

UNTERSUCHUNG DER STABILITÄT TERNÄRER ZINKKOMPLEXE MIT HILFE DER EXTRAKTIONSMETHODE II.*

BERECHNUNG DER STABILITÄTSKONSTANTEN VON JODO-THIOCYANATKOMPLEXEN DES ZINKS MIT PYRIDIN

Z. MIKULEC und M. VALENTOVÁ

Forschungsinstitut für Eisenmetallurgie, Dobrá

Institut für physikalische Chemie, Purkyně-Universität, 611 37 Brno

Eingegangen am 17. Juli 1972

In der Arbeit wurden mit Hilfe der Extraktionsmethode die sog. Zweiphasenstabilitätskonstanten (Produkt der Verteilungskonstanten des Komplexes und seiner Gesamtstabilitätskonstanten) von Mischkomplexen des Zinks vom Typ $Zn(NCS)_nJ_{2-n}(Pyridine)_2$ bestimmt. Die Berechnung wurde mittels der graphischen Vergleichsmethode auf Grund von durch Messen des Verteilungsverhältnisses des Zinks bei der Extraktion in Chloroform gewonnenen Angaben durchgeführt, und zwar in Abhängigkeit von der Konzentration des Thiocyanats oder Jodids in der wäßrigen Phase und in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration in der organischen Phase.

Durch Solvatation anorganischer komplexer Ionen oder Moleküle mittels eines Moleküls, das weniger polar als Wasser ist, wird zufolge Verminderung des hydrophilen Charakters des Komplexes seine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ermöglicht. Pyridin oder seine Derivate treten in dieser Funktion des zweiten Liganden in Mischkomplexen von Metallen mit Halogeniden oder mit Thiocyanat häufig auf¹⁻⁵. Das beispielweise nach der Donatorzahl⁶ beurteilte Elektronendonatorvermögen des Pyridins ist wesentlich höher als das beim Wasser. Im Vergleich mit Halogeniden erweist sich das Thiocyanation als stärkeren Liganden^{2,6}, wobei das Volumen des entstandenen Komplexes mit Thiocyanat die Tendenz zur Verdrängung in die organische Phase unterstützt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien. Zur Einstellung des pH-Wertes der wäßrigen Phase und der Ionenstärke diene Perchlorsäure und Natriumhydroxid. Thiocyanat und Natriumjodid sowie Pyridin und Chloroform waren analysenreine Präparate.

Arbeitsgang. Die organische Phase wurde von Chloroform gebildet. Die wäßrige Phase enthielt $6 \cdot 10^{-5} M$ -⁶⁵Zn(ClO₄)₂ mit einer Aktivität von ungefähr 10^4 Impulsen/Min in 1 ml; die 0,5M

* I. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 3538 (1970).

Elektrolytengesamtkonzentration war durch die Thiocyanat- oder Jodidionen oder durch deren Gemisch gegeben und beim Messen der Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses des Zinks von der NCS^- - bzw. J^- -Konzentration wurde die Ionenstärke von 0,5 mit Hilfe von Perchlorationen eingestellt. Pyridin wurde gleichfalls in Wasser gelöst, wobei seine Gesamtkonzentration außer der Messung der Zinkverteilung in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration 0,1M betrug.

Die Systeme mit 10ml wäßriger und 10ml organischer Phase wurden mit Hilfe eines Horizontal-schüttelapparats in Glasproberöhrchen mit Polyäthylenstopfen in das Extraktionsgleichgewicht gebracht.

Nach 12- bis 14stündiger Schütteldauer bei 20°C wurden die Proberöhrchen zur gründlichen Trennung beider Phasen abgestellt, worauf nach Entnahme aliquoter Anteile die Aktivität mittels eines $\text{Na}(\text{Tl})\text{J}$ -Kristalls (Szintillationssonde Tesla NAQ 232), der mit dem Apparat VAM 15 D (Vakutronik, Dresden) zur Messung der Mol-Gammaaktivitäten verbunden war, in Glasampullen gemessen wurde. Das Verteilungsverhältnis des Metalls wurde als Anteil der Aktivität der organischen zur wäßrigen Phase bestimmt. Bei allen Messungen wurde die Gesamtaktivität zwecks Feststellung einer fallweisen Metallabnahme (Adsorption hydrolytischer Produkte u.ä.) kontrolliert.

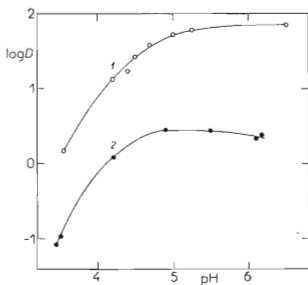


ABB. 1

Extraktion von Mischkomplexen des Zinks mit Thiocyanat und Pyridin 1 und mit Jodid und Pyridin 2 in Chloroform in Abhängigkeit vom pH Wert

Gesamtkonzentration von NCS^- , bzw. $\text{J}^- = 0,5\text{M}$, von Pyridin = 0,1M. Temperatur 20°C.

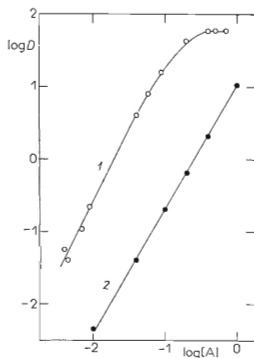


ABB. 2

Extraktion von Mischkomplexen des Zinks mit Thiocyanat und Pyridin 1 und mit Jodid und Pyridin 2 in Chloroform in Abhängigkeit von der Konzentration des Liganden A

Gesamtkonzentration des Pyridins 0,1M. Temperatur 20°C. Kurve 1 A = NCS^- , pH 6,1; Kurve 2 A = J^- , pH 5,2.

Die Gleichgewichtskapazität der wäßrigen Phase wurde mittels des Apparats EIL 23 A (Elektronic Instruments, Richmond) mit Glas- und Kalomelektrode potentiometrisch gemessen. Die Skala wurde mit Hilfe zweier Standardpufferlösungen geeicht.

Die Verteilungskonstante des Pyridins für das System Wasser-Chloroform wurde aus der Kurve der Pyridinverteilung zwischen die angeführten Phasen in Abhängigkeit vom pH-Wert abgelesen⁸.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Extraktionskurve des Thiocyanats und Zinkjodids, die mit Pyridin solvatisiert wurden (im weiteren B), wurden bei konstanter Konzentration des Liganden A ($A = \text{NCS}^-$, bzw. J^-) = 0,5M und bei der analytischen 0,1M Pyridingesamt-konzentration (Abb. 1) bestimmt. Die Extraktion des Thiocyanatkomplexes verläuft im gesamten gemessenen pH-Bereich mit höherem Verteilungsverhältnis als die Extrak-

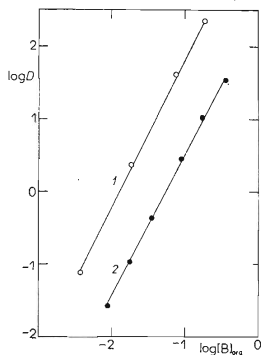


ABB. 3

Extraktion von Mischkomplexen des Zinks mit Thiocyanat und Pyridin 1 und mit Jodid und Pyridin 2 in Chloroform in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration in der organischen Phase

Gesamtkonzentration des NCS^- , bzw. J^- = 0,5M. Temperatur 20°C Kurve 1 pH 6,1, Kurve 2 5,2.

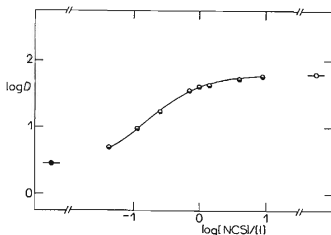
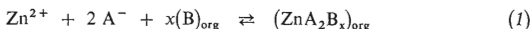


ABB. 4

Extraktion von Mischkomplexen des Zinks mit Thiocyanat, Jodid und Pyridin (\circ) in Chloroform in Abhängigkeit vom Verhältnis der Konzentrationen von $[\text{NCS}^-]$: $[\text{J}^-]$

Aufgetragen sind auch die Grenzwerte für das System mit Thiocyanat und Pyridin (\circ) sowie mit Jodid und Pyridin (\bullet). Die Gesamtkonzentration von $\text{NCS}^- + \text{J}^- = 0,5\text{M}$, von Pyridin = 0,1M, pH 5,6, Temperatur 20°C.

tion des Jodokomplexes. Unter der Voraussetzung, daß die Extraktion nach der Gleichung



verläuft, wo der Index „org“ sich auf die organische Phase bezieht und die Pyridingesamtkonzentration $c_B = [\text{B}]_{\text{org}} + [\text{B}] + [\text{HB}]$, wobei $[\text{HB}] = [\text{H}][\text{B}]/K_{\text{HB}}$ (die eckigen Klammern bezeichnen die Gleichgewichtskonzentration, $pK_{\text{HB}} = 5,12$ (siehe⁹) ist die Dissoziationskonstante der protonisierten Pyridinform und zwecks Vereinfachung wurde hier auch in den weiteren Beziehungen die Bezeichnung der Ladungen weggelassen), dann ist nach Einführen der Verteilungskonstanten des Pyridins $K_D(\text{B}) = [\text{B}]_{\text{org}}/[\text{B}]$

$$[\text{B}]_{\text{org}} = c_B \cdot K_D(\text{B}) \cdot K_{\text{BH}} / (K_D(\text{B}) \cdot K_{\text{BH}} + K_{\text{BH}} + [\text{H}]) \quad (2)$$

Durch die pH-Änderung wird dann $[\text{B}]_{\text{org}}$ in der Weise beeinflusst, daß mit wachsendem pH-Wert die Menge des extrahierten Komplexes ZnA_2B_x vergrößert wird. Die Extraktionskonstante nach Gleichung (1) kann in logarithmischer Form

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - 2 \log [\text{A}] - x \log [\text{B}]_{\text{org}} \quad (3)$$

geschrieben werden, wo $D = [\text{ZnA}_2\text{B}_x]_{\text{org}}/[\text{Zn}]$. Die sukzessive Bildung der Komplexionen ZnB_i in der wäßrigen Phase (für $i = 0$ bis x) kann zwar nicht ausgeschlossen werden, kann aber, wie bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten im weiteren angeführt wird, mit Rücksicht auf die niedrige Gleichgewichtskonzentration des Pyridins in der wäßrigen Lösung vernachlässigt werden.

Wie aus der Gleichung (3) ersichtlich ist, verursacht die Erhöhung des $\log [\text{A}]$ um eine Einheit das Anwachsen des $\log D$ um zwei Einheiten. In Abb. 2 sind die Abhängigkeiten $\log D$ von $\log [\text{A}]$ für die Extraktion von Thiocyanat- und Jodokomplexen aufgetragen. Der Richtungskoeffizient dieser Abhängigkeiten nähert sich in seinem geradlinigen Teil voraussetzungsgemäß dem Wert 2. Das Maximum des $\log D$, das in der Abb. 2 bei der Kurve des Thiocyanatsystems bei $[\text{NCS}] \approx 0,4\text{M}$ für $\text{pH} = 6,1$ erreicht wird, entspricht auf Grund seines Wertes dem Maximum des $\log D$ für die Abhängigkeit vom pH-Wert (Abb. 1).

Die Abhängigkeit der Metallverteilung von $[\text{B}]_{\text{org}}$ ist in Abb. 3 angeführt. Der Richtungskoeffizient beider Abhängigkeiten für die Thiocyanat- und Jodokomplexextraktion ist gleich zwei. Damit ist der Wert x aus der Gleichung (3) bestimmt. Wie aus den gemessenen Werten geschlossen werden kann, werden im Rahmen der Experimentalbedingungen die Mischkomplexe ZnA_2B_2 extrahiert.

Die Bildung der Mischkomplexe vom Typ $\text{Zn}(\text{NCS})_n\text{J}_{2-n}\text{B}_2$ wurde durch Messen der Metallverteilung in Abhängigkeit vom Verhältnis der Konzentrationen $[\text{NCS}]$:

: $[J^-]$ bei konstanter Gesamtkonzentration $[\text{NCS}^-] + [J^-] = 0,5\text{M}$ untersucht. Das Verteilungsverhältnis des Zinks für das System mit NCS^- , J^- und B nach Einführung der Stabilitätskonstanten $\beta_n = [\text{Zn}(\text{NCS})_n \text{J}_{2-n} \text{B}_2] / [\text{Zn}] [\text{NCS}]^n [J]^{2-n} [\text{B}]^2$ und der Verteilungskonstanten $(K_D)_n = [\text{Zn}(\text{NCS})_{n-2} \text{B}_2]_{\text{org}} / [\text{Zn}(\text{NCS})_n \text{J}_{2-n} \text{B}_2]$ ist durch die Beziehung

$$D = ([\text{NCS}]^2 [\text{B}]^2 \beta_2 (K_D)_2 + [\text{NCS}] [J] [\text{B}]^2 \beta_1 (K_D)_1 + [J]^2 [\text{B}]^2 \beta_0 (K_{D0}) / (1 + [\text{B}] (\beta_B)_1 + \dots + [\text{B}]^4 \cdot (\beta_B)_4), \quad (4)$$

gegeben, wo $(\beta_B)_i = [\text{ZnB}_i] / [\text{Zn}] [\text{B}]^i$ unter der Voraussetzung, daß in die organische Phase nur die elektroneutralen Komplexe $\text{Zn}(\text{NCS})_n \text{J}_{2-n} \text{B}_2$ extrahiert werden und in der wäßrigen Phase sich stufenweise die Komplex-Ionen ZnB^{2+} bilden. Die Pyridingleichgewichtskonzentration in der wäßrigen Phase bei $\text{pH} = 5,6$ ist für $\log K_D(\text{B}) = 1,24$ (siehe⁸) und $c_B = 0,1\text{M}$ auf Grund der Beziehung

$$[\text{B}] = c_B \cdot K_{\text{BH}} / (K_D(\text{B}) \cdot K_{\text{BH}} + K_{\text{BH}} + [\text{H}]) \quad (5)$$

durch den Wert $\log [\text{B}] = -2,27$ gegeben. Die Stabilitätskonstanten (Teilkonstanten) des Zinks mit Pyridin betragen nach¹⁰ $\log k_1 = 1,09$, $\log k_2 = 0,60$, $\log k_3 = 0,24$. Nach Einsetzen dieser Werte zusammen mit $[\text{B}]$ in den Nenner der Beziehung (4) ergibt sich, daß sämtliche in Betracht kommenden Glieder von $[\text{B}]^i \beta_{B1}$ mit Bezug auf eins vernachlässigbar sind. Ebenso kann die Konzentration der Hydroxidprodukte für den gemessenen pH-Bereich vernachlässigt werden. Die Stabilitätskonstanten $\beta_{\text{Zn}(\text{OH})_n} = [\text{Zn}(\text{OH})_n] [\text{H}]^n / [\text{Zn}]$ betragen nach Sekine¹¹ $\log \beta_2 =$

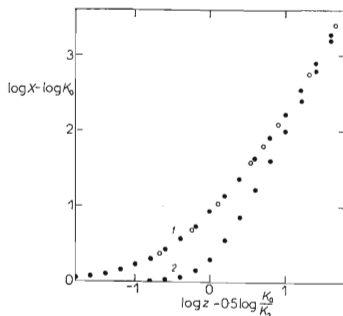


ABB. 5

Berechnung der Stabilitätskonstanten der Zinkmischkomplexe auf Grund der Angaben aus Abb. 4 nach Dyrssen¹²

Kurve 1 theoretische Kurve mit dem Parameter $p = 6,5$ (●), die sich mit der Experimentalabhängigkeit $\log X = f(\log z)$ (○) deckt; Kurve 2 theoretische Kurve mit dem Parameter $p = 0$ (●).

= -20,1, $\log \beta_3 = -23,83$, $\log \beta_4 = -38,76$. Nach dieser Vereinfachung kann die Gleichung (4) in die Form

$$X = D[\text{B}]^{-2} [\text{J}]^{-2} = z^2 K_2 + z K_1 + K_0 \quad (6)$$

gebracht werden, wo $z = [\text{NCS}]/[\text{J}]$ und $K_n = \beta_n \cdot (K_D)_n$ entsprechend dem Komplex $\text{Zn}(\text{NCS})_n \text{J}_{2-n} \text{B}_2$. In dieser Form kann die Beziehung (6) graphisch mit dem Satz normalisierter Kurven der Abhängigkeit $\log(v^2 p + v p + 1)$ vom $\log v$ (Methode zweier Parameter¹²) verglichen werden. Die experimentelle Abhängigkeit des $\log D$ vom $\log([\text{NCS}]/[\text{J}])$ ist gemeinsam mit den Grenzwerten für die Zinkextraktion in Gegenwart von Thiocyanat und Pyridin, bzw. von Jodid und Pyridin in Abb. 4 angeführt. Die Werte $\log D$ aus Abb. 4 wurden auf die Werte $\log X$ umgerechnet und die neue Funktion $\log X = f(\log z)$ wurde mit dem Satz der obenangeführten normalisierten Kurven verglichen (Abb. 5). Bei Koindizierung der Experimentalkurve mit der theoretischen kann auf der Ordinatenachse der Wert $\log K_0$, auf der Abszisse der Wert $0,5 \log(K_0/K_2)$ abgelesen werden. Den K_1 -Wert berechnet man mit Hilfe des Parameters p , bei dem die Experimentalkurve sich mit der theoretischen deckt: $p = K_1/(K_2 K_0)^{1/2}$. Es wurden folgende Konstantenwerte gefunden: $\log K_2 \cdot (\text{Zn}(\text{NCS})_2 \text{B}_2) = 6,95$, $\log K_1(\text{Zn}(\text{NCS})\text{JB}_2) = 7,05$, $\log K_0(\text{ZnJ}_2 \text{B}_2) = 5,45$.

LITERATUR

1. Brown D. H.: J. Chem. Soc., (A), 1966, 892
2. Dick J., Maurer A.: Acad. Rep. Populare Romine, Baza Cercetari Stiint Timisoara Studii Cercetari Stiinte Chim. 10, (1), 61 (1963); Chem. Abstr. 61, 5182 F (1964).
3. Burger K., Liptay G., Korecz L., Király I., Papp-Molár E. im Buche: *Proceedings of the 3rd Symposium on Coordination Chemistry* (M. T. Beck, Red.), 1. Teil, S. 165. Akadémiai Kiadó, Budapest 1970.
4. Moeller T., Zogg R. E.: Anal. Chem. 22, 393 (1950).
5. Frank C. W., Rogers L. B.: Inorg. Chem. 5, 615 (1966).
6. Gutmann V. im Buch: *Chimija Koordinacionnych Sojedinenij v Nevodnyh Rastvorach* (russisch, Übersetzung aus dem Englischen, Red. K. B. Jacimitskij), S. 30. Mir, Moskau 1971.
7. Diamond R. M., Tuck D. G. im Buch: *Ekstrakcija Neorganičeskich Sojedinenij* (russisch, Übersetzung aus dem Englischen. Red. Ju. A. Zolotov), S. 44. Gos-Atom-Izdat., Moskau 1962.
8. Aggett J., Billingham M. W.: J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 513 (1969).
9. Albert A. im Buch: *Konstanty Ionizacii. Fizičeskije Metody v Chimii Geterocikličeskich Sojedinenij* (Red. A. R. Katritzky). S. 30. Chimija, Moskau 1966.
10. Desai A. G., Kabadi M. B.: Rec. Trav. Chim. 84, 1066 (1965).
11. Sekine T.: Acta Chem. Scand. 19, 1526 (1965).
12. Dyrssen D. im Buch: *Proceedings of the Symposium on Coordination Chemistry* (M. T. Beck, Red.) S. 231. Akadémiai Kiadó, Budapest 1965.

Übersetzt von K. Grundfest.