

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

M. Kuraš; J. Bartoň; Jiří Mollin

Otázka konstituce červené soli benzamidoximu s niklem II

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
1 (1960), No. 1, 55--59

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119777>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1960

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



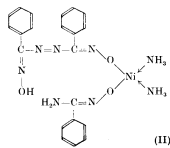
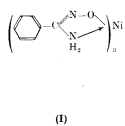
This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

OTÁZKA KONSTITUCE ČERVENÉ SOLI
BENZAMIDOXIMU S NIKLEM II

M. KURAŠ, J. BARTOŠ, J. MOLLN

(Dobro 16. června 1959)

Jako další příspěvek k analytickému studiu některých amidoximů jsme věnovali pozornost červenému komplexu, který vzniká z roztoků benzamidoximu a Ni^{2+} iontů v amoniakálním prostředí za přítomnosti oxidačních činidel. Komplex vzniká ve vodním prostředí i bez amoniaku a bez oxidačního činidla, ale pouze v malém množství. Tomuto komplexu věnovali pozornost již dříve Duhský a Kuraš¹⁾. Tito autoři na základě analýzy a anomálního zbarvení usuzují na sůl trojmocného niklu, který váže tři molekuly benzamidoximu a vzniklé soli připsují vzorec (I). Později se tímto problémem zabýval Bandyopadhyay²⁾, který na základě odlišných analýz a měření magnetické susceptibilitily vypracoval liché mocnství niklu a červené zbarvení připisuje oxidační organické složky na červenou diazolatku, kterou v alkalických roztocích benzyldiazoxidoximu předpokládají Wieland a Bauer³⁾. Vzniklé soli připsuje tento autor vzorec (II).



Vzhledem k uvedeným rozporům v analýsách a z nich vyplývajícího různého názoru na konstituci červené soli jsme věnovali této látce znovu pozornost.

Pokusná část

Příprava preparátů a roztoky

Benzamidoxim byl připraven podle Thiemannů³. Čistotu látky jsme kontrolovali stanovením bodu tání (79°) a analýsou.

Pro $C_8H_{10}N_2O$ (136,15) vypočteno 20,59 % N,
nalezeno 20,94 % N.

Červená sůl byla připravena podle Dubského a Kuráše⁴. Čistota látky kontrolována stanovením bodu rozkladu (částečný rozklad kolem $90^\circ C$, úplný při $125^\circ C$) a analýsou.

Pro $C_{10}H_{12}N_2O_2 Ni(464,22)$ vypočteno 18,10 % N, 12,72 % Ni
nalezeno 18,41 % N, 12,85 % Ni.

Sůl neobsahuje vodu, jak jsme se přesvědčili sušením látky v exsikatoru nad H_2SO_4 po několik dní. Rovněž jsme přes tvrzení Bandyopadhyaye ne pozorovali unikání amoniaku s desetiprocentním louhem sodným ani za stoupení, ani po zahřátí. V souvislosti s analýzami považujeme za důležitě upozornit, že první pedity soli mají obsah dusíku vyšší asi o 1,5 %, ale obsahují znečištěný tmavě barvy nerozpustný v alkoholu.

Pro stanovení molekulové váhy jsme navázili 1,0708 g červeného komplexu a po rozpouštění v methanolu doplněno na 100 ml. Pro kolorimetrii bylo naváženo 0,04648 g do 100 ml absolutního ethanolu. Tím byl získán 0,001 M roztok. Dále bylo rozpouštěno 0,13215 g soli v 10 ml bezvodého pyridinu pro IR absorpční spektroskopii. Konečně jsme navázili 0,00464 g soli a rozpustili v 10 ml pyridinu. Tento roztok byl použit pro polarografi. Dále byl připraven 0,001 M roztok amoniaku v absolutním alkoholu. Plyný amoniak byl v tomto případě získán mírným zahřátím vodného roztoku amoniaku (Lachema p. a.) a sušením v několika U trubkách s pevným NaOH. Dále byl připraven 0,001 M roztok ethylenaminu (Lachema) v absolutním alkoholu a 0,001 M roztok pyridinu (Chinon p. a.) v absolutním alkoholu. Pro srovnání IR absorpčních spekter jsme navázili 0,11474 g benzamidoximu do 10 ml pyridinu téže značky a konečně 0,00136 g benzamidoximu do 10 ml pyridinu pro polarografi.

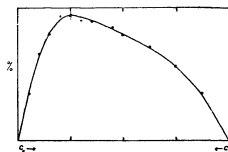
Přístroje

Pro stanovení molekulové váhy bylo použito běžné ebullioskopické aparatury Swietoslavského. Při kolorimetrickém studiu jsme použili horizontálního fotometru typu FMS 56. Při studiu IR absorpčních spekter bylo použito absorpčního spektrofotometru CR 10 Zeiss Jena. Pro polarografické studium bylo použito Heyrovského polarografu 301 V Zbrojovka Brno. Magnetické susceptibility byly měřeny laskavostí dr. M. Ráika z fyzikálně chemického ústavu ČSAV.

Výsledky

Ehulioskopicky byla stanovena molekulová váha sloučeniny v hodnotě 423. Pro matou rozplstlnost látky ve srovnání s její velkou molekulovou váhou považujeme tuto hodnotu za dostatečnou k tomu, aby potvrdila, že se jedná o monomerní formu soli.

Na základě studia magnetických vlastností bylo zjištěno ve slouč s Bandyopadhyayem²⁾, že látka je diamagnetická, což odpovídá sudému nosenství niklu, ale naše síla vykazovala jiné hodnoty, než soli Bandyopadhyaye, (Bandyopadhyay udává $\chi_m = -0,1304 \cdot 10^{-4}$. Řízkova měření soli připravěné podle autorů Duháky, Kurás $\chi_m = -0,225 \pm 0,01 \cdot 10^{-4}$).



Obr. 1. Fotometrická křivka závislosti propustnosti na koncentračních poměrech v roztoku. Na osu ordinát je naměřena propustnost v %, na osu abscis koncentrace červené soli c_1 a ethylenaminu c_2 .

Při porovnání IR absorpčních spektrogramů roztoků soli připravené podle dříve citovaných autorů^{2,3)} a samotného benzamidoximu se nepodařilo nalézt odlišné absorpční prvky pro roztok komplexu. Jak amidoxim, tak i červený komplex absorbují v pyridinovém roztoku v oblastech 660 cm^{-1} , 954 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} .

Fotometrickou metodou kontinuálních variací jsme se pokusili stanovit koordinační číslo niklu v červeném komplexu, protože je možno očekávat, že se vstupem molekuly amoniaku, pyridinu, nebo ethylenaminu do vnitřní sféry komplexu dojde k prohloubení barvy. Ale experimentálně se nám nepodařilo zachytit ani adici amoniaku, ani pyridinu, zatím co roztokem ethylenaminu se červený roztok odbarvoval, a to v poměru 1 mól soli na 3 móly ethylenaminu, jak ukazuje obr. 1.

Při polarografickém studiu jsme brali 2 ml roztoku soli v pyridinu a smíchali se 4 ml absolutního ethanolu. Roztok byl polarografován po odstranění kyslíka v Kalouskové nádobce s oddělenou nasycenou kalomelovou elektrodou. Čerstvě připravený roztok soli je redukovatelný a polořivkový potenciál difuzní vlny byl naměřen v hodnotě $-0,83 \text{ V}$, což odpovídá redukci Ni^{2+} v prostředí pyridinu. Stejným postupem byl polarografován roztok benzamidoximu, který se redukuje v tomto prostředí u $-1,05 \text{ V}$.

Závěry

V této práci uváděné hodnoty analyz se shodují s hodnotami Dubského a Kuráse (tito autoři našli 18,41 % N a 12,85 % Ni), ale jsou odlišné od analyz uvedených Bandyopadhyayem. (Nalezeno 22,41 % N a 11,71 % Ni). Rovněž údaje magnetických susceptibilit jsou odlišné. Z toho považujeme za pravděpodobné, že Bandyopadhyay izoloval jinou sůl, než byla sůl naše.

Pokud se týká naší izolované soli považujeme za prokázáno vzhledem k naměřeným magnetickým hodnotám soli a vzhledem k její polarografické redukovatelnosti, že nikl v této soli je dvojmocný. Vzhledem k tomu, že se nám nepodařilo zachytit kolorimetricky ani adici amoniaku ani pyridinu a vzhledem k odbarvování červených roztoků ethylenediaminem ve stochiometrickém poměru 1 mol soli : 3 moly ethylenediaminu předpokládáme, že koordinační číslo niklu v uvedeném sloučenině je rovno 6 a že při odbarvování vzniká velmi stálý triethylenediaminový komplex niklu. Odbarvení alkoholických roztoků červeného komplexu lze ostatně dosáhnout i velkým nadbytkem pyridinu. Rovněž se nám nepodařilo polarograficky zachytit redukcí volně oximové skupiny.

Vzhledem k tomu, že amidoximy vytvářejí s Ni^{2+} rovněž barevné komplexy v oxidačním prostředí, ale analyzou zjištěný poměr niklu k organické složce je jiný než v našem případě [viz např. barevný komplex niklu s m-nitrobenzamidoximem⁶⁾], nemůžeme se prozatím s definitivní platností vyslovit o konkrétní formaci soli.

Za laskavé proměření magnetických vlastností studované soli děkujeme dr. M. Řelkově z fyzikálně chemického ústavu ČSAV. Rovněž jsme zavázáni díkem pracovníkům ÚVOJM v Pílově za registraci IR absorpčních spekter.

Literatura

- [1] Dubský J. V., Kurás M.: Chem. listy 24, 464 (1930)
- [2] Dubský J. V., Kurás M., Trtilák J.: Coll. 7, 4 (1935)
- [3] Bandyopadhyaya B., J. Ind. Chem. Soc. 36, 119 (1933)
- [4] Wuland H., Bauer H.: Ber. 39, 1480 (1896)
- [5] Thiemann F.: Ber. 17, 18 (1884)
- [6] Kurás M., Bartoš J.: Chem. listy 52, 975 (1958)

РЕЗЮМЕ

ВОПРОС СОСТАВА КРАСНОЙ СОЛИ БЕНЗАМИДОКСИМА С НИКЛЕМ

МЕЧИСЛАВ КУРАШ, ВОЗЕФ БАРТОШ, ЖИЖИ МОЛЛИН

Были изучены свойства красной соли никеля с бензамидоксимом. На основании магнетических свойств и полярграфической редукции было установлено, что речь идет о соединении двухвалентного никеля. На осно-

вания фотометрического изучения предполагаем, что этот никель шесть раз координирован. ИР спектр поглощения был сходен как у амидоокси-магния и у красного комплекса. Эбурисециенические образцы были подтверждены мономерная форма комплекса. На основании приведенных фактов и различных анализов мы заключаем, что соль Дубокова и Курава²⁾ — это другое соединение, чем соль, изолированная после Бендипадхайя³⁾.

ZUSAMMENFASSUNG

DAS PROBLEM DER KONSTITUTION VON ROTEM BENZAMIDOXIM-SALZ MIT NICKEL

M. KURAS, J. BARTOŠ, J. MOLLIN

Es wurden die Eigenschaften des roten Komplexes von Nickel mit Benzamidoxim untersucht. Auf Grund der magnetischen Eigenschaften und der polarographischen Reduktion ist festgestellt worden, daß dieses Nickel zweifach und sechsmal koordiniert ist. Die IR-Absorptionsspektren sind als identisch ermittelt worden sowohl für Amidoxim als auch für den roten Komplex. Ebullioskopisch wurde die monomere Form des Komplexes bestätigt. Aus den angeführten Tatsachen sowie aus den verschiedentlichen Analysen schließen wir, daß das Salz von Duboký und Kurav²⁾ ein anderer Stoff ist als das später von Bandyopadhyay³⁾ isolierte Salz.