

Komplexe des zweiwertigen Kobalts mit p-Methylbenzamidoxim

Von

K. Manolov und D. Kovatschev

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

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 23. August 1968)

Die Komplexbildung des Kobalts mit p-Methylbenzamidoxim (pMBz) in alkal. Lösung wurde spektrophotometrisch untersucht. Die Ligandenanzahl und die Bildungskonstanten wurden nach logarithmischen Methoden bestimmt. Bei niedrigeren Konzentrationen des pMBz entsteht ein Komplex 1 : 1 (bei höheren 1 : 2). Die Bildungskonstanten bei 25° C und $\mu = 0,02$ sind $\beta_1 = (2,95 \pm 0,06) \cdot 10^5$ und $\beta_2 = 21,8 \pm 0,3$.

Co(II) Complexes of p-Methylbenzamideoxime

The complex formation of cobalt with p-methyl benzamidoxime in alkaline solution was investigated spectrophotometrically, and the ligand number and the formation constants were determined by logarithmic methods. At low pMBz concentrations a 1 : 1 complex is formed and at higher ones a 1 : 2 complex. The formation constants are $\beta_1 = (2,95 \pm 0,06) \cdot 10^5$ and $\beta_2 = 21,8 \pm 0,3$ at 25° C and $\mu = 0,02$.

Die Fähigkeit der Amidoximgruppe, Komplexe mit Co, Ni, Fe, Cu und Cd zu bilden, wurde durch eingehende Untersuchungen der Benzamidoximkomplexe bestätigt¹⁻³. Da die Eigenschaften der Benzamidoximkomplexe auf die Möglichkeit einer analytischen Verwendung der Co- und Ni-Komplexe hingewiesen haben, erweckt die Untersuchung der Komplexbildung mit substituierten Benzamidoximen Interesse. Als erste Substanz

¹ K. Manolov, Nautschni Tr. VPI Plovdiv **5** (2), 75 (1967).

² K. Manolov, Nautschni Tr. VPI Plovdiv **6** (1), 81 (1968).

³ K. Manolov, Mh. Chem. **99**, 1774 (1968).

dieser Verbindungsklasse wurde das p-Methylbenzamidoxim (pMBz) gewählt.

Wäßrige oder alkoholische Lösungen des pMBz werden in Anwesenheit des Co^{2+} nach starker Alkalisierung ($\text{pH} > 10$) intensiv blau gefärbt. Wenn ein großer Überschuß von pMBz zugegen ist, wird eine klare Lösung gebildet, während bei einer niedrigeren pMBz-Konzentration das Kobalt teilweise als $\text{Co}(\text{OH})_2$ gefällt und teilweise im Komplex gebunden wird. Diese Erscheinungen erschweren bedeutend die Untersuchung der Komplexbildung, bieten andererseits aber eine Möglichkeit der Bestimmung der ersten Bildungskonstante und auch der Zusammensetzung des Komplexes nach einer vom Verfasser vorgeschlagenen Methode³.

Die Intensität der Färbung nimmt allmählich ab. Diese Abnahme könnte von der großen Alkalität verursacht sein, die eine Zersetzung des pMBz oder eine Oxydation des Co^{2+} zu Co^{3+} hervorruft. Obwohl diese Änderungen gering sind, müssen, um die Fehlerquelle möglichst fernzuhalten, alle Messungen nach Ablauf einer bestimmten Zeit durchgeführt werden.

Experimentelles

Reagentien

1. p-Methylbenzamidoxim. 0,01*m* und 0,1*m*-Lösungen in 50proz. Äthanol. Die Lösungen sollen im Dunklen aufbewahrt und nicht länger als 10 Tage benutzt werden. Die Substanz wurde aus p-Tolunitril⁴ und Hydroxylamin in alkohol.-wäßr. Lösung durch 6täg. Stehen bei 60° C synthetisiert. Die Kristalle wurden aus Wasser umkristallisiert und mit Aktivkohle gereinigt. Farblose Kristalle, löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Äther. Schmp. 145—146°.

2. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ —0,01*m*-Lösung in 50proz. Äthanol. Die Konzentration der Lösung wurde gravimetrisch mit 8-Oxychinolin bestimmt.

3. KOH—1*m*-Lösung in 50proz. Äthanol. Die Konzentration wurde titrimetrisch bestimmt.

Herstellung der Komplexe und deren Stabilität

Um alle Kobaltionen im Komplex zu binden, soll ein großer Überschuß an pMBz vorhanden sein; danach wird die Lösung alkalisiert. Die Komplexbildung beginnt noch in neutraler Lösung (Farbänderung von rosa in gelblich-rosa; die Farbe beider Lösungen ist aber sehr ähnlich), darum ist die spektrophotometrische Untersuchung in neutraler Lösung unmöglich. Nach der Zugabe von alkalischen Substanzen entwickelt sich allmählich eine blaue Färbung. Die Geschwindigkeit der Farb-

⁴ F. Tiemann und P. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 126 (1884).

entwicklung hängt von der Art des verwendeten Alkalis ab. Der Maximalwert erscheint nach 30 Min., wenn man mit KOH, und nach 1 Stde., wenn man mit K_2CO_3 alkalisiert. Die Farbe ist stabiler in stark alkalischer KOH.

Zu 0,4 ml Kobaltlösung werden 3,2 ml 0,1*m*-pMBz, 5,9 ml 50proz. Äthanol und 0,5 ml KOH beigegeben. Die blaue Färbung erscheint sogleich und nimmt allmählich zu. Nach 1½ Stdn. ist ein leichter Geruch nach Nitril zu spüren, der vielleicht auf Zersetzung hinweist. Infolgedessen sollte zuerst die Stabilität der Komplexe untersucht werden. Für diesen Zweck wurde die Extinktion der Lösung bei 580 nm (Absorptionsmaximum) inner-

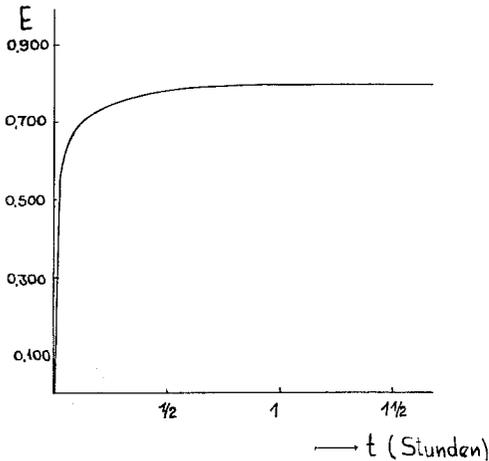


Abb. 1. Einfluß der Zeit

halb 5 Stdn. in Abständen von 1 Min., danach 5 Min. und später 30 Min. gemessen. Als Kompensation wurde dieselbe Lösung, aber ohne Kobalt verwendet.

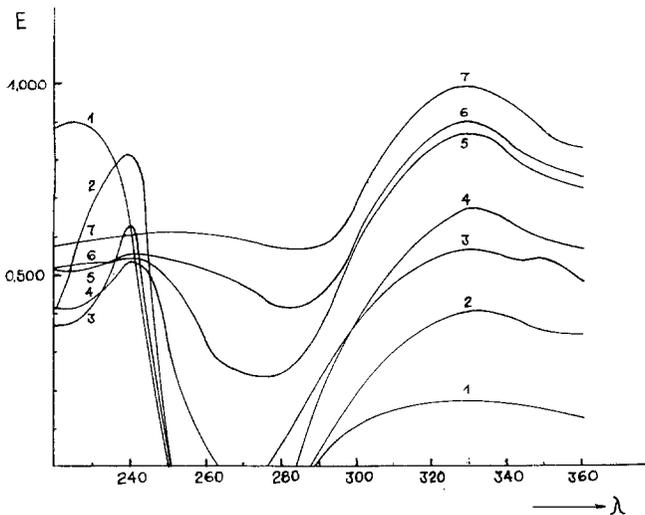


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren der Lösung Co^{2+} -p-Methylbenzamidoxim. Konzentration des Co^{2+} in den Ausgangslösungen $3,78 \cdot 10^{-4}m$. Konzentration des pMBz: 1— $2 \cdot 10^{-4}$, 2— $4 \cdot 10^{-4}$, 3— $6 \cdot 10^{-4}$, 4— $8 \cdot 10^{-4}$, 5— 10^{-3} , 6— $1,2 \cdot 10^{-3}$, 7— $1,4 \cdot 10^{-3}m$

Alle spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem VSU-1 Zeiss-Spektrophotometer durchgeführt.

Abb. 1 zeigt, daß der Komplex genügend stabil ist. Der maximale Wert der Extinktion bleibt länger als 4 Stdn. konstant. Immerhin wurden alle Messungen für Bestimmung der Bildungskonstanten 30 Min. nach der Zugabe des KOH durchgeführt; so wurden die durch die hohe Alkalität verursachten Abweichungen auf ein Minimum gesenkt.

Der Komplex ist löslich in Wasser, aliphatischen Alkoholen C₁—C₅, Aceton, Dioxan u. a., und unlöslich in Benzol, Toluol, Cyclohexan und Chloroform.

Absorptionsspektren

Die UV-Absorptionsspektren sind in der Abb. 2 wiedergegeben.

Die Konzentration des Kobaltions war in allen Ausgangslösungen konstant ($3,78 \cdot 10^{-4}m$), während die Konzentration des *pMBz* allmählich gesteigert wurde (von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $5,2 \cdot 10^{-3}m$). Wie schon gesagt, wurde bei einem zu geringen Überschuß des *pMBz* das Co^{2+} teilweise als Hydroxid gefällt; darum ist es unmöglich, die Konzentration des Kobalts in allen Proben konstant zu halten. Diese Tatsache verursacht eine Änderung der Verhältnisse $pMBz/Co^{2+}$ und erschwert das Ziehen gewisser Schlußfolgerungen, dennoch ist aber festzustellen, daß der Gang der Kurven mit der Konzentrationssteigerung des *pMBz* beträchtlich verändert wird, und zwar ist ein isosbestischer Punkt bei 243 nm vorhanden. Daraus ist zu schließen, daß in der Lösung mindestens 2 Komplexe, die im Gleichgewicht stehen, gebildet werden. Bei großem Überschuß von *pMBz* wird nur ein einziger Komplex gebildet. Dies ist aus dem gleichen Kurvengang, ferner auch aus dem Absorptionsmaximum, das immer bei 330 nm und bei 580 nm erscheint, ersichtlich (Abb. 2 und 3).

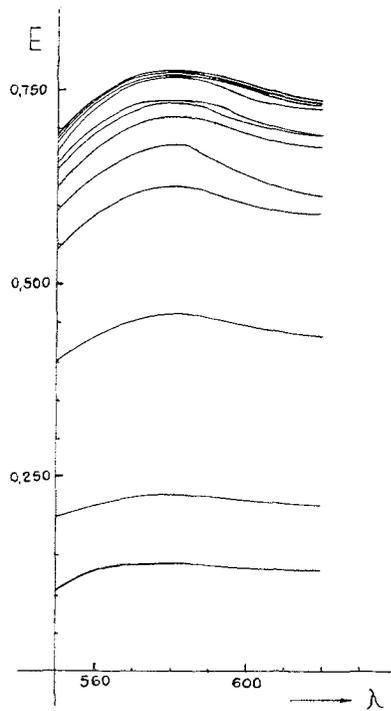


Abb. 3. Vis. Absorptionsspektren der Lösung $Co^{2+}/pMBz$. Konzentration des Co^{2+} $3,78 \cdot 10^{-4}m$. Konzentration des *pMBz* $4 \cdot 10^{-4}$ — $5,2 \cdot 10^{-3}m$

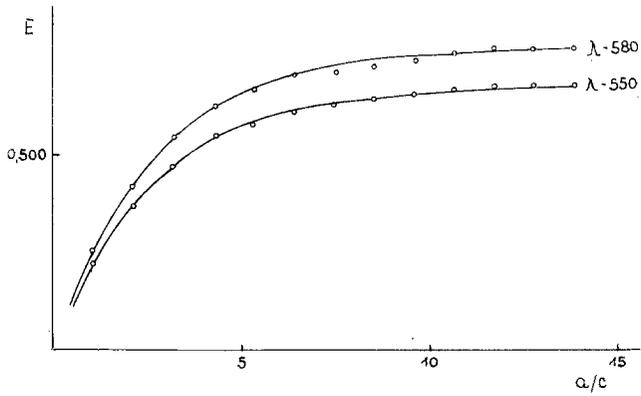
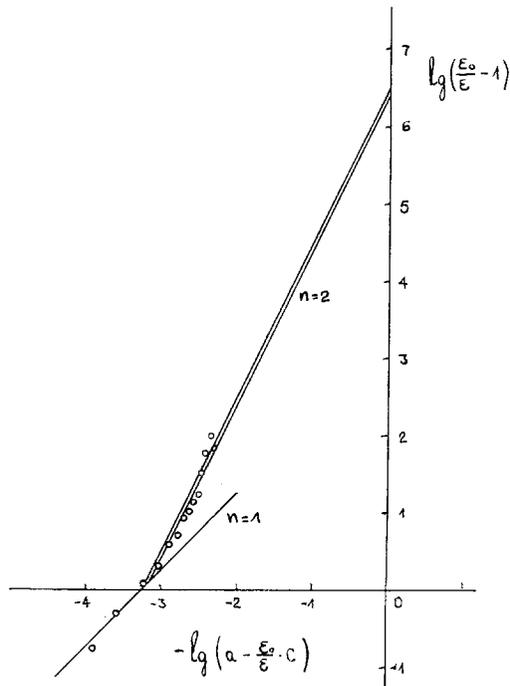


Abb. 4. Einfluß der Ligandenkonzentration

Abb. 5. Bestimmung der Totalbildungskonstante K nach der Methode von Kingory und Hume⁵

Zusammensetzung und Bildungskonstanten

Die Zusammensetzung und die Bildungskonstanten der Komplexe wurden nach den spektrophotometrischen logarithmischen Methoden^{3, 5, 6} bestimmt. Die eine Methode³ ist nur verwendbar, wenn ein Niederschlag

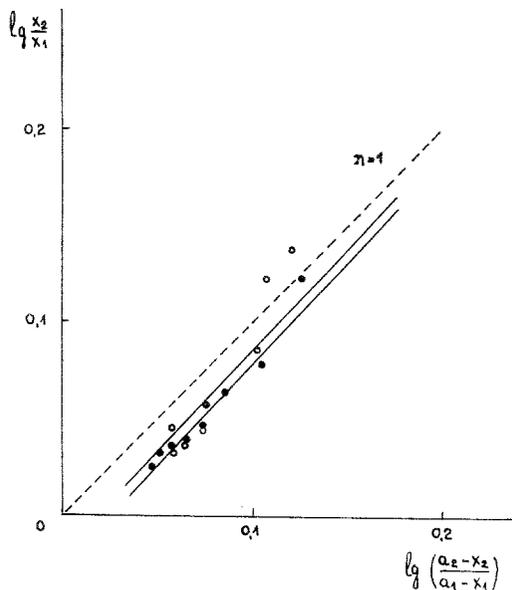


Abb. 6. Bestimmung der Ligandenanzahl bei niedrigen Ligandenkonzentrationen

von $\text{Co}(\text{OH})_2$ zugegen ist; bei der anderen^{5, 6} muß das System eine klare Lösung darstellen. Die Grenze für die Anwendbarkeit der Methoden ist

von dem Verhältnis $\frac{x}{a-x}$ abhängig*. Die Berechnung für 6 Wellen-

längen (560—610 nm) ergaben den Wert $\frac{a-x}{x} = 0,40 \pm 0,01$. Dieser

Wert bleibt konstant bis zu einem 6fachen Überschuß von *pMBz*. Daraus

folgt, daß, wenn das Verhältnis $\frac{a}{m} > 6$ ist, kein Niederschlag von $\text{Co}(\text{OH})_2$ gebildet wird.

* E_0 = Maximale Extinktion, einem vollen Übergang der freien Kobaltionen in den Komplex entsprechend; E = Extinktion; a = Totalkonzentration des *pMBz*; m = Totalkonzentration des Kobalts; x = Konzentration des Komplexes; M = Gleichgewichtskonzentration des Kobalts.

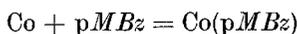
⁵ W. D. Kingory und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3186 (1949).

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

Die Ergebnisse sind in der Abb. 4 dargestellt. Der Maximalwert der Extinktion E_0 wird bei einem 11fachen Überschuß erreicht. Die Berechnungen nach der Methode^{5, 6} ergaben für die Ligandenanzahl $n = 2$ und für die Totalbildungskonstante $K = \beta_1 \cdot \beta_2 = (6,43 \pm 0,03) \cdot 10^6$. Dieser Wert wurde graphisch abgelesen. In der Abb. 5 sind nur 2 Kurven dargestellt.

Die Untersuchung bei niedrigeren Konzentrationen des pMBz zeigte, daß ein Komplex 1 : 1 gebildet wird. Die Ligandenanzahl wurde aus der Abb. 6 abgelesen.

Die Bildungskonstante für die Reaktion



ist

$$\beta_1 = \frac{[\text{Co}(\text{pMBz})]}{[\text{Co}] \cdot [\text{pMBz}]} = \frac{x}{[M] \cdot (a - x)}$$

Die Gleichgewichtskonzentration des Kobaltions ist aus dem Löslichkeitsprodukt des $\text{Co}(\text{OH})_2$ zu berechnen.

Daraus folgt für $\beta_1 = \frac{0,40 \pm 0,01}{1,36 \cdot 10^{-6}} = (2,95 \pm 0,06) \cdot 10^5$.

Die zweite Bildungskonstante ist

$$\beta_2 = \frac{K}{\beta_1} = 21,8 \pm 0,3.$$

Alle Messungen wurden bei 25° und $\mu = 0,2$ durchgeführt.