

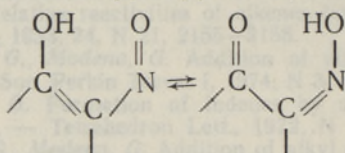
УДК 547.565 : 542.951.8 + 541.49 : 546.73

Илле ИОХАННЕС, Л. МЕЛЬДЕР

СИНТЕЗ НИТРОЗОРЕЗОРЦИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСО- ОБРАЗОВАНИЕ С КОБАЛЬТОМ

(Представил О. Киррет)

В аналитической химии для обнаружения и количественного определения кобальта широко применяются (напр., [1]) реагенты, содержащие в молекуле фрагмент с нитрозо- и фенольной гидроксильной группами, находящимися относительно друг друга в *орто*-положении:



В ассортимент органических реактивов на кобальт для весового и фотометрического определения включен 1-нитрозо-2-нафтол, для фотометрического определения — 2-нитрозо-1-нафтол и 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (т.н. нитрозо-R-соль) [2]. В гидрометаллургии 1-нитрозо-2-нафтол рекомендуют применять как осадитель для отделения небольших количеств кобальта от никеля [3], а нитрозо-R-соль — для экстракции кобальта из остаточных растворов, образующихся при производстве цинка, кадмия или никеля [4].

Цель настоящей работы — исследование возможностей синтеза и использования в качестве комплексообразователей для кобальта двух нитрозосоединений резорцинового ряда. Как известно, алкилпроизводные резорцина образуются при термической переработке прибалтийских горючих сланцев и в больших количествах выделяются из смольных вод сланцеперерабатывающих предприятий в виде т.н. сланцевых водорастворимых фенолов. Эти соединения состоят, в основном, из 5-алкил- (~40%), 2,5-диалкил- (~25%) и 4,5-диалкилрезорцинов (~20%). Основными компонентами являются 5-метил-, 5-этил-, 2,5-диметил- и 4,5-диметилрезорцины [5-7].

Экспериментальная часть

Синтез нитрозопроизводных 5-метилрезорцина (MRes) и 2,5-диметилрезорцина (DMRes). Нитрозирование ароматических окисоединений классическим способом осуществляется путем добавления эквимольного количества амилнитрита к охлажденному щелочному раствору нитрозируемого соединения в абсолютном этиловом спирте [8]. Синтезы 1-нитрозо-2-нафтола [9] и нитрозофенола [8] можно провести более простым способом — путем подкисления серной кислотой водного раствора, содержащего эквимольные количества 2-нафтола или фенола, NaOH и NaNO₂. 2-Нитрозо-1-нафтол синтезируют прибавлением водного раствора NaNO₂ к спиртовому раствору 1-нафтола, содержащему ZnCl₂, с последующей обработкой выпавшей цинковой соли кислотой [9].

Согласно [10], 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцин (DMRes-NO) получают классическим способом. Данные о синтезе и свойствах 4-нитрозо-5-метилрезорцина (MRes-NO) в литературе отсутствуют.

По нашим опытам, проведенным всеми тремя известными способами, из DMRes образуется идентичный продукт нитрозирования, содержащий 8,35—8,40% азота (теор. 8,38%). Цвет кислотной формы — оранжевый, щелочной соли — темно-бурый, что также согласуется с данными [10]. Из MRes моонитрозосоединение можно получить только классическим способом. В водной среде практически полностью происходит динитрозирование. Синтезированная нами и высушенная при 40°C (при более высоких температурах сушки продукт темнеет) кислотная форма MRes-NO была желтого цвета и содержала 8,12% азота (теор. для MRes-NO · H₂O — 8,19%). Цвет щелочной соли — кирпично-красный.

Определение констант кислотной диссоциации. Реакционноспособной формой оксинитрозосоединений по отношению к катионам является анион, образующийся при кислотной диссоциации оксигруппы, находящейся в *орто*-положении относительно нитрозогруппы. Область величин pH существования анионной формы определяется константой кислотной диссоциации K_a .

В литературе имеются данные о pK_a для нитрозофенола (6,85), 1-нитрозо-2-нафтола (7,63), 2-нитрозо-1-нафтола (7,28) и нитрозо-R-соли (7,00) [11, 12]. Соответствующие величины для нитрозорезорцинов отсутствуют. Известно лишь, что при pH среды ниже 2,5 окраска 4-нитрозорезорцина светло-зеленая, а при pH ~5,6 — оранжевая [13].

Для определения pK_a нитрозоалкилрезорцинов применяли потенциометрический метод [14]. В опытах использовали синтезированные нами нитрозосоединения, очищенные двукратной кристаллизацией в этаноле. Концентрация нитрозорезорцинов из-за низкой растворимости их кислотных форм не превышала $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Для измерений использовали прибор pH-262 со стеклянным электродом. pK_a при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ составляла для MRes-NO $3,31 \pm 0,02$ и для DMRes-NO $3,46 \pm 0,03$. Так как эти величины на 3,5—4 единицы ниже известных для нитрозофенола и нитрозо-нафтолов, провели параллельные измерения спектрофотометрическим методом. При этом оказалось, что регулирование величины pH предложенными в [14] буферными растворами неприемлемо вследствие изменения окраски аниона в результате действия органических кислот. Необходимые для измерений величины pH среды получали путем смешивания разных объемов растворов нитрозосоединения ($3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), содержащих по $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ NaOH или HCl. В измерениях использовали спектрофотометр SPEKOL с кюветами 1,00 см, измерения оптической плотности провели при 440 и 450 нм, соответственно, в случае MRes-NO и DMRes-NO. Полученные величины pK_a (для MRes-NO $3,33 \pm 0,03$, для DMRes-NO $3,42 \pm 0,06$) подтверждают результаты потенциометрического определения.

Таким образом, кислотная диссоциация нитрозорезорцинов действительно начинается в значительно более кислых растворах, чем в случае известных ранее оксинитрозосоединений. Благодаря этому пределы pH комплексообразования с ионами металлов также расширяются в сторону более кислых растворов, где можно ожидать более высокой селективности.

Определение состава комплексов нитрозоалкилрезорцинов с ионами кобальта. Как известно [15], свободные ионы кобальта из-за высокого нормального окислительного потенциала ($E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,84 \text{ В}$) существуют в водном растворе только в форме Co(II). В комплексных же соединениях E^0 значительно понижается, благодаря чему происходит полное окисление Co(II) до Co(III) кислородом воздуха.

По данным [13], нитрозо-R-соль, нитрозофенол, -крезол и -резорцин образуют с ионами кобальта растворимые комплексы, в которых Co(III) связан с тремя молекулами реагента, а 1-нитрозо-2-нафтол осаждает соединение с формулой $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По данным же [16], в присутствии аммиака и цитрат-ионов образуется $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$. Согласно [17], в нейтральных и слабощелочных растворах образуется 1-нитрозо-2-нафтолат двухвалентного кобальта CoR_2 , который в слабокислой среде переходит в $\text{CoR}_3 \cdot \text{HR}$. В водно-диоксановых растворах, наоборот, нитрозо-нафтолат двухвалентного кобальта образуется в кислой среде, а в щелочном растворе происходит присоединение третьей молекулы реагента [13].

Состав комплексов кобальта с MRes-NO и DMRes-NO мы определяли, смешивая разные объемы эквимольных растворов центрального иона и лиганда [18]. В опытах к 15,0 см³ ацетатного (pH 5,3 и 7,6) и аммиачного (pH 8,9) буферных растворов прибавляли в сумме 10,0 см³ растворов кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ч. д. а.) и нитрозосоединения, взятых в разных соотношениях. Концентрация обоих растворов была $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. В случае избытка окрашенного аниона нитрозосоединения долю комплекса в суммарной оптической плотности, измеренной при 415 нм, рассчитывали, полагая, что в этих условиях кобальт практически полностью связывается в комплекс. Результаты измерений показали, что в слабокислой среде (pH 5,3) максимальная оптическая плотность, обусловленная комплексом, в случае обоих нитрозосоединений наблюдается при соотношении реагента и кобальта, равном 3:1, т.е. происходит окисление комплекса Co(II) до Co(III) (CoA_3). Напротив, в нейтральной и щелочной средах (pH 7,6 и 8,9) максимальной оптической плотности комплекса соответствует соотношение реагента и кобальта 2:1 (CoA_2).

С точки зрения селективного связывания кобальта интерес представляет среда, в которой гидролиз посторонних катионов подавляется. Поэтому все дальнейшие исследования относятся к комплексу состава CoA_3 .

Определение констант устойчивости комплексов. Учитывая полное окисление Co(II) до Co(III) при комплексообразовании, общую константу устойчивости комплекса CoA_3 (β_3) можно выразить как

$$\beta_3 = \frac{[\text{CoA}_3]}{[\text{Co}^{2+}][\text{A}^-]^3} \quad (1)$$

В настоящей работе константу β_3 определяли при pH 5—6, т.е. в условиях практически полной диссоциации оксинитрозосоединения (АН). Равновесную концентрацию комплекса CoA_3 измеряли спектрофотометрически.

Так как полосы поглощения CoA_3 и A^- перекрывают друг друга, для определения молярных коэффициентов поглощения этих форм (ϵ_{CoA_3} и ϵ_{A^-}) проводили специальные опыты. Измеряли оптические плотности растворов в диапазоне спектра 450—550 нм при исходных концентрациях кобальта $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и комплексообразователя $[\text{АН}]_0 = (1-4) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а также в диапазоне спектра 550—600 нм при $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и $[\text{АН}]_0 = (2,5-5,0) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Все измерения проводили через сутки после приготовления растворов.

Измеряемая на любой длине волны λ оптическая плотность D_λ состоит из вкладов, обусловленных A^- и CoA_3 :

$$D_\lambda = \epsilon_{\text{A}^-, \lambda} [\text{A}^-] l + \epsilon_{\text{CoA}_3, \lambda} [\text{CoA}_3] l, \quad (2)$$

где ϵ — молярный коэффициент поглощения на длине волны λ , l — длина оптического пути (толщина кюветы).

В условиях переизбытка комплексообразователя АН и его практически полной диссоциации $[\text{CoA}_3]$ в равновесном растворе приближается к $[\text{Co}^{2+}]_0$, а концентрация ионизированной формы комплексообразователя $[\text{A}^-]$ равна

$$[\text{A}^-] = [\text{АН}]_0 - 3[\text{Co}^{2+}]_0. \quad (3)$$

Тогда уравнение (2) может быть записано в виде

$$\frac{D_\lambda}{[\text{Co}^{2+}]_0 l} = \varepsilon_{\text{CoA}_3, \lambda} + \varepsilon_{\text{A}^-, \lambda} \frac{[\text{АН}]_0 - 3[\text{Co}^{2+}]_0}{[\text{Co}^{2+}]_0}, \quad (4)$$

откуда легко определить $\varepsilon_{\text{CoA}_3, \lambda}$ и $\varepsilon_{\text{A}^-, \lambda}$ как коэффициенты линейной функции, описывающей зависимость $\frac{D_\lambda}{[\text{Co}^{2+}]_0 l}$ от $\frac{[\text{АН}]_0 - 3[\text{Co}^{2+}]_0}{[\text{Co}^{2+}]_0}$.

Судя по результатам измерений (таблица), величины $\varepsilon_{\text{CoA}_3}$ у комплексов нитрозоалкилрезорцинов того же порядка, что и ε комплекса нитрозо-R-соли (согласно [13], ε этого комплекса в интервале спектра 490—610 нм снижается от 17 130 до 857 $\text{дм}^3/\text{см} \cdot \text{моль}$).

Молярные коэффициенты поглощения нитрозоалкилрезорцинов (ε_{A^-}) и их комплексов с кобальтом ($\varepsilon_{\text{CoA}_3}$), $\text{дм}^3/\text{см} \cdot \text{моль}$

λ , нм	MRes-NO		DMRes-NO	
	$\varepsilon_{\text{A}^-} \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon_{\text{CoA}_3} \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon_{\text{A}^-} \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon_{\text{CoA}_3} \cdot 10^{-3}$
450	1,75	22,6	2,07	19,8
475	1,30	13,5	1,53	14,5
500	0,56	8,20	1,13	10,8
525	0,22	4,65	0,70	7,5
550	0,08	2,68	0,27	5,9
600	0,02	0,56	0,03	2,56

Константы устойчивости комплексов кобальта с MRes-NO и DMRes-NO определяли в растворах с pH 5,8 (ацетатный буферный раствор, ионная сила 0,005) при концентрациях нитрозосоединения $3 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 и кобальта $1 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 . В этом случае в равновесном растворе $[\text{A}^-] = 3[\text{Co}^{2+}]$, и выражение (1) упрощается:

$$\beta_3 = \frac{[\text{CoA}_3]}{27[\text{Co}^{2+}]^4} = \frac{[\text{CoA}_3]}{27([\text{Co}^{2+}]_0 - [\text{CoA}_3])^4}. \quad (5)$$

Так как в изучаемых условиях реакции $[\text{A}^-] = [\text{АН}]_0 - 3[\text{CoA}_3]$, из уравнения (2) легко получить выражение для $[\text{CoA}_3]$:

$$[\text{CoA}_3] = \frac{D_\lambda / l - \varepsilon_{\text{A}^-, \lambda} [\text{АН}]_0}{\varepsilon_{\text{CoA}_3, \lambda} - 3\varepsilon_{\text{A}^-, \lambda}}. \quad (6)$$

Измерения на пяти образцах показали, что для MRes-NO D_{500} составляет $0,690 \pm 0,009$, $[\text{CoA}_3] = (0,799 \pm 0,015) \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 и $\beta_3 = (18,1 \pm \pm 7,1) \cdot 10^{12}$ $\text{дм}^9/\text{моль}^3$, а для DMRes-NO D_{500} равняется $0,867 \pm 0,010$, $[\text{CoA}_3] = (0,712 \pm 0,014) \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 и $\beta_3 = (3,83 \pm 0,95) \cdot 10^{12}$ $\text{дм}^9/\text{моль}^3$. Из этих данных следует, что при $[\text{Co}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 и в условиях стехиометрического соотношения компонентов только 70—80% кобальта связано в комплекс с нитрозоалкилрезорцинами.

Для 95%-ного связывания кобальта с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 исходная концентрация MRes-NO должна быть порядка (3,8—3,9) ·

$\cdot 10^{-4}$ моль/дм³, концентрация DMRes-NO — $(4,5-4,6) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а для 99%-ного связывания, соответственно, $(4,7-5) \cdot 10^{-4}$ и $(5,9-6) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Выводы

1. Синтезированы новые реагенты для кобальта — 4-нитрозо-5-метилрезорцин и 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцин.

2. Показано, что синтезированные нитрозоалкилрезорцины в слабокислой среде образуют с кобальтом комплексное соединение состава CoA_3 , в нейтральной и щелочной средах — CoA_2 .

3. Определены константы кислотной диссоциации нитрозоалкилрезорцинов в воде, молярные коэффициенты поглощения их анионных форм и комплексов с кобальтом CoA_3 в области спектра 450—600 нм, а также константы устойчивости полной диссоциации комплекса CoA_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Стары И. Экстракция хелатов. М., 1966.
2. Мельчакова Н. В., Пешкова В. И. Ассортимент реактивов на кобальт. М., 1970.
3. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Кобальт и никель. М., 1975.
4. Ягодин Г. А., Кузьмин В. И., Федотов О. Н. и др. Способ извлечения кобальта из водных растворов. — Открытия, изобретения, 1982, № 32, авт. свид. СССР № 954471.
5. Поконова Ю. В., Проскуряков В. А., Левандовский В. И. Химия и технология сланцевых фенолов. Изд. ЛГУ, 1979.
6. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Бродский Е. С. Новые данные о составе сланцевых фенолов. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, сер. А, 1973, № 332, 199—208.
7. Тийкма Л. В., Мельдер Л. И. Распределение алкилрезорцинов при экстракции их смешанным экстрагентом. — Ж. прикл. хим., 1985, 58, № 7, 1564—1568.
8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., 1969.
9. Кульберг Л. И. Синтез органических реагентов. М.—Л., 1947.
10. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 8. Berlin—Heidelberg, 1970, 2142.
11. Толмачев В. Н. К вопросу о взаимосвязи между спектрами поглощения комплексных соединений и их прочностью. — Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1957, 95. Тр. хим. фак. НИИ химии Харьковск. ун-та, 18, 153—166.
12. Краткая химическая энциклопедия, 3. М., 1964, 523.
13. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. М., 1965.
14. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964.
15. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1971.
16. Комарь Н. П., Толмачев В. Н., Сизоненко Н. Т. Исследование окрашенных комплексов кобальта, имеющих аналитическое значение. VII. Комплексное соединение с 1-нитрозо-2-нафтолом в цитратно-аммиачном растворе. — Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1954, 54. Тр. хим. фак. НИИ химии Харьковск. ун-та, 12, 156—161.
17. Kolthoff, I. M., Jacobsen, E. J. The composition and formation of cobalt complexes with 1-nitroso-2-naphthol. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, N 14, 3677—3681.
18. Комарь Н. П. Спектрофотометрия многокомпонентных смесей. II. Определение состава окрашенных соединений. — Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1951, 37. Тр. хим. фак. НИИ химии Харьковск. ун-та, 8, 37—41.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
3/XII 1987

NITROSORESORTSIINIDE SÜNTEES JA KOMPLEKSIMOODUSTAMINE KOOBALTIGA

On käsitletud 4-nitroso-5-metüülresortsiini ja 4-nitroso-2,5-dimetüülresortsiini sünteesi Eesti põlevkivi töötlemisel tekkivatest alküülresortsiinidest. On määratud saadud produktide happelise dissotsiatsiooni konstandid ja anioonse vormi molaarsed neeldumistegurid spektri piirkonnas 450—600 nm ning näidatud, et nitrosoresortsiinid moodustavad koobaltiga neutraalses ja ammoniakaalses keskkonnas kompleksühendi CoA_2 , nõrgalt happelises keskkonnas aga ühendi CoA_3 . On määratud komplekside püsivuskonstandid täielikult dissotsiatsioonil ja molaarsed neeldumistegurid spektri piirkonnas 450—600 nm.

Ille JOHANNES, L. MÖLDER

NITROSORESORCINOLS AND THEIR COBALT COMPLEXES

Synthesis of 4-nitroso-5-methylresorcinol and 4-nitroso-2,5-dimethylresorcinol from alkylresorcinols produced by oil shale thermal treatment is described. The constants of acid dissociation, coefficients of molar absorption of light by 450—600 nm and stability constants of the prepared nitrosoresorcinols and their cobalt complexes have been determined.