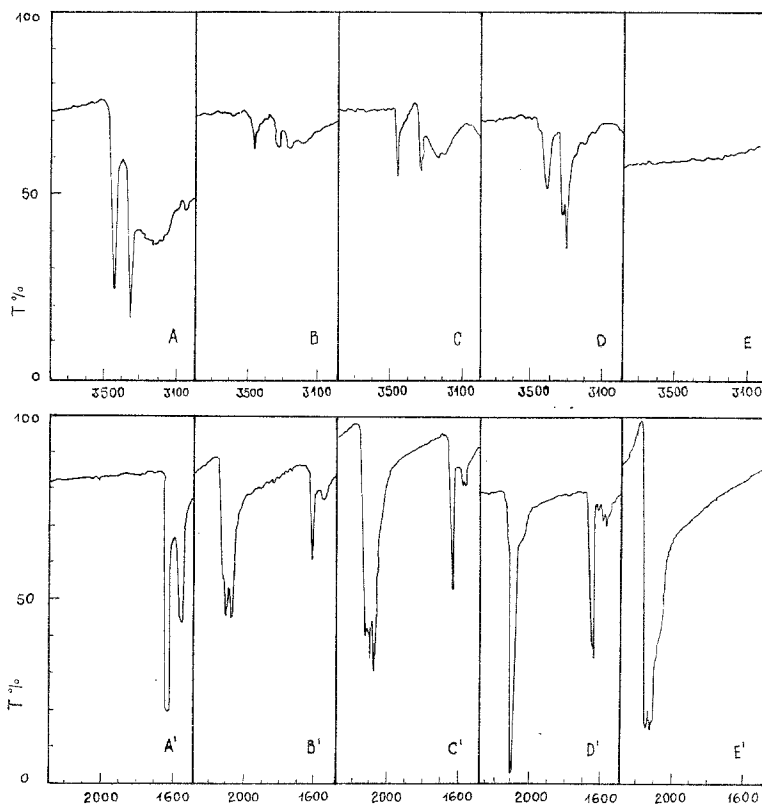
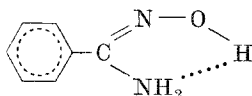


Abb. 1. IR-Absorptionsspektrum im Nujol. A—A': reines Benzamidoxim. B—B': $[\text{Ni}(\text{Bz})_2] \cdot [\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$. C—C': $[\text{Co}(\text{Bz})_2] \cdot [\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$. D—D': $[\text{Cd}(\text{Bz})_2] \cdot [\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$. E—E': $\text{Zn}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$

Die Absorptionsbanden der drei Komplexsalze liegen in demselben Wellenzahlbereich und sind gleicher Intensität, verschieben sich aber leicht; die erste steigt um 35 cm^{-1} , während die zweite um 20 cm^{-1} fällt.



Die Absorptionsmaxima der Komplexsalze liegen bei 3470 cm^{-1} und 3340 cm^{-1} . Die Verschiebung der Maxima zeigt, daß eine Koordinationsbindung zwischen dem Metallion und der Amidgruppe entstanden ist.

Der zweite Absorptionsbereich liegt bei der nicht assoziierten Amidgruppe bei 1590—1580 cm^{-1} ⁹, nach Entstehen einer koordinativen Bindung bei 1650—1620 cm^{-1} .

Das reine Benzamidoxim gibt zwei sehr gut ausgeprägte Banden bei 1650 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} . Das Auftreten der Bande bei 1590 cm^{-1} (nicht assoziierte NH_2 -Gruppe) zeigt, daß die Wasserstoffbrücke nicht quantitativ gebildet wird. Die Bande bei 1650 cm^{-1} ist nicht mit Sicherheit der koordinierten NH_2 -Gruppe zuzuschreiben (wie aus Literaturangaben hervorgeht), denn die $\text{C}=\text{N}$ -Bindung zeigt⁹ ein Absorptionsmaximum bei 1640 cm^{-1} . Immerhin kann man für das reine Benzamidoxim voraussetzen, daß die Bindung $\text{C}=\text{N}$ eine größere Rolle in der Absorption bei 1650 cm^{-1} spielt als die NH_2 -Gruppe.

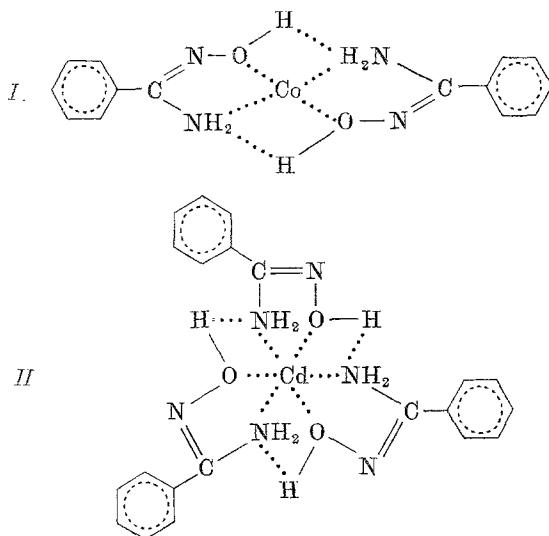
Das Absorptionsmaximum bei 1590 cm^{-1} ist bei den Komplexsalzen sehr schwach, während das im Bereich 1645—1650 cm^{-1} bedeutend vergrößert ist. Die Intensität des Maximums bei 1650 cm^{-1} ist in den Komplexsalzen 8mal größer als die des Maximums bei 1590 cm^{-1} , während es im reinen Benzamidoxim nur doppelt so groß ist, d. h., daß die Komplexbildung durch die NH_2 -Gruppe erfolgt.

Was die Beteiligung der Oximgruppe an der Komplexbildung betrifft, sind keine sicheren Schlußfolgerungen zu ziehen, denn die Absorption der Amid- und Oximgruppe befindet sich nach Literaturangaben¹⁰ in einem engen Wellenzahlbereich; die Valenzschwingungen der OH-Gruppe des α -Oxims liegen bei 3250 cm^{-1} , die der β -Form bei 3115 cm^{-1} . Der vierte Absorptionsbereich der Amidgruppe liegt bei den Wellenzahlen 3160—3190 cm^{-1} . In diesem Bereich zeigt das Benzamidoxim ein zu breites Band mit einem Maximum bei 3220 cm^{-1} . Die Komplexsalze zeigen dasselbe Band, das aber zwei kleine Maxima bei 3260—3280 cm^{-1} und 3200—3220 cm^{-1} zeigt. Wie schon für die Absorptionsmaxima bei 1590 cm^{-1} und bei 1650 cm^{-1} geklärt wurde, nimmt an der Komplexbildung nur die Amidgruppe und nicht das N-Atom der Oximgruppe teil. Aus diesem Grund kann man behaupten, daß die beiden kleinen und kaum ausgeprägten Maxima der Amidgruppe zugehören, aber zugleich eine Superposition mit der Valenzschwingung der OH-Gruppe stattfindet.

Wenn man die röntgenographischen Untersuchungen einer Reihe Komplexe verschiedener Oxime, die ein Elektronenpaar des O-Atoms dem Zentralion zur Verfügung stellen, berücksichtigt, kann man das Benzamidoxim als einen zweizähnigen Liganden auffassen. Das zweite Elektronenpaar gehört dem N-Atom der Amidgruppe. Die Struktur der Komplexe ist durch die Formel I für die Co- und Ni-Komplexe und durch die Formel II für den Cd-Komplex darzustellen.

¹⁰ A. Palm und H. Werbin, Can. J. Chem. **31**, 1004 (1953); **32**, 858 (1954).

Wie aus den Formeln ersichtlich ist, bleibt die Konfiguration der Benzamidoximmolekeln in den Komplexen beinahe unverändert, weil das Zentralion die Lage des Wasserstoffatoms einnimmt, das im Komplex eine neue Wasserstoffbrücke mit dem N-Atom der zweiten Benzamidoximmolekeln bildet.



Die Absorption in dem Wellenzahlbereich $2095\text{--}2155\text{ cm}^{-1}$ entspricht der Thiocyanatgruppe. Die Ergebnisse stimmen mit den Literaturangaben überein. Während die freien SCN-Ionen eine Absorption bei 2066 cm^{-1} zeigen¹¹, haben die koordinierten SCN-Gruppen einen Absorptionsbereich¹² bei $2100\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$. Die untersuchten Benzamidoximkomplexe sowie der Zinkkomplex enthalten als Anion den Komplex $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^{1-}$ und zeigen das für die koordinierte SCN-Gruppe charakteristische Maximum. Dieselbe Erklärung wird für die Absorption in dem Wellenzahlbereich $1142\text{--}1155\text{ cm}^{-1}$ gültig sein.

¹¹ L. H. Jones, J. Chem. Physics **25**, 1069 (1956); W. Gordy und D. Williams, l. c. **3**, 664 (1935).

¹² S. Fronaeus und R. Larsson, Acta Chem. Scand. **16**, 1433, 1447 (1962).