

Komplexe des Nickels mit *p*-Methylbenzamidoxim

Von

Kalojan R. Manolov und Dimitar W. Kovatschev

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

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Februar 1969)

Die Komplexbildung des *p*-Methylbenzamidoxims (*pMB*) mit Ni^{2+} wurde in neutraler und alkalischer Lösung spektrophotometrisch untersucht. In neutraler Lösung wird ein grüner Komplex 1 : 1 gebildet, dessen Bildungskonstante $\beta_1 = 1,12$ ist. In alkalischer Lösung werden zwei Komplexe (1 : 1 und 1 : 2) gebildet mit Bildungskonstanten $\beta_1 = 4 \cdot 10^5$ und $\beta_2 = 0,2$.

Nickel Complexes with p-Methyl Benzamide Oxime

The complex formation of *p*-methyl benzamidoxime with Ni^{2+} was studied spectrophotometrically in neutral and alkaline solution. A green complex 1 : 1 is formed in neutral solution. Its formation constant is $\beta_1 = 1.12$. In alkaline solution two complexes (1 : 1 and 1 : 2) are formed. Their formation constants are $\beta_1 = 4 \cdot 10^5$ and $\beta_2 = 0.2$ resp.

Während das *pMB* einen grünen unlöslichen Niederschlag mit Cu^{2+} noch in neutraler Lösung bildet¹, bilden in alkalischem Medium Kobalt und Nickel lösliche Komplexe². Das Nickel bildet auch einen Komplex in neutraler Lösung, aber die Verbindung wird nur bei beträchtlichem Überschuß an *pMB* gebildet. Die alkalische Lösung des Nickelkomplexes ist grün, aber wird bald blau-violett und später (nach 1- bis 2täg. Luftdurchblasen) dunkelrot. Die Farbänderung ist mit einer Oxydation des zweiwertigen Nickels zum dreiwertigen zu erklären.

¹ F. Tiemann und P. Krüger, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 126 (1884).

² K. Manolov und D. Kovatschev, Mh. Chem. **100**, 304 (1969).

Um die Zusammensetzung der Komplexe wie auch die Bildungskonstanten zu bestimmen, wurden die Lösungen spektrophotometrisch untersucht.

Experimenteller Teil

A. Untersuchung in neutraler Lösung

Reagentien und Verfahren

1. 0,01*m*-NiCl₂ in 94proz. Äthanol.
2. 0,1*m*-*p*-Methylbenzamidoxim in 94proz. Äthanol.

Drei Serien mit je konstanter Konzentration des Ni²⁺ wurden untersucht. Zu 1,00, 1,50 oder 2,00 ml Ni-Lösung wurden 1,00—8,00 ml *pMB*-Lösung gegeben und mit Alkohol ad 10,00 ml aufgefüllt. Die Absorptionsspektren der gelblich-grünen Lösungen wurden mit einem SF-10 Spektrophotometer registriert.

B. Untersuchung in alkalischer Lösung

Reagentien und Verfahren

1. 0,01*m*-Ni(NO₃)₂ in 50proz. Äthanol.
2. 0,01*m* und 0,1*m*-*pMB* in 50proz. Äthanol.
3. 1*m*-KOH in 50proz. Äthanol.
4. 50proz. Äthanol.

Zu 2,00 ml Ni²⁺-Lösung wurden allmählich steigende Mengen *pMB*-Lösung gegeben. Die Lösung wurde auf 9,5 ml mit 50proz. Äthanol verdünnt und nach Umrühren 0,5 ml 1*m*-KOH zugefügt. Die Lösung wurde 20 Min. stehengelassen, danach wurde der Niederschlag von Ni(OH)₂ abfiltriert. Die Absorptionsspektren wurden 40 Min. nach der Alkalisierung registriert. Als Kompensation diente eine in derselben Weise hergestellte, kein Ni²⁺ enthaltende Lösung.

Resultate und Diskussion

Die folgenden Bezeichnungen wurden benutzt:

- a* Totalkonzentration des Liganden *pMB* (Mol pro l)
- m* Totalkonzentration des Nickels (Grammatom pro l)
- E* Extinktion
- ϵ Molarer Extinktionskoeffizient
- n* Ligandenanzahl
- β Bildungskonstante.

A. Neutrale Lösung

Das Absorptionsmaximum verschiebt sich mit steigender Ligandenkonzentration langsam nach dem längerwelligen Bereich (von 490 nm zu 504 nm). Ein isosbestischer Punkt erscheint bei 413 nm. Diese Tatsachen weisen darauf hin, daß mit der Konzentrationssteigerung des Liganden

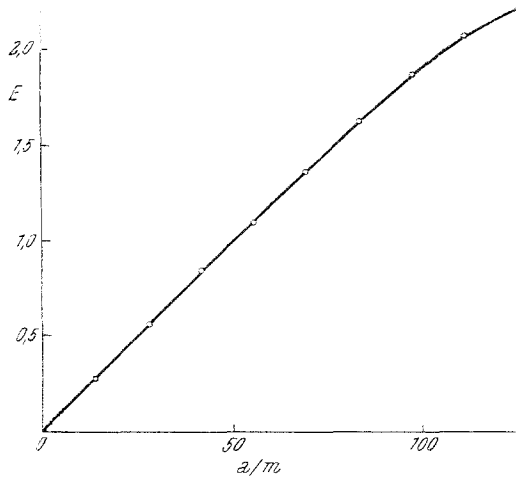


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion vom Verhältnis a/m in neutraler Lösung.
 $m = 10^{-3}$ molar

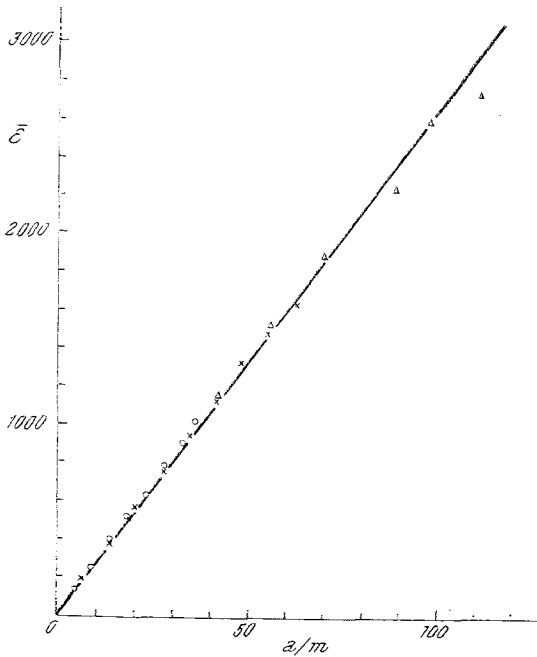
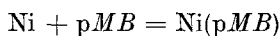


Abb. 2. Prüfung des *Buge—Lambert—Beerschen* Gesetzes bei verschiedenen Konzentrationen des Zentralions in neutraler Lösung. $\Delta = 5 \cdot 10^{-4}$, $\times = 10^{-3}$, $\bigcirc = 1,5 \cdot 10^{-3}M$

die Zusammensetzung des Komplexes geändert wird. Der Komplex ist aber außerordentlich instabil, denn bis zu einem 200fachen Überschuß des Liganden bleibt die Kurve $E/a : m$ (Abb. 1) eine Gerade. Die scheinbaren molaren Extinktionskoeffizienten $\bar{\epsilon}$ für die Lösungen der 3 Versuchsreihen liegen auf einer Geraden (Abb. 2). Das zeigt, daß ein einkerniger Komplex gebildet wird. Um die Zusammensetzung dieses Komplexes festzustellen, ist die Methode von *Bent* und *French*³ zu benutzen. Die Daten sind in der Abb. 3 dargestellt; $A = 1$ und $B = 2$. Die Kurve hat $\text{tg } \alpha = 1$, was auf die Reaktion



hinweist und die Ligandenanzahl $n = 1$ ergibt.

Da der Komplex instabil und die Löslichkeit des Liganden ungenügend ist, kann man eine vollständige Bindung des Ni^{2+} im Komplex nicht erreichen und den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ nicht berechnen. Die Bildungskonstante des Komplexes ist nur annähernd nach der Methode von *Edmonds* und *Birnbaum*⁴ zu bestimmen. Die experimentellen Daten wurden in die Formel

$$\beta_1 = \frac{a_1^n \cdot a_2^n (E_1 - E_2)}{E_2 \cdot a_1^n - E_1 \cdot a_2^n}$$

eingesetzt (Tab. 1).

Tabelle 1. Berechnung der Bildungskonstanten nach der Methode von *Edmonds* und *Birnbaum*⁴

m	E	a	β
$1,43 \cdot 10^{-3}$	1,096	$4 \cdot 10^{-2}$	
	1,356	$5 \cdot 10^{-2}$	0,92
	1,620	$6 \cdot 10^{-2}$	1,05
	1,907	$7 \cdot 10^{-2}$	1,09
$2,15 \cdot 10^{-3}$	0,280	10^{-2}	
	0,555	$2 \cdot 10^{-2}$	1,10
	0,830	$3 \cdot 10^{-2}$	3,30
	1,106	$4 \cdot 10^{-2}$	—
	1,364	$5 \cdot 10^{-2}$	0,68
$7,16 \cdot 10^{-4}$	0,840	$3 \cdot 10^{-2}$	
	1,102	$4 \cdot 10^{-2}$	0,55
	1,366	$5 \cdot 10^{-2}$	1,11
	1,621	$5 \cdot 10^{-2}$	0,84
	1,621	$6 \cdot 10^{-2}$	0,93
	2,076	$8 \cdot 10^{-2}$	0,78

Mittel 1,12

³ *H. Bent* und *C. French*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 568 (1941).

⁴ *S. Edmonds* und *N. Birnbaum*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4488 (1950).

B. Alkalische Lösung

Nach der Zugabe von NaOH tritt eine rasche Änderung der Farbe ein; die Änderung der Extinktionswerte führt nach 30 Min. (Abb. 4) zu einem befriedigend konstanten Wert, der während einiger Stunden unverändert bleibt.

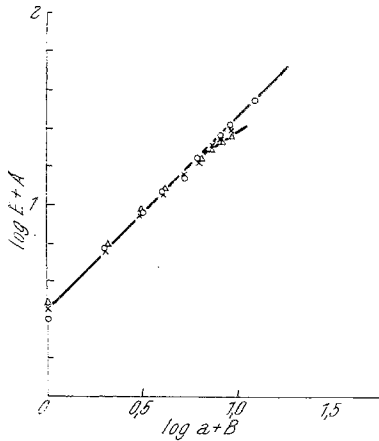


Abb. 3

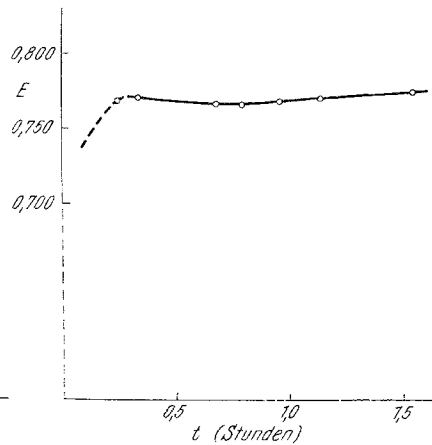


Abb. 4

Abb. 3. Bestimmung der Ligandenahl nach *Bent* und *French* in neutraler Lösung. $\Delta = 5 \cdot 10^{-4}m$, $\times = 10^{-3}m$, $\circ = 1,5 \cdot 10^{-3}m$

Abb. 4. Änderung der Extinktion der alkalischen Lösung mit der Zeit. $m = 2 \cdot 10^{-3}M$, $a = 6 \cdot 10^{-2}M$

Bei niedrigeren Konzentrationen des pMB, bis zum Molarverhältnis $a/m < 7/1$, wird ein Niederschlag von $Ni(OH)_2$ gebildet. Für diesen Fall kann man die Ligandenahl nach der Methode von *Manolov* feststellen⁵.

Man erhält so $\frac{x}{a-x} = 0,243 \pm 0,003$ bei $\lambda = 500$ nm und $\lambda = 600$ nm.

Die Ligandenahl, graphisch abgelesen, ist $n = 1$, was für die Bildungskonstante

$$\beta_1 = \frac{[Ni(pMB)]}{[Ni^{2+}] \cdot [pMB]} = \frac{x}{[Ni^{2+}] \cdot (a-x)}$$

ergibt.

Die Gleichgewichtskonzentration des $[Ni^{2+}]$ folgt aus dem Löslichkeitsprodukt des $Ni(OH)_2$ ($L_{Ni(OH)_2} = 9 \cdot 10^{-19}$) zu $[Ni^{2+}] = 6,1 \cdot 10^{-7}$ und $\beta_1 = 4 \cdot 10^5$.

⁵ K. R. Manolov, Mh. Chem. **99**, 1774 (1968).

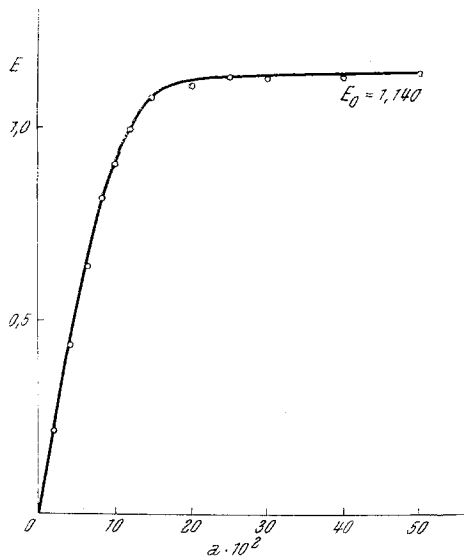


Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktion von der Ligandenkonzentration in alkalischer Lösung. $m = 2 \cdot 10^{-3} M$, $\lambda = 500 \text{ nm}$

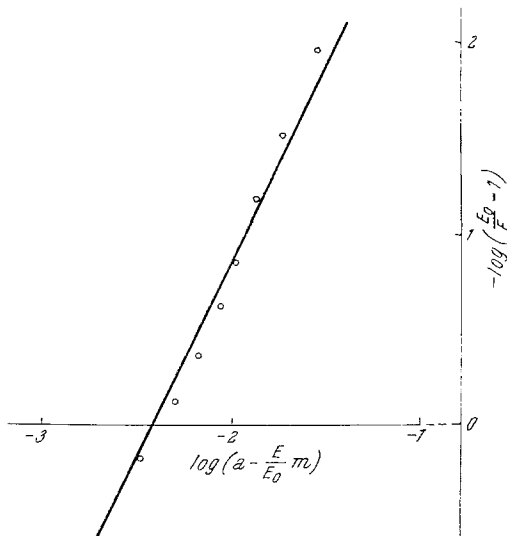


Abb. 6. Bestimmung der Ligandenzahl und der Bildungskonstante nach Kingory und Hume in der alkalischen Lösung

Die Extinktion der Lösung erreicht mit der Steigerung der Ligandenkonzentration (Abb. 5) ihren maximalen Wert E_0 . Diese Eigenschaften der Lösung erlauben, für größere Ligandenkonzentrationen (Molarverhältnisse $a/m > 7/1$) im homogenen System die Methode von *Kingory* und *Hume*⁶ anzuwenden und die Ligandenanzahl sowie die Bildungskonstante K für diesen Konzentrationsbereich festzustellen. Die Berechnungen, graphisch in der Abb. 6 dargestellt, ergaben $n = 2$ und $\lg K = 4,82$. Da $K = \beta_1 \cdot \beta_2$, ergibt sich $\beta_2 = 0,2$.

⁶ *W. D. Kingory* und *D. N. Hume*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3186 (1949); *L. Newman* und *D. N. Hume*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4571 (1957).