

Komplexbildung im System 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 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 Ni^{2+} —*o*-Methylbenzamide Oxime*

The complexes of 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^{1, 2} 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*- 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.

¹ K. Manolov, Mh. Chem. **99**, 2416 (1968).

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

B. Untersuchung in alkalischer Lösung

Drei Serien mit je konstantem 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 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 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 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*³ und *Edmonds* und *Birnbaum*⁴ 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 $a/m > 70$.

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).

Bei niedrigeren Ligandenkonzentrationen entsteht ein heterogenes System, denn teilweise wird Ni(OH)₂ gefällt. Für diesen Konzentrationsbereich ist die Methode des Verfassers⁵ zu benutzen. Das Verhältnis $\frac{a-x}{x}$ bleibt konstant, bis ein Niederschlag von Ni(OH)₂ 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 Methode⁵ 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 Ni²⁺ in einen Komplex über, darum ruft KOH keine Fällung mehr hervor. Für diesen Konzentrationsbereich ist die Methode von Kingory und Mitarb.^{6, 7} 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.

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

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

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