

การศึกษาสารประกอบไฮดรอกซีอะซีโตนอกซิมบางตัว
เพื่อใช้เป็นสเปคโตรเมตริกเอนเจนต์



นาย พนมสันต์ เอี่ยมสำนั

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

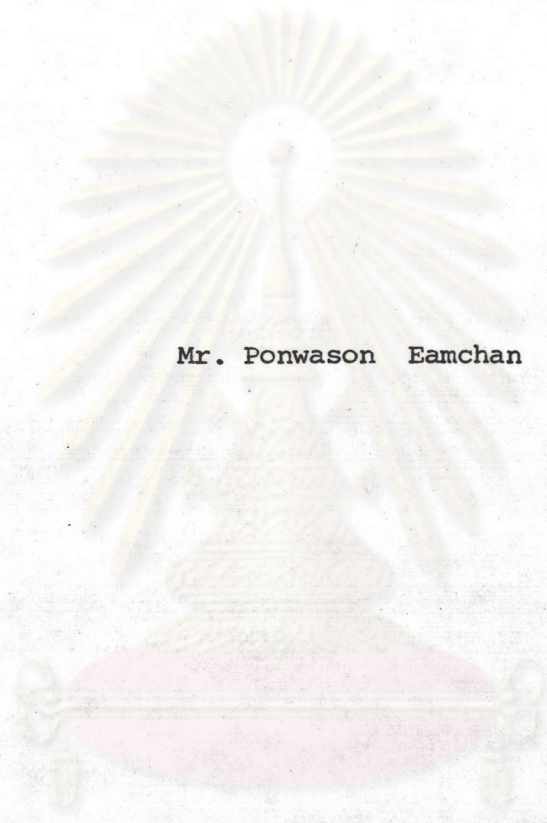
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2528

I16596237

008720

STUDY OF SOME ORTHO HYDROXY ACETOPHENOXIMES
AS SPECTROMETRIC REAGENTS



Mr. Ponwason Eamchan

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

• 1985

ISBN 974-564-631-8



Thesis Title Study of Some Ortho Hydroxy Acetophenoximes
 as Spectrometric Reagents.
By Mr. Ponwason Eamchan
Department Chemistry
Thesis Advisor Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

.....*S. Bunnag*.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

Maen Amorasit
.....Chairman
(Associate Professor Maen Amorasit)

Praphan Kusakul.....Member
(Assistant Professor Praphan Kusakul, Ph.D.)

Pipat Karntiang
.....Member
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

Siri Varothai
.....Member
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University.



หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาสารประกอบออร์โธไฮดรอกซีอะซีโตพีนอกซิมบางตัวเพื่อใช้เป็น สเปคโตรเมตริกรีเอเจนต์
ชื่อนิสิต	นาย พนवलันต์ เอี่ยมจันทน์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริ วโรทัย
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2527

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบประเภทออร์โธไฮดรอกซีอะซีโตพีนอกซิม 2 สาร คือ 2,5-ไดไฮดรอกซีอะซีโตพีนอกซิม และ 5-คลอโร-2-ไฮดรอกซี-3-เมธิลอะซีโตพีนอกซิม ทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกหลายครั้ง ทดสอบความบริสุทธิ์โดยวิธีทินเลเยอร์ โครมาโตกราฟีประกอบกับวิธีทางสเปคโตรสโคปีดูดกลืนแสงในช่วงอุลตราไวโอเลต และวิธีการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของธาตุในสารประกอบ หาโครงสร้างของสารประกอบออกซิมที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีทางสเปคโตรสโคปีดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรด และโดยโปรตอนและคาร์บอน 13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโตรสโคปี

การตรวจสอบเบื้องต้นเพื่อตรวจหาคุณสมบัติในการเกิดสารประกอบที่มีสีระหว่างอออนของโลหะชนิดต่าง ๆ กับออกซิมทั้งสองชนิดที่พิเอชต่าง ๆ พบว่านิเกิล (II) เกิดสารประกอบที่เป็นตะกอนสีเขียวในสารละลายที่เป็นเบสเล็กน้อยในขณะที่ทองแดง (II) เกิดสารประกอบที่เป็นตะกอนสีเนื้อในสารละลายที่เป็นกรด อออนของโลหะอื่นๆ คือ เหล็ก (III), แมงกานีส (II) และโคบอลต์ (II) เกิดสารประกอบสีน้ำตาลดำเข้มในสารละลายที่เป็นกรดและเป็นเบส

ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ได้พัฒนาวิธีทางสเปคโตรสโคปีของสารที่ถูกสกัดได้ด้วยตัวทำละลายมาใช้ในการหาปริมาณนิเกิล (II) โดยการสกัดสารประกอบเชิงซ้อนสีเขียวของนิเกิล-ออกซิมด้วยคลอโรฟอร์ม พบว่า 5-คลอโร-2-ไฮดรอกซี-3-เมธิลอะซีโตพีนอกซิม ใช้เป็นสเปคโตรเมตริกรีเอเจนต์ได้ดีกว่า เพราะสารประกอบเชิงซ้อนของนิเกิล-2,5-ไดไฮดรอกซีอะซีโตพีนอกซิม ถูกสกัดเข้าสู่ชั้นของคลอโรฟอร์ม ได้เพียงบางส่วน จึงทำให้เช่นซิติวิตี (sensitivity)

ในการหาปริมาณของนิเกิลต่ำ

ในการศึกษาโดยวิธีทางสเปกโตรสโคปีของนิเกิล-5-คลอโร-2-ไฮดรอกซี-3-เมธิล-อะซีโตนอกซิม ซึ่งถูกสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม พบว่าที่พีเอช 8 จะเกิดตะกอนสีเขียวซึ่งมีอัตราส่วนโมลระหว่างโลหะและออกซิม 1 : 2 ซึ่งจะถูกสกัดเข้าสู่ชั้นของคลอโรฟอร์มและเสถียรอยู่ได้นานไม่ต่ำกว่า 24 ชั่วโมง ประสิทธิภาพในการสกัด สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวจากสารละลายชั้นน้ำสู่ชั้นคลอโรฟอร์มนั้น ทดสอบโดยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรสโคปี ซึ่งแสดงผลการสกัดของนิเกิลได้มากกว่า 98 % และการละลายของสารประกอบเชิงซ้อนในคลอโรฟอร์มมีค่าเป็น 0.1950 กรัม/ลิตร ที่ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง 607.0 นาโนเมตร ช่วงความเข้มข้นของนิเกิลที่มีเป็นไปตามกฎของเบียร์คือ 0-20 พีพีเอ็ม ซึ่งมีค่าโมลาร์แอบซอร์ปติวิตี 1.6×10^2 ลิตร โมล⁻¹ เซนติเมตร⁻¹ ค่าสเปกซ์ฟิคแอบซอร์ปติวิตี 2.73×10^{-3} มิลลิลิตร กรัม⁻¹ เซนติเมตร⁻¹ และค่าแชนเทลเช่นซีดีวิตี 0.3663 ไมโครกรัม เซนติเมตร⁻² ในรายงานนี้ยังได้ศึกษาถึงผลกระทบจากอิออนอื่น ๆ ที่ปรากฏในตัวอย่างวิเคราะห์

5-คลอโร-2-ไฮดรอกซี-3-เมธิลอะซีโตนอกซิม ยังสามารถใช้เป็นคอมเพล็กซ์เมตริกเรเอเจนต์ ในการวิเคราะห์ปริมาณของเหล็ก (III) โดยวิธีไตเตรทโดยตรงกับอีดีทีเอ โดยใช้มันเป็นอีดีเคเตอร์ ซึ่งเปลี่ยนสีจากสีน้ำตาลเข้มเป็นสีเหลืองเป็นจุดยุติ เช่นซีดีวิตีของการไตเตรทอยู่ในช่วงความเข้มข้นของเหล็ก 5 - 30 มิลลิลิตร มีความผิดพลาดของผลการไตเตรทเป็น $\pm 1.0\%$ อิออนที่รบกวนการไตเตรทอย่างมากคือ ตะกั่ว (II) สังกะสี (II) โคบอลต์ (II) แมงกานีส (II) ทองแดง (II) นิเกิล (II) ฟอสเฟต ทั้งสี่เตท ออกซาเลต และโมลิบเดท วิธีการไตเตรทนี้สามารถนำไปใช้ในการหาปริมาณของเหล็กในตัวอย่างที่เป็นแร่เหล็ก, ซีเมนต์ และแร่แบไรท์ได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title Study of Some Ortho Hydroxy Acetophenoximes as Spectrometric Reagents.
Name Mr. Ponwason Eamchan
Thesis Advisor Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.
Department Chemistry
Academic Year 1984

ABSTRACT

In the course of this research work, two ortho hydroxy acetophenoxime compounds namely 2,5-dihydroxy acetophenoxime and 5-Chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime were synthesised and purified by recrystallization several times. Their purities were confirmed by the method of thin layer chromatography with the aid of UV absorption spectroscopy and elemental analysis. Structural elucidation of these two synthesised oximes were also studied by infrared absorption spectrometry, proton and carbon 13 nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Metallochromic properties of the synthesised oximes were primarily investigated at various pH. Among the investigated metal ions, nickel (II) showed green coloured precipitate in slightly alkaline solution with the two oximes whereas copper (II) showed buff coloured precipitate in acidic solution. The other metal ions, Fe (III), Mn (II) and Co (II) gave dark coloured soluble complexes in acidic and basic medium.

Solvent extraction spectrometric method was used for determining the amount of Ni (II) by extracting the precipitate of Ni-oxime complex with chloroform. Experimentally, it was found that the performance

of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime as spectrometric reagent was satisfactory whereas the complex of Ni-2,5-dihydroxy acetophenoxime was partially extractable into chloroform layer and gave very small sensitivity for Ni detection.

In the chloroform extraction spectrometric study of Ni-5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime complex, it was found that at pH 8, the green precipitate of 1:2 mole ratio complex was readily extracted into chloroform and stable for at least 24 hours. The efficiency of the extraction between water and chloroform determined by atomic absorption spectroscopic method was reported to be over 98 %. The solubility of the complex in chloroform was 0.195 g per litre. At 607.0 nm, the conformity to Beer's law as in the range of 0-20 ppm of Ni with the molar absorptivity $1.6 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, equivalent to the specific absorptivity $2.73 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and Sandell sensitivity $0.3663 \mu\text{g cm}^{-2}$. The effect of coexisting ions was also investigated.

5-Chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime was also used as complexometric reagent for determination of Fe(III) by the method of direct titration with EDTA using it as end point indicator. At the end point, the colour change was from dark brown to yellow. The titration sensitivity for Fe(III) determination was in the range 5 to 30 mg with the accuracy of ± 1.0 %. The following ions, Pb(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Cu(II), Ni(II), PO_4^{3-} , WO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and MoO_4^{2-} interfered seriously. The titration method could be applied comparatively for the determination of iron in iron ores, cements and barite sample.



ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his deepest gratitude to his advisor, Associate Professor Dr. Siri Varothai, for his generous guidance, understanding, and encouragement throughout the course of this research. He is grateful to Associate Professor Dr. Pipat Karntiang for his valuable suggestions on Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Appreciations are also expressed to Archan Vitaya Rungpornvisuti to his advice on the structural elucidation by computer, officers of the Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University who facilitated the use of the instruments, other people at Department of Chemistry, Chulalongkorn University for their encouragement and assistance in all cases, to Mr. Pichet Itkor, his best friend, for the help in all wonderful drawings and finally to Department of Chemistry, Chulalongkorn University for financial support. In addition, he wishes to thank the thesis committee for their comments.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT	vi
ACKNOWLEDGEMENTS	viii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xv
CHAPTER I : GENERAL INTRODUCTION	1
1.1 Oximes and Their Chemistry	1
1.2 Oximes as Metal Chelating Reagents	4
1.3 Reason for Undertaking this Work	8
CHAPTER II : THEORETICAL AND PRACTICAL ASPECTS	10
2.1 Organic Compounds as Metallochromic Reagents	10
2.2 Solvent Extraction Spectrometry	12
2.2.1 Solvent-Extraction Method	12
2.2.2 Visible Spectrometry	15
2.3 Complexometric Direct Titration with EDTA	22
2.4 General Methods for Preparation of Oxime	25
CHAPTER III : EXPERIMENTALS, RESULTS AND DISSCUSSION	28
3.1 Preparation, Purification and Identification of Synthesised Oximes	28
3.1.1 Preparation of the 2,5-Dihydroxy Acetophen- oxime and 5-Chloro-2-Hydroxy-3-Methyl Acetophenoxime	28

	PAGE
3.1.2 Purity Verification of the Synthesised Products	32
3.1.2.1 Thin layer chromatography of the synthesised products	33
3.1.2.2 Elemental Analysis of the synthesised products	39
3.1.3 Structural Elucidation of the Synthesised Products	40
3.1.3.1 By Infrared Spectroscopy	40
3.1.3.2 By Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	47
3.2 Preliminary Studies of Metallochromic Property of 2,5-Dihydroxy Acetophenoxime and 5-Chloro- 2-Hydroxy-3-Methyl Acetophenoxime	60
3.3 Analytical Chloroform-Extraction Spectrometric Studies of 2,5-Dihydroxy Acetophenoxime and 5-Chloro-2-Hydroxy-3-Methyl Acetophenoxime with Nickel (II)	64
3.4 Determination of Fe (III) by the Method of Direct EDTA Titration Using 5-Chloro-2-Hydroxy-3-Methyl Acetophenoxime as Indicator	93
CHAPTER IV : CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FUTURE WORK	112
REFERENCES	117
APPENDIX	121
VITA	124

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 The various metal ions determination using 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime as complexometric reagent	7
2.1 Stability constants of metal-EDTA complexes in the medium of ionic strength $\mu = 0.1$ at 20°C	23
3.1 TLC R_f values of hydroquinone, hydroquinone diacetate, 2,5-dihydroxy acetophenone and 2,5-dihydroxy acetophenoxime at various composition ratios of $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$: CHCl_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ as mobile phases	34
3.2 TLC R_f values of 4-chloro-o-cresol, 4-Chloro-2-methyl phenyl acetate ester, 5-Chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenone and 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime at various composition ratios of $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$: CHCl_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ as mobile phases	35
3.3 Percentage composition of carbon, hydrogen and nitrogen in the synthesised products	39
3.4 Assignments of the various important bands in the IR spectra of hydroquinone diacetate	41
3.5 Assignments of the various important bands in the IR spectra of 2,5-dihydroxy acetophenone	42
3.6 Assignments of the various important bands in the IR spectra of 2,5-dihydroxy acetophenoxime	43
3.7 Assignments of the various important bands in the IR spectra of 4-chloro-2-methylphenyl acetate ester	44

TABLE	PAGE
3.8 Assignments of the various important bands in the IR spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenone . .	45
3.9 Assignments of the various important bands in the IR spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime .	46
3.10 Assignments of the proton NMR signals of hydroquinone diacetate	48
3.11 Assignments of the carbon 13 NMR signals of hydroquinone diacetate	49
3.12 Assignments of the proton NMR signals of 2,5-dihydroxy acetophenone	50
3.13 Assignments of the carbon 13 NMR signals of 2,5-dihydroxy acetophenone	51
3.14 Assignments of the proton NMR signals of 2,5-dihydroxy acetophenoxime	52
3.15 Assignments of the carbon 13 NMR signals of 2,5-dihydroxy acetophenoxime	53
3.16 Assignments of the proton NMR signals of 4-chloro-2-methylphenyl acetate ester	54
3.17 Assignments of the carbon 13 NMR signals of 4-chloro-2-methylphenyl acetate ester	55
3.18 Assignments of the proton NMR signals of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenone	56
3.19 Assignments of the carbon 13 NMR signals of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenone	57
3.20 Assignments of the proton NMR signals of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime	58

TABLE	PAGE
3.21 Assignments of the carbon 13 NMR signals of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime	59
3.22 pH adjusting solutions for pH 2, 4, 7, 10, 11.5 and 12	61
3.23 Visual observations of the complexes between 2,5-dihydroxy acetophenoxime with some metal ions at particular pH ranges	63
3.24 Visual observations of the complexes between 5-chloro-2-hydroxy -3-methyl acetophenoxime with some metal ions at particular pH ranges	63
3.25 Optimal pH of nickel (II) -5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime complex	72
3.26 Effect of sequence of reagent addition on the absorbance of the solutions	74
3.27 Effect of waiting time on the absorbance of the solutions	75
3.28 Effect of shaking time on the absorbance of the solutions	76
3.29 Percentage Recovery of Ni extraction of various amount of Ni	77
3.30 Effect of standing time on the absorbance of the solutions	79
3.31 Calibration data of nicket (II)-5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime complex	81
3.32 Effect of some coexisting salts on the absorbance of the solutions	83
3.33 Tolerable amount of some coexisting ions	84

TABLE	PAGE
3.34 Percentage composition of carbon, hydrogen and nitrogen in nickel (II)-5-Chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime complex	89
3.35 Colour observation of Iron (III) with 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime at various amount . .	96
3.36 Amount of the titrant used in the titration at various amount of Iron (III)	98
3.37 Iron (III) amount calculated from Table 3.36	99
3.38 Reproducibility and Accuracy of the titration method .	100
3.39 Tolerable amount of some coexisting ions	103
3.40 Type of interferences by some coexisting ions	103
3.41 Amount of the titrant used in the titration determining % iron content of the Nimba iron ore	105
3.42 Amount of the titrant used in the titration determining % iron content of the Brazilian iron ore	106
3.43 Reproducibility and accuracy of the titration method for % iron content in the iron ores	107
3.44 Amount of the titrant used in the titration determining % iron content of the Portland cement.	109
3.45 Amount of the titrant used in the titration determining % iron content of the Siamese barite	110
3.46 Reproducibility and accuracy of the titration method for % iron content in the Portland cement and the Siamese barite.	111

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Two main structures of oxime group at the equilibrium .	1
1.2	Syn-and anti-isomerism of benzaldoxime and phenyltotyl ketoxime	3
1.3	Beckmann rearrangement of syn-acetophenoxime	3
1.4	Structures of metal-oxime complexes	4
1.5	Acetophenoxime	5
1.6	Ortho hydroxy acetophenoxime	6
1.7	Structure of metal-ortho hydroxy acetophenoxime complex	6
1.8	Some mono and di substituted ortho hydroxy acetophen- oximes	8
2.1	The job method plot of complex ML and ML_2	18
2.2	The molar ratio method plot of complex ML_2	20
2.3	The slope-ratio method plot of complex ML_2	21
3.1	UV absorption spectra of hydroquinone	37
3.2	UV absorption spectra of hydroquinone diacetate	37
3.3	UV absorption spectra of 2,5-dihydroxy acetophenone	37
3.4	UV absorption spectra of 2,5-dihydroxy acetophenoxime	37
3.5	UV absorption spectra of ethanolic solutions of the synthesised product (1^{st} group)	37
3.6	UV absorption spectra of 4-chloro-o-cresol	38
3.7	UV absorption spectra of 4-chloro-2-methyl phenyl acetate ester	38
3.8	UV absorption spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenone	38

FIGURE	PAGE
3.9 UV absorption spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime	38
3.10 UV absorption spectra of ethanolic solutions of the synthesised product (2 nd group)	38
3.11 IR absorption spectra of hydroquinone diacetate	41
3.12 IR absorption spectra of 2,5-dihydroxy acetophenone	42
3.13 IR absorption spectra of 2,5-dihydroxy acetophenoxime	43
3.14 IR absorption spectra of 4-chloro-2-methylphenyl acetate ester	44
3.15 IR absorption spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenone	45
3.16 IR absorption spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime	46
3.17 Proton NMR spectra of hydroquinone diacetate	48
3.18 Carbon 13 NMR spectra of hydroquinone diacetate	49
3.19 Proton NMR spectra of 2,5-dihydroxy acetophenone	50
3.20 Carbon 13 NMR spectra of 2,5-dihydroxy acetophenone	51
3.21 Proton NMR spectra of 2,5-dihydroxy acetophenoxime	52
3.22 Carbon 13 NMR spectra of 2,5-dihydroxy acetophenoxime	53
3.23 Proton NMR spectra of 4-chloro-2-methylphenyl acetate ester	54
3.24 Carbon 13 NMR spectra of 4-chloro-2-methylphenyl acetate ester	55
3.25 Proton NMR spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenone	56
3.26 Carbon 13 NMR spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenone	57

FIGURE		PAGE
3.27	Proton NMR spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime	58
3.28	Carbon 13 NMR spectra of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime	59
3.29	Absorption spectra of chloroform extracts of 2,5-dihydroxy acetophenoxime at various pH (1-12)	67
3.30	Absorption spectra of chloroform extracts of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime at various pH (1-12)	67
3.31	Absorption spectra of chloroform extracts of nickel(II) 2,5-dihydroxy acetophenoxime complex at various pH (5.5 - 9.5)	69
3.32	Absorption spectra of chloroform extracts of 2,5-dihydroxy acetophenoxime as reagent blank at various pH (5.5 - 9.5)	69
3.33	Absorption spectra of chloroform extracts of nickel(II), 5-chloro-2-hydroxy-methyl acetophenoxime complex at various pH (5.5 - 9.5)	69
3.34	Absorption spectra of chloroform extracts of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime as reagent blank at various pH (5.5 - 9.5)	69
3.35	Effect of pH on absorbance of Ni-5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime complex	72
3.36	Effect of added amount of the oxime	73
3.37	Effect of shaking time	78
3.38	Effect of waiting time	78

FIGURE		PAGE
3.39	Calibration curve of nickel (II)-5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime complex	82
3.40	The job method plot of nickel (II)-5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime complex	90
3.41	The molar ratio method plot of nickel (II)-5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime complex	91
3.42	The slope-ratio method plot of nickel (II)-5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime complex	92
3.43	Accuracy of the titration method at various amount of Iron (III)	101
4.1	The proposed structures of 5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime in aqueous solutions at various pH ranges	114
4.2	The proposed structures of Ni (II)-bis (5-chloro-2-hydroxy-3-methyl acetophenoxime) complex	114

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย