

## SYNERGISCHE ZINKEKTRAKTION MIT 1-PHENYL-3-METHYL-4-ACYL-5-PYRAZOLONEN

O. NAVRÁTIL

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

Eingegangen am 27. September 1973

Es wurde der Einfluß des Isochinolins, Chinolins, Tri-*n*-butylphosphats (TBP), Triäthylhexylphosphats (TEHP), *n*-Octanols, Anilins und Pyridins als S-Zugaben zur Verteilung des Zinks zwischen 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolonlösungen in Benzol untersucht, wo 4-Acyl *n*-Butyryl (HA) und *n*-Hexanoyl (HB), und 0,1M HClO<sub>4</sub>- und NaClO<sub>4</sub>-Lösungen bei 20°C bezeichnen. Aus den experimentell ermittelten Extraktionskurven wurden die entsprechenden Additionskonstanten der Komplexe ZnA<sub>2</sub>.S, bzw. ZnB<sub>2</sub>.S sowie auch der Komplexe ZnA<sub>2</sub>.2S für TEHP-, Anilin- und *n*-Octanolzugaben berechnet. In allen Fällen handelt es sich um synergistische Extraktionen.

Die Zinkextraktion mit Hilfe von 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolonlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln in Gegenwart geeigneter elektroneutraler S-Reagentien verläuft mittels eines synergistischen Mechanismus. Dies wird dadurch bewirkt, daß die zu extrahierenden Komplexe koordinationsmäßig nicht gesättigt sind oder daß sie koordinierte Wassermoleküle enthalten, die von S-Molekülen verdrängt werden können. So wurde die Zinkextraktion quantitativ mit Hilfe von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon in Gegenwart von Tri-*n*-butylphosphat und Tri-*n*-octyl-phosphinoxid in organische Lösungsmittel<sup>1-3</sup> und weiter nur qualitativ mit Hilfe einer 1-Phenyl-3-methyl-4-butyryl-5-pyrazolonlösung in Benzol bei Gegenwart verschiedener Basen<sup>4</sup> untersucht.

Diese Arbeit ist als Ergänzung unserer früheren Untersuchung<sup>4</sup> zu werten und hinsichtlich der quantitativen Seite untersucht sie den Einfluß des Isochinolins, Chinolins, TBP, TEHP, *n*-Octanols, Anilins und Pyridins als S-Zugaben für die Zinkextraktion aus einem Perchloratmedium bei der Ionenstärke 0,1 und 20°C mit Hilfe von HA- und HB-Lösungen in Benzol.

### EXPERIMENTELLER TEIL

#### Chemikalien und Apparatur

Herstellung und Reinigung der verwendeten 4-Acylpyrazolone wurde früher beschrieben<sup>5</sup>. Ihre Lösungen in Benzol beliefen sich in allen Fällen auf  $2 \cdot 10^{-2}$ M. Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate, Chinolin und Isochinolin wurden vor Verwendung destilliert.

Der pH-Wert der wäßrigen Phase wurde mit Hilfe von  $\text{HClO}_4$ -,  $\text{NaClO}_4$ - und  $\text{NaOH}$ -Lösungen so eingestellt, daß er für HA den Wert von 4,00, für HB den von 4,60 annahm, wobei die Ionenstärke in allen Fällen gleich 0,1 war. Insofern es nicht gelang, den pH-Wert präzise einzustellen, wurde er aus mehreren Experimentalpunkten interpoliert. Die radioaktive  $^{65}\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ -Arbeitslösung wurde aus einer  $^{65}\text{ZnCl}_2$ -Vorratslösung durch Verdampfen und Lösen in Perchlorsäure hergestellt. Ihre Aktivität bewegte sich in Werten von 2—10  $\mu\text{Ci/ml}$  und die Zinkkonzentration belief sich auf  $5 \cdot 10^{-6}\text{M}$ . Die Gamma-Strahlung wurde mittels des Apparates NAQ 232 (Tesla, Liberec) gemeinsam mit dem Rechner VA-M-15D (Vakutronik, Dresden) gemessen. Zur pH-Messung der wäßrigen Phase mit einer Glaselektrode diente der Apparat OP-205 (Ungarn).

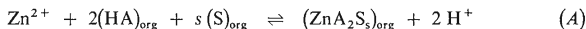
### Arbeitsgang

Gleiche Volumina der wäßrigen und organischen Phase (5 evtl. 10 ml) wurden während 12 Stunden gemischt. Auf Grund der vorhergegangenen Versuche war diese Zeitdauer zur Erreichung des Extraktionsgleichgewichts vollkommen ausreichend. Nach Trennung beider Phasen wurde der aliquote Teil (2 ml) entnommen und in 5 ml-Glasampullen im brunnenartigen  $\text{Na(I)TI}$ -Kristall gemessen. Die Pyridingleichgewichtskonzentration in der organischen Phase wurde auf die Weise hergestellt, daß die wäßrige Phase nach vorausgegangener Einstellung des Extraktionsgleichgewichts in Abwesenheit von Zink unter Verwendung von Methylorange azidimetrisch titriert und die so festgestellte Pyridingleichgewichtskonzentration in der wäßrigen Phase von der Gesamtkonzentration subtrahiert wurde.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit des  $\log D$  für den Komplex des Zinks mit HA in Gegenwart von Isochinolin, Chinolin, TEHP, TBP, n-Octanol und Anilin, weiter für die Komplexe des Zinks mit HB bei Gegenwart des Pyridins von  $\log [S]_{\text{org}}$  bei konstantem pH-Wert der wäßrigen Phase veranschaulicht. Da die Löslichkeit von S mit Ausnahme des Pyridins in der wäßrigen Phase gegenüber der organischen Phase (Benzol) vernachlässigbar ist, kann ihre analytische Konzentration in der organischen Phase als Gleichgewichtskonzentration angesehen werden. Beim Pyridin wurde seine Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase experimentell ermittelt.

Wird das Entstehen des zu extrahierenden Komplexes durch die Gleichung



ausgedrückt, wo der Index „org“ die Gegenwart der gegebenen Komponente in der organischen Phase bedeutet, kann dieses Zweiphasengleichgewicht mittels der Beziehung

$$K_{\text{ex}} \kappa_s = [\text{ZnA}_2\text{S}_s]_{\text{org}} [\text{H}^+]^2 / [\text{Zn}^{2+}] [\text{HA}]_{\text{org}}^2 [\text{S}]_{\text{org}}^s \quad (1)$$

beschrieben werden, wo  $K_{\text{ex}}$  die Extraktionskonstante und  $\kappa_s = [\text{ZnA}_2\text{S}_s]_{\text{org}} : [\text{ZnA}_2]_{\text{org}} [\text{S}]_{\text{org}}^s$  die Additionskonstante bezeichnen.

Unter der Voraussetzung, daß  $[ZnA_2] \ll [Zn^{2+}]$ , gilt bei den verwendeten Versuchsbedingungen und  $s = 0, 1$  und  $2$

$$K_{ex} = D_{Zn}([H^+]^2/[HA]_{org}^2)(1 + \kappa_1[S]_{org} + \kappa_2[S]_{org}^2)^{-1}, \quad (2)$$

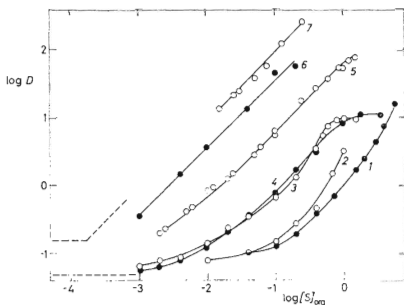


ABB. 1

Einfluß der Gleichgewichtskonzentration der S-Zugabe in der organischen Phase auf die Zinkverteilung

Organische Phase: 0,02M HA-Lösung 1–6 oder HB 7 in Benzol und wäßrige Phase 0,1M- $NaClO_4$ - und  $HClO_4$ -Lösung mit dem pH-Wert 4,00 1–6 und dem pH-Wert 4,60 7.  $S = 1$  n-Octanol, 2 Anilin, 3 TEHP, 4 TBP, 5 Chinolin, 6 Isochinolin, 7 Pyridin.

TABELLE I

Werte der Additionskonstanten  $\kappa_s$

$c_{HA} = c_{HB} = 2 \cdot 10^{-2} M$ ,  $t = 0,1$ ,  $t = 20^\circ C$ , pH 4,00.

Reagens	Addierte Verbindung	$\log \kappa_1$	$\log \kappa_2$
HA	Isochinolin	$3,87 \pm 0,10^a$	—
	Chinolin	$3,12 \pm 0,10$	—
	TBP	$2,21 \pm 0,10$	—
	TEHP	$2,20 \pm 0,15$	$2,68 \pm 0,20$
	Anilin	$1,50 \pm 0,15$	$1,76 \pm 0,20$
	n-Octanol	$1,27 \pm 0,15$	$0,98 \pm 0,20$
HB	Pyridin <sup>b</sup>	$3,76 \pm 0,10$	—

<sup>a</sup> Verlässlichkeitsintervall für  $\alpha = 0,95$  und  $n \geq 6$ , <sup>b</sup> pH = 4,60.

wo  $D_{Zn}$  das Verteilungsverhältnis des Zinks bedeutet. Die  $\kappa_s$ -Werte können mit Vorteil aus den Werten der Extraktionskurven graphisch bestimmt werden, beispielsweise durch Vergleichen mit dem Satz normalisierter Kurven<sup>6,7</sup>. Für Komplexe des Zinks mit HB gelten die gleichen Beziehungen. Die unter den angeführten Voraussetzungen berechneten Werte der Additionskonstanten  $\kappa_s$  sind in Tabelle I angeführt. Wie sich daraus ergibt, steigt die Stabilität des Addukts des elektroneutralen Teilchens S zum Komplex  $ZnA_2$  in der Reihenfolge n-Octanol < Anilin < TEHP  $\approx$  TBP < < Chinolin < Isochinolin. Dies entspricht der Reihenfolge der steigenden Basizität der angeführten Verbindungen. Der Wert der Additionskonstanten des Komplexes  $ZnA_2 \cdot TBP$  ist praktisch mit dem in Arbeit<sup>1</sup> für den Komplex  $ZnR_2 \cdot TBP$  gemessenen Wert identisch, wo HR 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon bezeichnet. Die Addition zweier S-Teilchen zum Komplex  $ZnA_2$  ist nur in den ersten drei Gliedern der oben angeführten Reihenfolge nachweisbar. Die Stabilität der Pyridinaddition zum Komplex  $ZnB_2$  ist stellenmäßig mit der Stabilität der Isochinolinaddition zum Komplex  $ZnA_2$  vergleichbar. In allen untersuchten Fällen ist durch entsprechende Wahl der Zugabe und ihrer analytischen Konzentration erreichbar, daß das ursprüngliche Zinkverteilungsverhältnis um zwei bis drei Größenordnungen erhöht werden kann.

#### LITERATUR

1. Zolotov Ju. A. Gavrilova L. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3613 (1969).
2. Zolotov Ju. A., Gavrilova L. G.: Ž. Anal. Chim. 25, 813 (1970).
3. Zolotov Ju. A., Petruchin O. M.: Gavrilova L. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1679 (1970).
4. Navrátil O., Smola J.: diese Zeitschrift 36, 3549 (1971).
5. Jensen B. S.: Acta Chem. Scand. 13, 1668 (1959).
6. Dyrssen D., Sillén L. G.: Acta Chem. Scand. 7, 663 (1953).
7. Sillén L. G.: Acta Chem. Scand. 10, 186 (1956).

Übersetzt von K. Grundfest.