

## Komplexbildung im System $\text{Ni}^{2+}$ —*o*-Methylbenzamidoxim

Von

K. R. Manolov und A. T. Kozhukharova

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

(Eingegangen am 1. Dezember 1969)

Die Komplexe des  $\text{Ni}^{2+}$  mit *o*-Methylbenzamidoxim wurden in neutraler und in alkalischer Lösung spektrophotometrisch untersucht. Die Bildungskonstanten sind  $K_1 = 40$  für 1 : 1 und  $K_2 = 1,7 \cdot 10^2$  für 1 : 2 in neutraler Lösung und  $\beta_1 = (3,92 \pm 0,2) \cdot 10^4$  für 1 : 1 und  $\lg K = \lg \beta_1 + \lg \beta_2 = 3,45 \pm 0,15$  für 1 : 2 bei 25° und  $\mu = 1$  in alkalischer Lösung.

*Complex Formation in the Systeme  $\text{Ni}^{2+}$ —*o*-Methylbenzamide Oxime*

The complexes of  $\text{Ni}^{2+}$  with *o*-methylbenzamide oxime were investigated spectrophotometrically in neutral as well as in alkaline solution. The formation constants are  $K_1 = 40$  for 1 : 1 and  $K_2 = 1,7 \cdot 10^2$  for 1 : 2 in the neutral solution and  $\beta_1 = (3,92 \pm 0,2) \cdot 10^4$  for 1 : 1 and  $\lg K = \lg \beta_1 + \lg \beta_2 = 3,45 \pm 0,15$  for 1 : 2 at 25° and  $\mu = 1$  for the alkaline solution.

Einige Amidoxime bilden Komplexe mit dem zweiwertigen Nickel noch in neutraler Lösung. In alkalischer Lösung verläuft die Komplexbildung beträchtlich stärker<sup>1, 2</sup> und führt zum Auftreten einer dunkelgrünen Färbung, die sich beim Stehen langsam ändert. Die Komplexbildung des Nickels mit *o*-Methylbenzamidoxim (*oMB*) wurde in neutraler und in alkalischer Lösung untersucht.

### Experimenteller Teil

#### A. Untersuchung in neutraler Lösung

Zu 1,0 ml 0,1*M*- $\text{NiCl}_2$  (in 94proz. Äthanol) wurden 1,0—9,0 ml 0,1*M*-*oMB* (in 94proz. Äthanol) hinzugefügt und ad 10,0 ml mit Alkohol aufgefüllt. Die Absorptionsspektren im Sichtbaren wurden sogleich gegen Äthanol registriert.

<sup>1</sup> K. Manolov, Mh. Chem. **99**, 2416 (1968).

<sup>2</sup> K. Manolov und D. Kovatschev, Mh. Chem. **100**, 1233 (1969).

## B. Untersuchung in alkalischer Lösung

Drei Serien mit je konstantem  $\text{Ni}^{2+}$ -Gehalt und steigender *oMB*-Konzentration wurden je mit 3,0 ml 1*m*-KOH alkalisiert und ad 20,00 ml mit 1*m*-KBr aufgefüllt. Die Ionenstärke in allen Proben war  $\mu = 1$  und der Alkoholgehalt 40%.

In Probelösungen, die kleine Mengen von *oMB* enthalten, bleibt eine beträchtliche Menge von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen frei; daher fällt nach der Alkalisierung ein Niederschlag von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  aus. Die Lösung wurde filtriert und danach spektrophotometrisch untersucht. Die Absorptionsspektren wurden 30 Min. nach der Alkalisierung registriert.

## Ergebnisse und Diskussion

Der in neutraler Lösung entstandene Komplex hat einen außerordentlich niedrigen Molarextinktionskoeffizienten  $\bar{\epsilon} = 6$  bei  $\lambda = 420$  nm. Die Konzentration des  $\text{Ni}^{2+}$  sollte von der Ordnung  $10^{-2}m$  sein, um eine geeignete Extinktion der Lösung zu bewirken. Die Löslichkeit des *oMB* in Alkohol ergibt nur eine 0,1*m*-Lösung (gesättigt). Diese Bedingungen schränken die Möglichkeiten ein, das Verhältnis  $a/m$  ( $a$  und  $m$  sind die Molarkonzentrationen des *oMB* bzw. des  $\text{Ni}^{2+}$ ) in breiten Grenzen zu variieren. Darum wurden die Prozesse der Komplexbildung nur bis zu einem Verhältnis  $a/m = 10$  untersucht.

Die Absorptionsspektren haben ein breites Maximum bei 690 bis 710 nm und ein zweites bei 420 nm, das sich mit der Steigerung des Verhältnisses  $a/m$  nach dem UV-Bereich verschiebt. In den untersuchten Konzentrationsgrenzen nimmt die Extinktion gleichmäßig zu. Die Daten wurden nach der Methode von *Bent* und *French*<sup>3</sup> und *Edmonds* und *Birnbaum*<sup>4</sup> verarbeitet.

Die Methode von *Bent* und *French* ergab für die Ligandenanzahl  $n = 1$ , die graphisch abgelesen wurde.

Die Berechnung der Bildungskonstante  $K$  nach *Edmonds* und *Birnbaum* ergab unsichere und nicht gut übereinstimmende Resultate. Für  $n = 1$  fanden wir Werte für  $K_1$ , die bis  $a/m < 5$  konstant blieben. Bei Verhältnissen  $a/m > 5$  wurden die Werte der Bildungskonstante  $K_2$  für  $n = 2$  konstant. Die mittleren Werte sind  $K_1 = 40$  für  $n = 1$  und  $K_2 = 1,7 \cdot 10^2$  für  $n = 2$ .

Die Steigerung der Ligandenkonzentration ruft eine stufenartige Komplexbildung hervor. Die entstandenen Komplexe entsprechen der Zusammensetzung  $\text{Ni} : \text{oMB}$  1 : 1 und 1 : 2.

Auch in alkalischer Lösung geht die Komplexbildung in Stufen vor sich. Die Extinktion steigt mit der Zunahme des Verhältnisses  $a/m$  und erreicht ihr Maximum bei  $a/m > 70$ .

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

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

Bei niedrigeren Ligandenkonzentrationen entsteht ein heterogenes System, denn teilweise wird Ni(OH)<sub>2</sub> gefällt. Für diesen Konzentrationsbereich ist die Methode des Verfassers<sup>5</sup> zu benutzen. Das Verhältnis  $\frac{a-x}{x}$  bleibt konstant, bis ein Niederschlag von Ni(OH)<sub>2</sub> vorhanden ist. Daraus kann man die Konzentrationsgrenze  $a/m$  zwischen dem heterogenen und dem homogenen System bestimmen; es ergaben sich die Werte  $\frac{a-x}{x} = 41,2 \pm 1,3$  und  $a/m = 30$ .

Ein heterogenes System entsteht bei  $a/m < 30$ . Für diesen Konzentrationsbereich ergibt die graphisch-logarithmische Methode<sup>5</sup> die Ligandenzahl  $n = 1$  bei  $\lambda = 620$  nm. Die Bildungskonstante ist wie folgt zu berechnen:

$$\beta_1 = \frac{1}{[\text{Ni}] \left( \frac{a-x}{x} \right)} = \frac{1}{6,08 \cdot 10^{-7} (41,2 \pm 1,3)} = (3,92 \pm 0,2) \cdot 10^4.$$

Bei einem beträchtlichen Überschuß von oMB ( $a/m > 30$ ) geht beinahe die ganze Menge von Ni<sup>2+</sup> in einen Komplex über, darum ruft KOH keine Fällung mehr hervor. Für diesen Konzentrationsbereich ist die Methode von Kingory und Mitarb.<sup>6, 7</sup> zu benutzen. Die graphisch abgelesenen Werte sind  $n = 2$  und  $\lg K = 3,45 \pm 0,15$ .

Da  $K = \beta_1 \cdot \beta_2$  ist, folgt  $\beta_2 = 0,072$ .

Alle Lösungen hatten eine konstante Ionenstärke  $\mu = 1$ . Die Messungen wurden bei 25° C durchgeführt.

<sup>5</sup> K. Manolov, Mh. Chem. **99**, 1774 (1968).

<sup>6</sup> W. D. Kingory und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3186 (1949).

<sup>7</sup> L. Newman und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4571 (1957).