

Komplexe des Kobalts mit *o*-Methylbenzamidoxim

Von

K. R. Manolov und **A. T. Kozhukharova**

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juli 1969)

Die stufenweise Komplexbildung des Co^{2+} mit *o*-Methylbenzamidoxim (*oMB*) gibt in alkalischer Lösung zwei Komplexe, deren Zusammensetzung 1 : 1 und 1 : 2 ist. Die Bildungskonstanten wurden nach graphisch-logarithmischen Methoden bestimmt. Die Bildungskonstanten sind $\beta_1 = (4,1 \pm 0,6) \cdot 10^4$ und $\beta_2 = 0,41$ bei 25° C und Ionenstärke $\mu = 1$.

Co(II) Complexes of o-Methylbenzamidoxime

In alkaline solution 1 : 1 and 1 : 2 complexes are formed stepwise from Co^{2+} and *o*-methylbenzamidoxime. The ligand numbers and the formation constants were determined from spectrophotometric data by logarithmic graphical methods. The formation constants are $\beta_1 = (4,1 \pm 0,6) \cdot 10^4$ and $\beta_2 = 0,41$ at 25° C and $\mu = 1$.

Viele Amidoxime verhalten sich als gute Komplexbildner, besonders in alkalischer Lösung¹. Die Stabilität der entstandenen Komplexe variiert mit der Änderung der Substituenten im aromatischen Ring. Die Prozesse der Komplexbildung hängen sowohl von der Art als auch von der Lage des Substituenten ab. Der Einfluß verschiedener Substituenten in dem Molekül des Benzamidoxims auf die Komplexbildung ist zur Zeit ungenügend untersucht. Da einige Resultate über die Komplexbildung mit *p*-Methylbenzamidoxim schon veröffentlicht wurden^{2, 3}, setzt die

¹ K. R. Manolov, Nauchni Trudove VPI Plovdiv 6 (1), 81 (1968).

² K. R. Manolov und D. Kovatshev, Mh. Chem. 100, 304 (1969).

³ K. R. Manolov und D. Kovatshev, Mh. Chem. 100, 1233 (1969).

vorliegende Arbeit die Untersuchungen mit *oMB* fort. Die Prozesse der Komplexbildung des *oMB* mit Co^{2+} wurden spektrophotometrisch untersucht.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß die Anwesenheit einer Methylgruppe in ortho-Position zur Amidoximgruppe die Komplexbildung sterisch behindert und den Wert der Bildungskonstante herabsetzt.

Die Co^{2+} und *oMB* enthaltende Lösung wird intensiv blau, wenn KOH zugefügt wird. Der Komplex wird nur in Anwesenheit eines großen Überschusses an *oMB* gebildet; man muß 40proz. Äthanol als Lösungsmittel verwenden, weil die Löslichkeit des *oMB* in Wasser ungenügend ist.

Experimenteller Teil

Reagentien

1. 0,01*m*- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Die Konzentration wurde mit 8-Oxychinolin gravimetrisch bestimmt.

2. 0,1*m*- und 0,01*m*-*oMB*, aus *o*-Tolunitril und NH_2OH synthetisiert. In der Lösung wurden 1 Mol/l KBr gelöst, um die Ionenstärke konstant, und zwar $\mu = 1$, zu halten.

3. 1*m*-KOH.

4. 1*m*-KBr.

Alle Lösungen wurden in 40proz. Äthanol angefertigt.

Zu 0,5 ml Co^{2+} -Lösung werden 5,0 ml 0,1*m*-*oMB* hinzugefügt, danach mit 0,5 ml KOH alkalisiert und mit KBr-Lösung ad 10,0 ml aufgefüllt. Nach der Alkalisierung wird die Lösung blau. Die Farbe der frisch bereiteten Lösung des Komplexes wird allmählich dunkler. Die Extinktion erreicht ihren maximalen Wert erst nach 3 Stdn., bleibt während 2—3 Stdn. konstant und nimmt dann langsam ab. Deshalb müssen alle Messungen nach genau derselben Zeit, wenn die Extinktion ihren maximalen Wert erreicht hat durchgeführt werden. Die Absorptionsspektren der 3 Serien, je mit einem konstanten Gehalt von Co^{2+} und allmählich steigender Konzentration des *oMB*, wurden mit einem SF-10 Spektrophotometer bei 25° C und Ionenstärke $\mu = 1$ registriert.

Zu 0,50 (0,65 bzw. 0,80) ml Co^{2+} -Lösung wurden 1,00—9,00 0,01*m*-*oMB* bzw. 1,00—9,00 ml 0,1*m*-*oMB* beigegeben. Die Lösungen wurden mit KBr-Lösung ad 9,50 ml aufgefüllt und unter Umrühren mit 0,50 ml KOH alkalisiert. Die entstandene dunkelblaue Lösung wurde nach 2 Stdn. filtriert, um den Niederschlag von $\text{Co}(\text{OH})_2$, der in den Proben mit sehr niedriger *oMB*-Konzentration gebildet wurde, zu entfernen. Die Absorptionsspektren wurden genau 3 Stdn. nach der Alkalisierung registriert.

Als Kompensation wurde eine in derselben Weise behandelte, kein Co^{2+} enthaltende Lösung verwendet.

Resultate und Diskussion

Um festzustellen, ob in der alkalischen Lösung ein zwei- oder mehrkerniger Komplex gebildet wird, haben wir die Abhängigkeit des scheinbaren molaren Extinktionskoeffizienten $\bar{\epsilon}$ von der Konzentration des Zentralions und des Liganden untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Werte $\bar{\epsilon}$ für 3 Serien, je mit einem konstanten Co^{2+} -Gehalt und steigender

Konzentration des *o*MB berechnet. Die Daten (Abb. 1) ergaben, daß nur ein einkerniger Komplex gebildet wurde.

Die Bildungskonstante des entstandenen Komplexes ist verhältnismäßig klein. Die Extinktion E steigt allmählich mit zunehmender

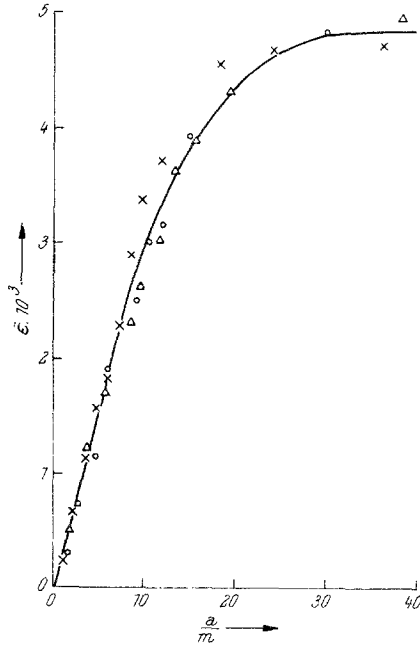


Abb. 1. Einfluß der Co^{2+} - und *o*MB-Konzentration auf die Komplexbildung. Die Konzentration des Kobalts ist $\Delta \rightarrow 5,2 \cdot 10^{-4} m$, $\circ \rightarrow 6,78 \cdot 10^{-4} m$, $\times \rightarrow 8,32 \cdot 10^{-4} m$

Ligandenkonzentration und erreicht ihren maximalen Wert erst nach Zugabe eines beträchtlichen Überschusses des Liganden, d. h., wenn das Verhältnis $a/m > 60$ (a und m sind die totalen Molarkonzentrationen des Liganden bzw. des Metalls).

Die Bestimmung der Zusammensetzung des Komplexes und dessen Bildungskonstante beruht auf den folgenden Besonderheiten des Komplexbildungsprozesses:

a) Aus Lösungen mit einer niedrigen Konzentration des *o*MB scheidet sich $\text{Co}(\text{OH})_2$ aus wegen der partiellen Fällung der freien Kobaltionen, das System wird heterogen.

b) Lösungen mit einem beträchtlichen Überschuß an *o*MB sind homogen, in welchem die Bestimmung des Extinktionsmaximums möglich ist.

Die Ligandenzahl kann nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt werden: In dem heterogenen System nach der Methode des Verfassers⁴, und in dem homogenen System nach der Methode von *Kingory, Hume* und Mitarb.^{5, 6}. Um die Anwendbarkeit der Methoden zu prüfen, wurde die Grenzkonzentration, bei der eine Umwandlung des heterogenen Systems in ein homogenes auftritt, bestimmt.

Tabelle 1. Berechnung der Werte $\frac{a-x}{x}$; Kobaltkonzentration: $5,2 \cdot 10^{-4}m$

<i>E</i>	<i>a</i> · 10 ³	<i>x</i> · 10 ⁵	$\frac{a-x}{x}$	<i>E</i>	<i>a</i> · 10 ³	<i>x</i> · 10 ⁵	$\frac{a-x}{x}$
1	0,160	1,20	5,84	12	0,600	4,00	21,93
2	0,200	1,44	7,30	13	0,640	4,22	23,30
3	0,240	1,70	8,76	14	0,680	4,70	24,78
4	0,280	1,19	10,20	15	0,720	5,00	26,25
5	0,320	2,10	11,65	16	0,760	5,40	27,70
6	0,360	2,40	13,11	17	0,800	5,80	29,20
7	0,400	2,70	14,58	18	0,840	6,20	30,65
8	0,440	2,90	16,05	19	0,880	6,68	32,05
9	0,480	3,10	17,49	20	0,920	7,00	33,50
10	0,520	3,40	18,95	21	0,940	7,20	34,30
11	0,560	3,65	20,39				20,00

Es wurde gezeigt⁴, daß im heterogenen System die Gleichgewichtskonzentration des Kobaltions [Co²⁺] und das Verhältnis $\frac{a-x}{x}$ konstant sind (*x* = die Molarkonzentration des entstandenen Komplexes). Die Experimentaldaten, in Tab. 1 dargestellt, zeigen, daß der Wert $\frac{a-x}{x}$ solange *a/m* < 10, konstant bleibt; daher ist die Konzentrationsgrenze *a/m* = 10. Unsere Methode⁴ ist für den Konzentrationsbereich *a/m* < 10, die amerikanische Methode^{5, 6} für den Konzentrationsbereich *a/m* > 10 anzuwenden.

Die Berechnungen für *a/m* < 10 wurden in der Abb. 2 dargestellt und ergaben Werte, die in der Nähe der theoretischen Linie für *n* = 1 liegen. Daraus wurde geschlossen, daß in diesem Konzentrationsbereich ein Komplex 1 : 1 gebildet wird. Berücksichtigt man, daß das Löslichkeitsprodukt des Co(OH)₂ *L* = 10⁻¹⁷ ist⁷, ergibt sich für die Konzentration

⁴ K. R. Manolov, Mh. Chem. **99**, 1774 (1968).

⁵ W. D. Kingory und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3186 (1949).

⁶ L. Neumann und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4571 (1957).

⁷ V. I. Perelman, Spravochnik khimika, Moskva 1951, 382.

der freien Kobaltionen der Wert $\text{Co}^{2+} = 1,36 \cdot 10^{-6}$. Die Bildungskonstante des in dem heterogenen System, entsprechend dem Gleichgewicht

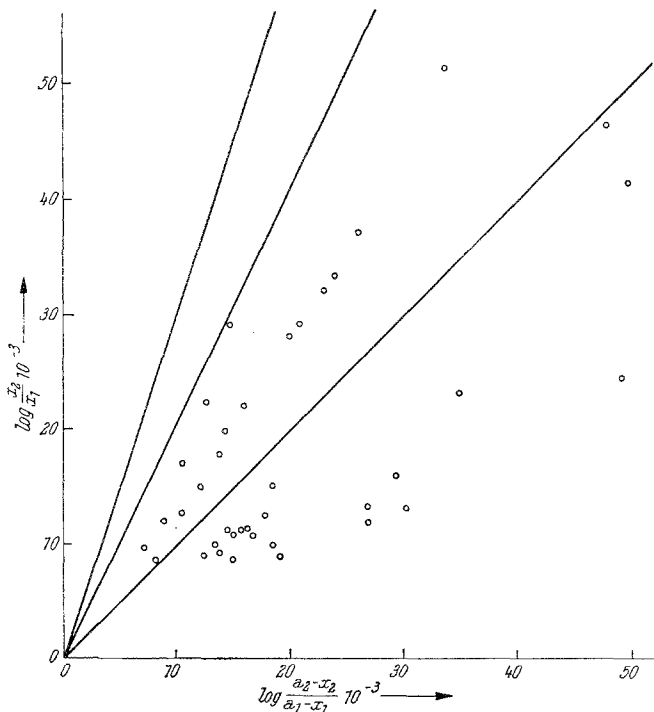


Abb. 2. Bestimmung der Ligandenanzahl in dem heterogenen System

entstandenen Komplexes ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$\beta = \frac{[\text{Co}(oMB)]}{[\text{Co}] \cdot [oMB]} = \frac{1}{[\text{Co}] \cdot \frac{a-x}{x}} = \frac{10^6}{1,36 (18 \pm 2)} = (4,1 \pm 0,6) \cdot 10^4$$

$$\text{Mittel } \frac{a-x}{x} = 18 \pm 2$$

Die Berechnung für den Konzentrationsbereich $a/m > 10$ wurde nach^{5, 6} für $\lambda = 580 \text{ nm}$ und $\lambda = 640 \text{ nm}$ durchgeführt. Sie ergab die

Ligandenanzahl $n = 2$. Die Konstante $K = \beta_1 \cdot \beta_2$ wurde graphisch aus Abb. 3 entnommen. Es wurde der Wert

$$\lg K = 4,23 \pm 0,03$$

gefunden.

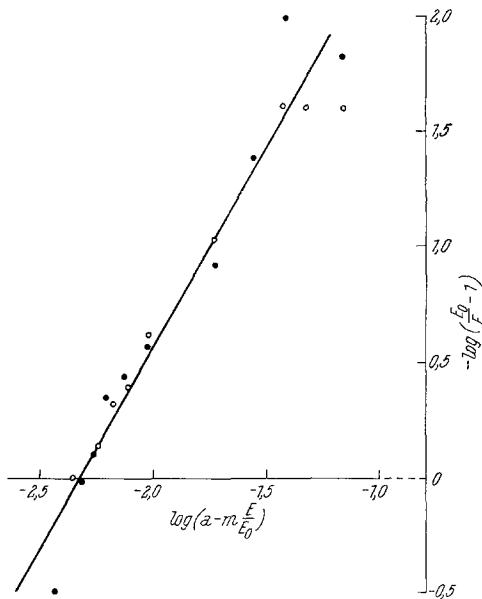


Abb. 3. Bestimmung der Ligandenanzahl und des $\lg K$ in dem homogenen System

Die zweite Bildungskonstante ist leicht zu finden:

$$\beta_2 = \frac{K}{\beta_1} = \frac{1,7 \cdot 10^4}{4,1 \cdot 10^4} = 0,41.$$

Alle Werte sind für 25°C und Ionenstärke $\mu = 1$ gültig.