

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 Ni^{2+} mit *o*-Methylbenzamidoxim (*oMB*), $[\text{Ni}(\textit{oMB})_2]$, wurde mit H_2O_2 in Anwesenheit von Cu^{2+} oder unter Luftdurchblasen in alkalischer Lösung mit 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 Ni^{2+} with *o*-methylbenzamide oxime $[\text{Ni}(\textit{oMB})_2]$ was oxidized to $[\text{Ni}(\textit{oMB})_4]$ with H_2O_2 in the presence of Cu^{2+} or with 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 Ni^{2+} zu Ni^{3+} oder Ni^{4+} ist mit H_2O_2 oder unter Luftdurchblasen analog der Co^{2+} -Oxydation nur in Anwesenheit von Donormolekeln durchführbar¹. Einige Komplexe des höherwertigen Nickels sind stabil und können in festem Zustand erhalten werden². Die Oxydation des Nickels mit H_2O_2 verläuft besonders schnell in Anwesenheit von Cu^{2+} . Die mittels Cu^{2+} oxydierte Lösung ist dunkelrot^{3, 1}.

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

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

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

Die Amidoxime wirken reduzierend. Ihre Silbersalze scheiden einen Silberspiegel ab⁴, was auf die Möglichkeit einer Oxydation des Amidoxims und danach einer Komplexbildung des Ni²⁺ mit den Oxydationsprodukten hinweist.

Experimenteller Teil

Drei Serien mit je konstantem Ni²⁺-Gehalt bei steigender *oMB*-Konzentration wurden spektrophotometrisch in Äthanol nach der Methode von Kingory u. a.^{5, 6} untersucht. Die Verhältnisse Ni²⁺:Cu²⁺ = 10:1 und Ni²⁺:H₂O₂ = 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 J₂ mit Na₂S₂O₃ titriert.

Durch eine [Ni(*oMB*)₂] enthaltende dunkelgrüne Lösung (10 ml 0,1*m*-NiCl₂, 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*-NiCl₂ wurden mit 5,0 ml 0,1*m*-*oMB*, 0,2 ml 0,1*m*-H₂O₂ 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*₀ bei *a/m* > 15. Bei einem Konzentrationsverhältnis H₂O₂/Ni < 1 und in Anwesenheit von überschüssigem Amidoxim (*a/m* = 15) wurde der maximale Wert *E*₀ nicht erreicht. Nur wenn äquimolare Mengen von

⁴ P. Krüger, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1053 (1885).

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).

H_2O_2 und Ni zugegen sind, wird die Intensität der Farbe maximal. Ein mäßiger Überschuß von H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ni} = 5\text{--}10$) verursacht keine weitere Änderung der Extinktion.

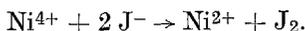
Die Oxydationsgeschwindigkeit hängt von dem Verhältnis Ni/Cu ab; am günstigsten ist Ni/Cu = 10 : 1. Bei größeren Kupferkonzentrationen wird ein grünes Kupferamidoximat nicht nur mit *oMB*, sondern mit vielen Amidoximen gefällt⁷. Unter den Versuchsbedingungen bleibt die Lösung klar, nimmt aber eine grünliche 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.^{5, 6} $n = 3,6$ und $\lg K = 7,33$ bei $\lambda = 494$ nm und 25°C . Daraus wurde geschlossen, daß es sich hier um einen Ni^{4+} -Komplex handelt. Die Oxydation des 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, J^- -enthaltenden Lösung wird Ni^{4+} zu Ni^{2+} reduziert, eine äquimolare Menge 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 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 H_2O_2 greift das *oMB* nicht an.

⁷ F. Tiemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3420 (1891).