

## BIS(2,4-PENTANDIONATO)(PIPERIDIN)ZINKKOMPLEX IM ALKALISCHEN MEDIUM\*

M. STUDNIČKOVÁ<sup>a</sup>, J. SMOLA<sup>b</sup> und L. POLOLÁŇÍK<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut für physikalische Chemie,

<sup>b</sup> Institut für anorganische Chemie, Purkyně-Universität, 611 37 Brno und

<sup>c</sup> Forschungsinstitut für Makromolekularchemie, 656 49 Brno

Eingegangen am 9. April 1975

Es wurden die Werte der Stabilitätskonstanten vom Addukt des Bis(2,4-pentandionato)zinkkomplexes ( $ZnA_2$ ) mit Piperidin (B) mittels graphischer Analyse der Abhängigkeit des Zinkverteilungsverhältnisses von der Gleichgewichtskonzentration der Base in Benzol  $[B]_{org}$  ( $K_1^{org} = [ZnA_2B]_{org}/[ZnA_2]_{org}[B]_{org}$ ),  $\log K_1^{org} = 3.80$  bei  $20^\circ C$  im System Benzol-0,1M-NaClO<sub>4</sub> in Wasser gefunden. Die  $ZnA_2B$ -Bildung erhöht die Extrahierbarkeit des Zinks beim pH-Wert 11,5 um ungefähr drei Größenordnungen. Mittels der graphischen Methode von Dyrssen wurde die Stabilitätskonstante des Anions, des Tris(2,4-pentandionato)zincats,  $ZnA_3^-$  ( $k_3 = [ZnA_3^-]/[ZnA_2][A^-]$ ,  $\log k_3 = 1,50$  bei  $20^\circ C$ ) ermittelt.

Bei den bisherigen Untersuchungen von Addukten der Zinksalze mit Piperidin wird entweder ein nichtwäßriges Medium<sup>1</sup> zum Ausschalten der Gegenwart der protonischen Form dieser Base (ihre Dissoziationskonstante nach<sup>2</sup> 11, 22 bei  $25^\circ C$ ) oder eine zweimolare wäßrige Chlorwasserstoffsäurelösung zur Hydrolysenverhinderung des gelösten Adduktes<sup>3</sup> verwendet. In der vorliegenden Arbeit wird die Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Adduktes des Bis(2,4-pentandionato)zinkkomplexes mit Piperidin mittels der Methode der synergetischen Extraktion im Bereich  $pH \approx 9$  bis 11,5 beschrieben, wo sich die Konzentration der protonisierten Form und damit auch die Piperidinkonzentration im Benzol ändert. Die Synergie und Adduktbildung bei den Extraktionen wurden bisher hauptsächlich im sauren Bereich, also beim Anstieg der Extraktionskurve, beispielsweise für den Bis(4-benzoyl-1-phenyl-3-methylpyrazolonato)zinkkomplex (siehe<sup>4</sup>) oder im pH-Bereich, wo das Verteilungsverhältnis gleich ist der Verteilungskonstanten des Chelats (z. B.<sup>5,6</sup>) untersucht. In unseren früheren Arbeiten<sup>5,6</sup> über die Addukte des Bis(2,4-pentandionato)zinkkomplexes mit stickstoffhaltigen Heterocyklen und mit Anilin konnte die Protonisierung durch die Wahl der Versuchsbedingungen verhindert werden.

\* V. Mitteilung in der Reihe Untersuchung der Stabilität ternärer Zinkkomplexe mit Hilfe der Extraktionsmethode; IV. Mitteilung: diese Zeitschrift 41, 548 (1976).

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Chemikalien und Arbeitsgang

2,4-Pentandion (Lachema, Brno) wurde vor Verwendung redestilliert. Bei den übrigen Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate (Lachema, Brno).

Die organischen und wäßrigen Phasen wurden mittels des in Arbeit<sup>5</sup> angeführten Verfahrens hergestellt und verarbeitet. Piperidin wurde zusammen mit 2,4-Pentandion in Benzol gelöst. Die wäßrige Phase enthielt  $5 \cdot 10^{-5} \text{M} \cdot 6^5 \text{ZnSO}_4$  mit einer Aktivität von ungefähr  $15 \cdot 10^3$  Impulsen. Die Gesamtkonzentration des Elektrolyten betrug  $0,1\text{M} \cdot (\text{NaOH} + \text{NaClO}_4)$ . Die Verteilungskonstante des Piperidins wurde durch Titration der wäßrigen und organischen Phase unter Verwendung von Phenolphthalein bestimmt, wobei die wäßrige Phase bei dieser Bestimmung  $0,1\text{M} \cdot \text{NaClO}_4$  enthielt. Das Verteilungsverhältnis des Zinks wurde radiometrisch, also als Aktivitätsverhältnis der organischen und wäßrigen Phase gemessen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses ( $D$ ) des Zinkkomplexes vom pH-Wert in den synergetischen Extraktionssystemen auch bei der Extraktion des 2,4-Pentandions ( $D_0$ ) als solchen ist in Abb. 1a veranschaulicht. Im untersuchten pH-Bereich ändert sich die Piperidinkonzentration in der Benzolphase  $[\text{B}]_{\text{org}}$  nach der Beziehung

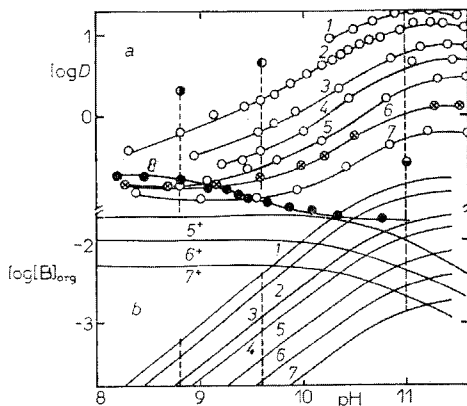
$$[\text{B}]_{\text{org}} = c_{\text{B}} \cdot D_{\text{B}} / (D_{\text{B}} + 1) \approx c_{\text{B}} D_{\text{B}} = c_{\text{B}} K_{\text{D}}(\text{B}) K_{\text{a}} / [\text{H}^+], \quad (1)$$

wo  $c_{\text{B}}$  die gesamte Piperidinkonzentration im System und  $D_{\text{B}}$  sein Verteilungsverhältnis bezeichnen. Sein Wert ist durch die Beziehung  $D_{\text{B}} = K_{\text{D}}(\text{B}) / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{a}})$  gegeben, wo  $K_{\text{D}}(\text{B})$  die Verteilungskonstanten des Piperidins und  $K_{\text{a}}$  die Dissozia-

ABB. 1

Abhängigkeit des Zinkverteilungsverhältnisses  $D$  vom pH-Wert und von der Piperidinkonzentration (a) und der Piperidingleichgewichtskonzentration  $[\text{B}]_{\text{org}}$  in Benzol und  $\text{BH}^+$  in Wasser vom pH-Wert und der Gesamtkonzentration  $c_{\text{B}}$  des Piperidins im System (b)

a: System  $0,1\text{M}$  Acetylaceton +  $c_{\text{B}}\text{-M}$  Piperidin in Benzol-wäßrige Lösung von  $0,1\text{M} \cdot (\text{NaClO}_4 + \text{NaOH})$ .  $c_{\text{B}}$  (mol/l: 1 0,2, 2 0,125, 3 0,06, 4 0,04, 5 0,02, 6 0,01, 7 0,005, 8 0.  
b: Bedingungen der Kurven 1 bis 7 die gleichen wie in Abb. 1a, gewählt  $K_{\text{D}}(\text{B}) = 0,95$  (siehe<sup>7</sup>). Kurve  $5^+$  bis  $7^+$  für die  $\text{BH}^+$ -Konzentration,  $c_{\text{B}}$  das gleiche wie bei den Kurven 5 bis 7.



tionskonstante seiner protonisierten Form bedeuten, so daß beim  $\text{pH} < \text{p}K_a = 11,22$   $D_B \ll 1$  ist und die Gleichung (1) gilt. Der Wert der Piperidinverteilungskonstanten ist nach<sup>7</sup>  $K_D(B) = 0,95$  bei  $[B] = 3 \cdot 10^{-3}$  mol/l; auf Grund unserer Bestimmung ist  $K_D(B) = 0,81$  bei  $[B]_{\text{org}} = 0,4$  mol/l. Die auf Grund der Beziehung (1) berechnete Abhängigkeit vom pH ist in Abb. 1b veranschaulicht. Die Konzentration der protonisierten Form in der wäßrigen Phase sinkt mit wachsendem pH-Wert auf Grund der Beziehung (2) (Abb. 1b, Kurve 5<sup>+</sup> bis 7<sup>+</sup>):

$$[\text{BH}^+] \approx c_B / (1 + K_a / [\text{H}^+]). \quad (2)$$

Aus der Form der Abhängigkeit  $\log D$  vom pH-Wert, die der Abhängigkeit des  $\log [B]$  vom pH-Wert ähnlich ist, kann geschlossen werden, daß die Erhöhung des Verteilungsverhältnisses in den synergetischen Systemen durch die Bildung des Adduktes des  $\text{ZnA}_2\text{B}$  und nicht durch die Extraktion des Ionenassoziats ( $\text{ZnA}_3^-$ ,  $\text{BH}^+$ ) verursacht wird. Diese Schlußfolgerung kann auch durch Untersuchung des Existenzbereichs des  $\text{ZnA}_3^-$ -Chelats nachgeprüft werden. Aus der Abhängigkeit des  $\log D_0$  von  $\log [A^-]$  (Abb. 2, Kurve 1) kann die Stabilitätskonstante  $k_3 = [\text{ZnA}_3^-] / [\text{ZnA}_2][A^-]$  ermittelt werden. Ihr Wert ( $\log k_3 = 1,50$  bei ca 20°C in 0,1M- $\text{NaClO}_4$ ) wurde von uns mittels der Dyrssenschen Methode<sup>8</sup> unter der Voraussetzung bestimmt, daß sich die Komplexe  $\text{ZnA}_2$  und  $\text{ZnA}_3^-$  in der wäßrigen Phase und  $\text{ZnA}_2$  in der benzolischen Phase befinden, so daß die Beziehung

$$D_0 = K_D(0) / (1 + k_3[A^-]) = K_D(0) \alpha_2 \quad (3)$$

gilt, wo  $K_D(0)$  die Verteilungskonstante des  $\text{ZnA}_2$ -Chelats bezeichnet ( $\log K_D(0) = 0,65$  im System Benzol-0,1M wäßrige  $\text{NaClO}_4$ -Lösung) und  $\alpha_2$  die Vertretung

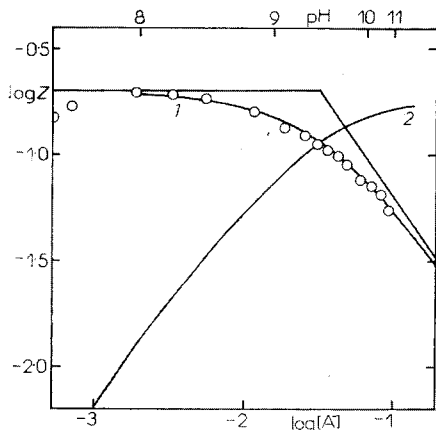


ABB. 2

Vertretung des  $\text{ZnA}_2$ -Chelats und  $\text{ZnA}_3^-$ -Chelats bei den Änderungen des pH-Wertes und des  $[A^-]$

0,1M Acetylaceton in Benzol-wäßrige Lösung des 0,1M- $(\text{NaClO}_4 + \text{NaOH})$ . Kurve 1 für  $\text{ZnA}_2$ ,  $Z = D_0$ , 2 für  $\text{ZnA}_3^-$ ,  $Z = K_D(0) \alpha_3$ ,  $\alpha_3$  auf Grund der Beziehung (4).

des  $ZnA_2$ -Chelats ist. Die Vertretung  $\alpha_3$  des  $ZnA_3^-$ -Chelats in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration  $[A^-]$  in der wäßrigen Phase ist in Abb. 2, Kurve 2 gegeben, und zwar nach Beziehung

$$\alpha_3 = [ZnA_3^-]/([ZnA_2] + [ZnA_3^-]) = k_3[A^-]/(1 + k_3[A^-]), \quad (4)$$

$$\text{wo } [A^-] = c_{HA} (K_{HA}/[H^+]) [K_D(HA) + 1 + (K_{HA}/[H^+])]^{-1},$$

$c_{HA}$  die gesamte HA-Konzentration im System (HA = 2,4-Pentandion),  $pK_{HA} = 8,82$  (siehe<sup>9</sup>) die Dissoziationskonstante und  $K_D$  (HA) die Verteilungskonstante,  $\log K_D = 0,77$  im System Benzol-Wasser<sup>10</sup> bezeichnet.

Wird vorausgesetzt, daß in der wäßrigen Phase die Chelate  $ZnA_2$  und  $ZnA_3^-$  sowohl im Ausgangssystem (Kurve 8 in Abb. 1a, als auch in den synergetischen Systemen (Kurven 1 bis 7 in Abb. 1a zugegen sind, dann ist der Anteil  $Y = D/D_0$  von  $[B]_{org}$  nach Beziehung

$$Y = D/D_0 = 1 + K_1^{org} [B]_{org} \quad (5)$$

abhängig, wo  $K_1^{org} = [ZnA_2B]_{org}/[ZnA_2]_{org} [B]_{org}$ . Die Abhängigkeit von  $\log [B]_{org}$  ist in Abb. 3 veranschaulicht. Die Punkte in dieser Kurve wurden aus Abb. 1a und 1b bei konstanten pH-Werten gewonnen, wobei die lotrechten Schnitte gestrichelt bezeichnet wurden. Mittels graphischer Analyse nach Dyrssen<sup>8</sup> wurde der Wert  $\log K_1^{org} = 3,80$  gefunden (in Benzol, bei der Temperatur von ca 20°C).

Das analytisch interessante Ergebnis dieser Arbeit beruht auf der Erhöhung der Extrahierbarkeit des Zinks im alkalischen Bereich beim  $pH \approx 11,5$  um fast drei Größenordnungen.

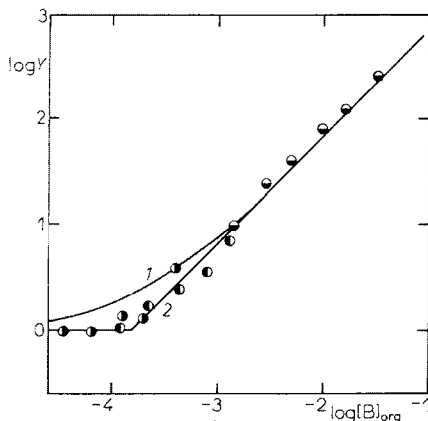


ABB. 3

Abhängigkeit der Größe  $Y = D/D_0$  von der Piperidinkonzentration in Benzol ( $[B]_{org}$  bei konstantem pH-Wert)

Werte, abgelesen aus Abb. 1a und 1b, 0,1M Acetylaceton, pH-Werte: ● 11, ○ 9,6, und 1(b), 0,1M Acetylaceton, pH-Werte: ● 11, ○ 9,6, ● 8,8. Kurve 1 Etalone nach Dyrssen, 2 Asymptoten.

## LITERATUR

1. Charitonova R. I., Pivovarova M. G., Kirienko T. I.: Zh. Obshch. Khim. 43, 2043 (1973).
2. Albert A. im Buch: *Fizicheskie Metody v Khimii Heterociklicheskikh Soedinenii*, (A. R. Katrizky, Red.) S. 73, Izd. Khimiya, Moskau—Leningrad 1966.
3. Barvinok M. S., Panin A. V., Obozova L. A.: Zh. Neorg. Khim. 18, 2442 (1973).
4. Zolotov Ju. A., Gavrilova L. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3613 (1969).
5. Valentová M.: diese Zeitschrift 35, 3538 (1970).
6. Studničková-Valentová M., Branc M.: diese Zeitschrift 40, 2025 (1975).
7. *International Critical Tables of Numerical Data; Physics, Chemistry and Technology*, Band III, 1. Ausg. S. 418. McGraw-Hill, New York, London 1928.
8. Dyrssen D. im Buch: *Proceedings of the Symposium on Coordination Chemistry* (M. T. Beck, Red.), S. 231. Akadémiai Kiadó, Budapest 1965.
9. Sillén L. G., Martell A. E.: *Stability Constants of Metal Ion Complexes*. Sect. II, 2. Ausg., The Chemical Society, London 1964.
10. Rudenko N.P., Starý J.: Tr. Kom. Anal. Khim. IX (XII), 28. Akad. Nauk UdSSR, Moskau 1958.

Übersetzt von K. Grundfest.