

## Komplexe des m-Methylbenzamidoxims mit Co(II) und Ni(II)

Von

Kalojan Manolov und Penka Vassileva

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

(Eingegangen am 15. Dezember 1970)

*Complexes of m-Methyl Benzamide Oxime with Co(II) and Ni(II)*

The complex formation of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  with m-methyl benzamide oxime was studied spectrophotometrically in 60% methanol. The complexes  $[\text{Co}(mMB)_2]$  and  $[\text{Ni}(mMB)_2]$  appear in alkaline solution. The formation constants are  $\lg K = 4.15 \pm 0.04$  for  $[\text{Co}(mMB)_2]$  and  $\lg K = 4.08 \pm 0.04$  for  $[\text{Ni}(mMB)_2]$  at 25°. The decadic molar extinction coefficients are  $\varepsilon = 5000$  for  $[\text{Co}(mMB)_2]$  and  $\varepsilon = 560$  for  $[\text{Ni}(mMB)_2]$ , resp.

Die Komplexbildung des  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  mit m-Methylbenzamidoxim (*mMB*) wurde spektrophotometrisch in 60proz. Methanol untersucht. Die Komplexe  $[\text{Co}(mMB)_2]$  und  $[\text{Ni}(mMB)_2]$  entstehen in alkalischer Lösung. Die Bildungskonstanten sind  $\lg K = 4.15 \pm 0.04$  für Co(II) ( $\varepsilon = 5000$ ) und  $\lg K = 4.08 \pm 0.04$  für Ni(II) ( $\varepsilon = 560$ ) bei 25° C.

Die Komplexbildung des m-Methylbenzamidoxims (*mMB*) mit einigen Übergangsmetallen verläuft ähnlich der Komplexbildung der o- und p-Isomeren<sup>1, 2</sup>. In neutraler Lösung bilden Kobalt und Nickel außerordentlich unstabile, Fe(III) einen stabilen rotbraunen Komplex. Die Komplexbildung mit dem Eisen(III) verläuft stufenweise wie mit anderen Amidoximen<sup>3</sup>. Nach Zugabe von KOH zu der  $\text{Co}^{2+}$ -*mMB* oder  $\text{Ni}^{2+}$ -*mMB* enthaltenden Lösung erscheint eine blaue bzw. grüne Färbung, die relativ stabil ist. Die Farbe der den Nickelkomplex enthaltenden Lösung ändert sich langsam, weil Ni(II) in alkalischer Lösung in 2 bis 3 Tagen durch den Luftsauerstoff zu Ni(III) und Ni(IV) oxidiert wird;  $[\text{Ni}(mMB)_4]$  ist dunkelrot.

Die vorliegende Untersuchung bezieht sich auf Co(II)- und Ni(II)-Komplexe, die in alkalischer Lösung entstehen.

<sup>1</sup> K. Manolov und D. Kovatshev, Mh. Chem. **100**, 304, 1233 (1969).

<sup>2</sup> K. Manolov und A. Kozhukharova, Mh. Chem. **100**, 2033 (1969); **101**, 709 (1970).

<sup>3</sup> K. Manolov und P. Vassileva, Mh. Chem. **101**, 204 (1970).

## Experimenteller Teil

### Reagentien und Arbeitsvorschrift

m-Methylbenzamidoxim wurde aus m-Methylbenzonnitril und  $\text{NH}_2\text{OH}$  synthetisiert<sup>5</sup> und durch Umkristallisation aus Wasser (Aktivkohle) gereinigt. Es wurde in 0.1*m*-Lösung (in 60proz. Methanol) angewendet.

Wäßr. Lösungen von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  sowie *n*-KOH in 60proz. Methanol wurden hergestellt, wie bereits beschrieben<sup>1, 2, 4</sup>.

Zur Extinktionsmessung in einem SF-10-Spektrometer wurde eine Reihe von Lösungen mit konstanter Konzentration an  $\text{Co}^{2+}$  bzw.  $\text{Ni}^{2+}$ , aber mit steigendem *mMB*-Gehalt auf 9.5 ml verdünnt und mit 0.5 ml KOH-Lösung versetzt. Zur Kompensation diente eine metallfreie Lösung mit gleicher *mMB*-Konzentration.

### Resultate und Diskussion

Die Absorptionsspektren haben je 2 Absorptionsbanden, deren Maxima bei  $\lambda = 590$  nm und  $\lambda = 650$  nm [für  $\text{Co}(\text{II})$ ] und bei  $\lambda = 520$  nm und  $\lambda = 610$  nm [für  $\text{Ni}(\text{II})$ ] liegen.

Die Extinktion der untersuchten Serie nimmt mit steigender Ligandenkonzentration zu, wird aber konstant, wenn ein beträchtlicher Überschuß an Ligand vorhanden ist. Dann sind alle Metallionen im Komplex gebunden, und wenn der Komplex einkernig ist, gilt die Lambert—Beersehe Gleichung  $E_0 = \varepsilon ml$ , wo *m* die Konzentration des Zentralions und  $E_0$  der maximale Wert der Extinktion ist<sup>6</sup>. Die Extinktion  $E_0$  bleibt konstant, wenn das Verhältnis  $\frac{a}{m} > 270$  für  $[\text{Co}(mMB)_2]$  und  $\frac{a}{m} > 50$  für  $[\text{Ni}(mMB)_2]$  (*a* = Molare Konzentration des Liganden) ist.

Bei sehr niedrigen Ligandenkonzentrationen wird  $\text{Co}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  gefällt. Für dieses heterogene System gilt die Beziehung  $\frac{a-x}{x} = \text{const.}$  (*x* = die molare Konzentration des Komplexes. Sie

wird nach der Formel  $x = m \frac{E}{E_0}$  berechnet). Die Berechnungen ergaben

für den Kobaltkomplex  $\frac{a-x}{x} = 41 \pm 1$  bei  $\frac{a}{m} < 10$  und für den Nickel-

komplex  $\frac{a-x}{x} = 14.0 \pm 0.1$  bei  $\frac{a}{m} < 8$ .

Die Daten für das homogene System  $\frac{a}{m} > 10$  für  $\text{Co}(\text{II})$  und  $\frac{a}{m} > 8$  für  $\text{Ni}(\text{II})$  wurden nach der Methode von Kingory und Hume verarbeitet<sup>7, 8</sup>.

<sup>4</sup> K. Manolov und A. Kozhukharova, Mh. Chem. **101**, 712 (1970).

<sup>5</sup> F. Tiemann und P. Krüger, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 105 (1885).

<sup>6</sup> K. Manolov, Mh. Chem. **99**, 1774 (1968).

<sup>7</sup> W. D. Kingory und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3186 (1949).

<sup>8</sup> L. Newman und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4571 (1957).

Die Berechnungen ergaben für die Ligandenanzahl  $n = 2$ . Die entsprechenden Bildungskonstanten sind  $\lg K = 4.15 \pm 0.04$  für Co(II) und  $\lg K = 4.08 \pm 0.04$  für Ni(II) bei 25° C. Sie sind für die Gleichung

$$K = \frac{[Me(mMB)_2]}{[Me^{2+}] \cdot [mMB]^2}$$

gültig.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Komplexbildung des  $mMB$  mit  $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  stufenweise verläuft. Die erste Stufe  $Me + mMB \rightleftharpoons [Me(mMB)]$  tritt nur in Anwesenheit eines Niederschlags  $Me(OH)_2$  auf. Die zweite Stufe  $Me(mMB) + mMB \rightleftharpoons Me(mMB)_2$  gibt einen gut gefärbten, mit Alkoholen ( $C_4$ ,  $C_5$ ) extrahierbaren Komplex. Die dekadischen Molarextinktionskoeffizienten sind  $\epsilon = 5000$  für  $[Co(mMB)_2]$  und  $\epsilon = 560$  für  $[Ni(mMB)_2]$ . Diese großen Werte zeigen, daß die beschriebenen Reaktionen für spektrophotometrische Bestimmung des Kobalts und des Nickels verwendbar sind.