

## Komplexe des vierwertigen Nickels mit *o*-Methylbenzamidoxim

Von

Kalojan R. Manolov und A. T. Kozhukharova

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

(Eingegangen am 1. Dezember 1969)

Der Komplex des  $\text{Ni}^{2+}$  mit *o*-Methylbenzamidoxim (*oMB*),  $[\text{Ni}(\textit{oMB})_2]$ , wurde mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Anwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$  oder unter Luftdurchblasen in alkalischer Lösung mit  $\text{O}_2$  zu  $[\text{Ni}(\textit{oMB})_4]$  oxydiert. Die Ligandenzahl und die Bildungskonstante sind  $n = 4$  und  $\lg K = 7,33$ . Die Vierwertigkeit des Nickels wurde analytisch nachgewiesen. Die Oxydation verändert das *oMB* nicht, wie aus dem IR-Spektrum ersichtlich ist. Die Geschwindigkeitskonstante ist  $k = 36,3 \text{ l/mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  und entspricht einer bimolekularen Reaktion.

### *Complexes of Quadrivalent Ni with o-Methylbenzamide Oxime*

The complex of  $\text{Ni}^{2+}$  with *o*-methylbenzamide oxime  $[\text{Ni}(\textit{oMB})_2]$  was oxidized to  $[\text{Ni}(\textit{oMB})_4]$  with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  or with  $\text{O}_2$  by air-blowing in alkaline solution. The ligand number and the formation constant are  $n = 4$  and  $\lg K = 7.33$ , resp. It was proved analytically that nickel is 4-valent. The IR-spectra showed that the oxidation does not attack *oMB*. The speed constant is  $k = 36.3 \text{ l/mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , corresponding to a bimolecular reaction.

Die Oxydation des  $\text{Ni}^{2+}$  zu  $\text{Ni}^{3+}$  oder  $\text{Ni}^{4+}$  ist mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder unter Luftdurchblasen analog der  $\text{Co}^{2+}$ -Oxydation nur in Anwesenheit von Donormolekeln durchführbar<sup>1</sup>. Einige Komplexe des höherwertigen Nickels sind stabil und können in festem Zustand erhalten werden<sup>2</sup>. Die Oxydation des Nickels mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  verläuft besonders schnell in Anwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$ . Die mittels  $\text{Cu}^{2+}$  oxydierte Lösung ist dunkelrot<sup>3, 1</sup>.

<sup>1</sup> B. Kurás, Chem. listy **52**, 975 (1958); Coll. Czech. Chem. Commun. **24**, 1720 (1959).

<sup>2</sup> L. F. Warren und M. F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 470 (1967).

<sup>3</sup> K. Manolov und D. Kovatshev, Mh. Chem. **100**, 1233 (1969).

Die Amidoxime wirken reduzierend. Ihre Silbersalze scheiden einen Silberspiegel ab<sup>4</sup>, was auf die Möglichkeit einer Oxydation des Amidoxims und danach einer Komplexbildung des Ni<sup>2+</sup> mit den Oxydationsprodukten hinweist.

### Experimenteller Teil

Drei Serien mit je konstantem Ni<sup>2+</sup>-Gehalt bei steigender *oMB*-Konzentration wurden spektrophotometrisch in Äthanol nach der Methode von Kingory u. a.<sup>5, 6</sup> untersucht. Die Verhältnisse Ni<sup>2+</sup>:Cu<sup>2+</sup> = 10:1 und Ni<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:1 wurden konstant gehalten. Die Absorptionsspektren wurden nach 3 Stdn. registriert.

Zu der roten Äthanollösung wurden 50–60 ml *n*-Butanol zugegeben. Nach Verdünnen mit Wasser bleibt der Komplex in der Butanolschicht. Diese dunkelrote Lösung wurde filtriert und bei Zimmertemp. eingedampft. Die schwarzroten Kristalle wurden 10mal aus Alkohol umkristallisiert, konnten aber von dem überschüssigen *oMB* nicht befreit werden. Die IR-Spektren des roten Komplexes sowie des reinen *oMB* wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer registriert.

Die roten Kristalle wurden in Alkohol gelöst, die Konzentration des Nickels mit Dimethylglyoxim bestimmt. Andere Teile wurden mit HCl und KJ behandelt und das abgeschiedene J<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert.

Durch eine [Ni(*oMB*)<sub>2</sub>] enthaltende dunkelgrüne Lösung (10 ml 0,1*m*-NiCl<sub>2</sub>, 200 ml 0,1*m*-*oMB* und 15 ml *m*-KOH) wurde ein mäßiger Luftstrom 2–3 Tage durchgeblasen. Die Farbe ging über Blauviolett ins Dunkelrot über. Die Probe wurde mit *n*-Butanol und danach mit Wasser verdünnt. Die die Komplexverbindung enthaltende Butanolschicht wurde bei Zimmertemp. eingedampft. Der dunkelrote Rückstand wurde mit Äthanol aufgenommen und filtriert. Nach Verdampfen des Äthanol bleibt ein Gemisch von Ni-Komplex und Kaliumsalz des *oMB*. Sie sind nicht durch Umkristallisation zu trennen. Der Komplex ist instabil in wäßriger Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Äthanollösung binnen einiger Minuten farblos.

Die Geschwindigkeitskonstante des Oxydationsprozesses wurde nach spektrophotometrischen Daten berechnet. 0,2 ml 0,1*m*-NiCl<sub>2</sub> wurden mit 5,0 ml 0,1*m*-*oMB*, 0,2 ml 0,1*m*-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 4,4 ml Äthanol versetzt. Die Absorptionsspektren wurden in Abständen von 5 Min. mit einem Unicam SP 800 Spektrophotometer registriert.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Oxydation des Nickels verläuft wahrscheinlich katalytisch. Die Extinktion steigt mit der Zunahme des Verhältnisses *a/m* (*a*- und *m*-Konzentration des *oMB* bzw. Ni). Sie erreicht ihren maximalen Wert *E*<sub>0</sub> bei *a/m* > 15. Bei einem Konzentrationsverhältnis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ni < 1 und in Anwesenheit von überschüssigem Amidoxim (*a/m* = 15) wurde der maximale Wert *E*<sub>0</sub> nicht erreicht. Nur wenn äquimolare Mengen von

<sup>4</sup> P. Krüger, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1053 (1885).

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

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

$\text{H}_2\text{O}_2$  und Ni zugegen sind, wird die Intensität der Farbe maximal. Ein mäßiger Überschuß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ni} = 5\text{--}10$ ) verursacht keine weitere Änderung der Extinktion.

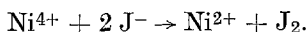
Die Oxydationsgeschwindigkeit hängt von dem Verhältnis Ni/Cu ab; am günstigsten ist Ni/Cu = 10 : 1. Bei größeren Kupferkonzentrationen wird ein grünes Kupferamidoximat nicht nur mit *oMB*, sondern mit vielen Amidoximen gefällt<sup>7</sup>. Unter den Versuchsbedingungen bleibt die Lösung klar, nimmt aber eine grünliche Farbe an.

Die Absorptionsspektren haben ein Maximum bei  $\lambda = 494$  nm, das sich mit steigender Konzentration des *oMB* nicht ändert. Die Experimentaldaten ergaben nach der Methode von Kingory und Mitarb.<sup>5, 6</sup>  $n = 3,6$  und  $\lg K = 7,33$  bei  $\lambda = 494$  nm und  $25^\circ\text{C}$ . Daraus wurde geschlossen, daß es sich hier um einen  $\text{Ni}^{4+}$ -Komplex handelt. Die Oxydation des  $\text{Ni}^{2+}$  verläuft nach der Gleichung



Die Geschwindigkeitskonstante entspricht einem bimolekularen Prozeß. Sie wurde nach der Formel  $k = \frac{x}{m(m-x)t}$  berechnet. Die Konzentration  $x$  des während der Zeit  $t$  gebildeten Komplexes wurde nach der Formel  $x = mE/E_0$  berechnet ( $E$  — die Extinktion in der Zeit  $t$ ,  $E_0$  die maximale Extinktion). Für eine Lösung, in der Ni =  $2 \cdot 10^{-3} M$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 2 \cdot 10^{-3} M$ , *oMB* =  $5 \cdot 10^{-2} M$  und  $E_0 = 0,835$  war, wurde der mittlere Wert  $k = 36,3 \text{ l/mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  berechnet.

In einer sauren,  $\text{J}^-$ -enthaltenden Lösung wird  $\text{Ni}^{4+}$  zu  $\text{Ni}^{2+}$  reduziert, eine äquimolare Menge  $\text{J}_2$  scheidet sich aus, das titrimetrisch ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) bestimmt wurde; daraus ergaben sich für 1 gIon Ni 2 Äquivalente  $\text{J}_2$ , d. h.



Die IR-Spektren des nach dem zweiten Rezept erhaltenen Komplexes  $[\text{Ni}(\text{oMB})_4]$  und das des Kaliumsalzes des *oMB* sind beinahe gleich. Daraus ist zu schließen, daß in allen Verbindungen das Molekül des *oMB* unverändert bleibt. Die Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  greift das *oMB* nicht an.

<sup>7</sup> F. Tiemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3420 (1891).