

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Václav Stužka; Zdeněk Stránský

Použití některých benzo(a)fenoxazinových barviv jako titanometrických indikátorů

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 9 (1968), No. 1, 325--329

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119892>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1968

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

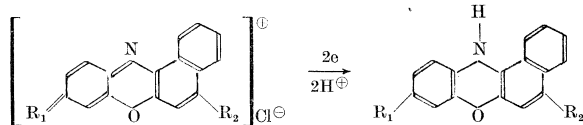
*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: prof. RNDr. Eduard Růžička, kandidát věd*

**POUŽITÍ NĚKTERÝCH BENZO(A)FENOXAZINOVÝCH
BARVIV JAKO TITANOMETRICKÝCH INDIKÁTORŮ**

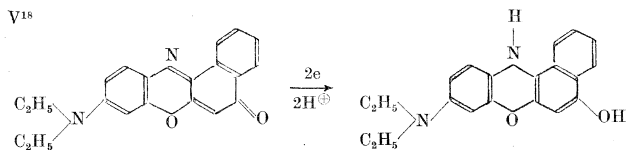
VÁCLAV STUŽKA A ZDENĚK STRÁNSKÝ

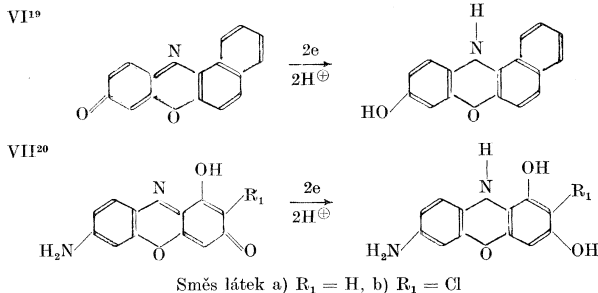
(Došlo 9. září 1967)

Snadné redukce intenzivně zbarvených fenoxazinových barviv bylo mnohokrát využito k důkazu redukujících iontů [1—4], i jako volumetrických oxidačně redukčních indikátorů [5—9]. Nejčastěji však bylo použito fenoxazinových barviv jako oxidačně redukčních indikátorů v titanometrii [8, 9]. Rozsáhlý potenciometrický a polarografický výzkum fenoxazinových barviv byl proveden řadou autorů [11—14]. V naší práci jsme obrátili pozornost na možnost praktického využití, zejména dosud málo použitých benzo(a)fenoxazinových barviv. Pro tento účel byla vybrána barviva, jejichž redukcí můžeme znázorniti následujícími schématy.



- | | | |
|---------------------|--|---|
| I ¹⁵ | R ₁ = —N ⁺ (CH ₃) ₂ | R ₂ = —NHC ₆ H ₄ (p—COOC ₂ H ₅) |
| II ^{15,16} | R ₁ = —N ⁺ (CH ₃) ₂ | R ₂ = —NHC ₆ H ₅ |
| III ¹⁷ | R ₁ = —N ⁺ (CH ₃) ₂ | R ₂ = —H |
| IV | R ₁ = —N ⁺ (C ₂ H ₅) ₂ | R ₂ = —NH ₂ |





Barviva byla vybrána tak, aby v para-polohách k heterocyklickému dusíku, která mají zásadní význam na barevnost fenzoxazinových barviv byly různé substituenty a tím bylo dosaženo použití indikátorů různě zbarvených [21]. Současně jsme se snažili vybranou skupinou indikátorů pokrýt co největší oblast oxidačně redukčního potenciálu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Odměrný roztok 0,05N TiCl₃ byl připraven zředěním 60 ml asi 15% roztoku chloridu titanitého (p. a. preparát „Lachema“), 70 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a doplněním roztoku převařenou redestilovanou vodou na objem 1 000 ml. Faktorisace roztoku byla provedena potenciometricky na gravimetricky faktorisovaný roztok chloridu železitého. Odměrný roztok byl uchovávan v automatické byretě (odečítání na 0,02 ml) v atmosféře vodíku.

Jako indikátorů bylo použito 0,1 % roztoků barviv v koncentrované kyselině chlorovodíkové. Barviva byla připravena podle citované literatury, síran Nílské modře byl výrobek n. p. Lachema. Jejich čistota byla kontrolována elementární analýsou a chromatograficky na papíře a na sypané vrstvě kyslíčnicku hlinitého.

Potenciometrické i visuální titrace byly prováděny v atmosféře kyslíčnicku uhličitého, vyráběného rozkladem uhličitánu vápenatého kyselinou chlorovodíkovou v Kippově přístroji, na přístroji Ionoskop Laboratorní potřeby typ 56. Jako indikační elektrody bylo použito lesklé platinové elektrody, jako srovnávací elektrody bylo použito nasycené kalomelové elektrody.

Pracovní postup. K 10 ml stanovovaného roztoku bylo přidáno 10 ml 4N HCl. Roztok zahřátý na 50–70 °C byl probublán kyslíčnickem uhličitým a za mírného probublávání kyslíčnickem uhličitým byla provedena visuální titrace. Potenciometrická titrace byla provedena obdobně. Absolutní chyba je uváděna jako rozdíl středních hodnot potenciometrických a visuálních titrací.

Výsledky visuálních stanovení některých anorganických a organických látek shrnuje tab. I.

Tabulka I
Výsledky titanometrického stanovení některých látek

Indik.	Počet Rapek indik.	Barevný přechod	Titr. látka	Titr. činidla	Absol. chyba ml	Relat. chyba %
VI	7+	růž. fial.—zel.	0,05N—K ₂ C ₂ O ₇	0,05N—TiCl ₃	+0,03	+0,31
VII	7+	růž. fial.—zel.	0,05N—K ₂ C ₂ O ₇	0,05N—TiCl ₃	+0,025	+0,25
I	3	mod. zel.—bezob.	0,05N—FeCl ₃	0,05N—TiCl ₃	+0,03	+0,36
II	3	mod. zel.—bezob.	0,05N—FeCl ₃	0,05N—TiCl ₃	+0,02	+0,24
III	3	mod. fial.—žluté	0,05N—FeCl ₃	0,05N—TiCl ₃	+0,01	+0,08
V	3—4	zelené—bezob.	0,05N—FeCl ₃	0,05N—TiCl ₃	0,00	0,00
VI	5	růžové—bezob.	0,05N—FeCl ₃	0,05N—TiCl ₃	0,00— +0,01	0,00— +0,08
VII	5—6	růžové—bezob.	0,05N—FeCl ₃	0,05N—TiCl ₃	+0,01— +0,02	0,08— +0,24
V	5	zel. mod.—bezob.	0,05N—CuSO ₄	0,05N—TiCl ₃	—0,01	0,16
III	5—6	žlut. zel.—bezob.	0,05N—CuSO ₄	0,05N—TiCl ₃	0,00	0,00
V	4	šp. zel.—šp. žlut.	benzochinon	0,05N—TiCl ₃	—0,02	—0,17
VI	5	růž. červ.—žluté	benzochinon	0,05N—TiCl ₃	—0,01	—0,09
I	3	šp. zel. mod.—žluté	benzochinon	0,05N—TiCl ₃	—0,04	—0,34
II	3	šp. zel. mod.—žluté	benzochinon	0,05N—TiCl ₃	—0,02	—0,17
III	3	šp. zel. mod.—žluté	benzochinon	0,05N—TiCl ₃	—0,03	—0,26
V	4	zelené—bezob.	0,14M p-methoxyazo- benzen	0,05N—TiCl ₃	—0,02	—0,27

+ Indikátor byl přidán těsně před koncem titrace.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Zvolená skupina indikátorů byly použita pro visuální titanometrické stanovení látek s různým oxidačně redukčním potenciálem.

Stanovení dvojjchromanu na indikátory I, II, III, IV a V nelze provádět pro podobné zbarvení oxidované formy indikátoru s redukovanou formou oxidačního činidla. Indikátor VI a VII je vhodný pro toto stanovení. Přechod je velmi ostrý, ale indikátor se musí přidávat před koncem titrace. Je-li indikátor přidán na počátku titrace, je sám silným oxidačním činidlem oxidován nebo rozrušován a přechod není viditelný.

Všechny použité indikátory jsou vhodné pro stanovení železitých iontů. U všech indikátorů dochází v ekvivalentním bodě jednou kapičkou (0,01 až 0,02 ml) k intenzivní změně zbarvení. Nejvhodnější pro toto stanovení se však jeví indikátor V a VI.

Ke stanovení měďnatých iontů nelze použít všechny indikátory. Ze souboru zkoumaných indikátorů se dá vhodně použít indikátor IV a V, u nichž půlvlnový potenciál při pH 7 má nejnegativnější hodnotu [14].

Z organických látek byla zkoumána možnost titanometrického stanovení benzochinonu, o-nitrofenolu a p-methoxyazobenzenu.

Stanovení benzochinonu na zkoumané indikátory probíhá dobře, avšak toto stanovení je choulostivé pro snadné tékání benzochinonu z roztoku. Stanovení se musí provádět za studena, doba probublávání i doba titrace u všech stanovení musí být stejně dlouhá. Malé záporné relativní chyby jsou asi způsobeny tím, že doba potenciometrické titrace byla delší, než visuální a je zde větší možnost tékání benzochinonu z roztoku.

Stanovení o-nitrofenolu se nedařilo. Chlorid titanitý není dostatečně silným redukovadlem pro toto stanovení přímou metodou v daném prostředí.

V kyselém roztoku za přítomnosti ethanolu bylo provedeno stanovení p-methoxyazobenzenu na indikátor V. K 5 ml 0,1/4 M roztoku látky v ethanolu bylo přidáno ještě 2 ml ethanolu a 10 ml 4N HCl. Barevný přechod ze zeleného zbarvení do bezbarvého je velmi ostrý. Bylo vypočteno, že hodnota ekvivalentního bodu je rovna třetině molekulové váhy p-methoxyazobenzenu. Dochází pravděpodobně k benzidinovému nebo semidinovému přesmykování.

Dá se říci, že pro visuální titanometrické stanovení látek s redoxním potenciálem $+0,15$ V se hodí ze zkoumané kolekce indikátorů indikátor IV a V. Všechny zkoumané indikátory lze použít pro stanovení látek s redoxním potenciálem $+0,45$ V a kladnějším. Ze zkoumaných indikátorů pro své dobré vlastnosti, jako je stálost v roztoku, rychlost redukce a barevný kontrast, lze doporučit indikátor V a VI.

Ze studovaných látek jeví se vhodnost jejich použití jako titanometrické indikátory v tomto pořadí: fenoxazony > aminofenoxazony > fenoxazimy > > aminofenoxazimy. Orientačními reakcemi bylo zjištěno, že redukce fenoxazinových barviv má časový průběh. Nejrychleji jsou chloridem titanitým redukovány fenoxazony a aminofenoxazony. Při visuální titraci samotných barviv se nejrychleji redukoval 9H-benzo(a)fenoxazon-(9) (VI) a 9-diethylaminobenzo(a)fenoxazon-(5) (V). O něco pomaleji se redukovala Meldolova modř (III), ale nejpomaleji se redukoval indikátor I a II. Rychlost redukce Meldolovy modře a dosud běžné v titanometrii používaného indikátoru methylenové modře byla stejná.

Zdá se, že rychlost redukce zkoumaných barviv je závislá na stavu látky, nacházející se v roztoku. Již Cohen a Preissler [12] pozorovali, že Nilská modř ve vodném roztoku se nachází v dimerní či polymerní formě. Existence dimeru či polymeru byla pozorována při zhotovení absorpčního spektra 5-anilino-derivátu Meldolovy modře a Meldolovy modře v koncentrované kyselině sírové. Zdá se, že největší tendenci ke tvorbě dimeru mají fenoxazinová barviva v kyselém prostředí a z nich zvláště fenoxazimy a aminofenoxazimy.

Redukované formy fenoxazinových barviv se velmi rychle oxidují vzdušným kyslíkem na původní barviva.

LITERATURA

- [1] Ružička, E.: Chem. listy **48**, 45 (1954).
- [2] Ružička, E.: Collect. Czechoslov. Chem. Communic. **23**, 139 (1958).
- [3] Ružička, E.: Collect. Czechoslov. Chem. Communic. **24**, 2062 (1959).
- [4] Ružička, E.: Z. anal. Chem. **168**, 414 (1959).
- [5] Soichiro Mushi, Toyokichi Kitagawa: Nippon Kagaku Zasshi **76**, 1289 (1955).
- [6] Ružička, E.: Chem. listy **51**, 1814 (1957).
- [7] Ružička, E.: Collect. Czechoslov. Chem. Communic. **29**, 2244 (1964).
- [8] Holness, H., Cornish, G.: Analyst **67**, 221 (1942).
- [9] Ružička, E.: Z. anal. Chem. **228**, 423 (1967).
- [10] Ružička, E.: Microchem. Acta **1967**, 277.
- [11] Letort, M.: C. R. Acad. Sci., Paris **194**, 711 (1932).
- [12] Cohen, B., Preissler, P. W.: Public Health Reports, suppl. No 92, Washington 1931.
- [13] Eggers, H., Dieckmann, H.: Biochem. Z. **310**, 233 (1942).
- [14] Stránský, Z.: Kandidátská disertační práce, Přírodovědecká fakulta UJEP Brno, 1966.
- [15] Stůžka, V., Stránský, Z.: Acta Universitatis Palackianae Olomucensis Facultas Rerum Naturalium Tom **21**, 251 (1966).
- [16] Hirsch, R., Kalckhoff, F.: Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2992 (1890).
- [17] Meldola, R.: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 2065 (1879).
- [18] Thorpe, J. F.: J. chem. Soc. **91**, 324 (1907).
- [19] Fischer, O., Hepp, E.: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1807 (1903).
- [20] Stůžka, V., Bůžková, M.: Mh. Chem. **98**, 1754 (1967).
- [21] Stůžka, V.: Kandidátská disertační práce, Přírodovědecká fakulta UJEP Brno, 1966.

Zusammenfassung

ÜBER DIE AUSNUTZUNG VON EINIGEN BENZO(A)PHENOXAZINFARBSTOFFEN ALS TITANOMETRISCHEN INDIKATOREN

Václav Stůžka und Zdeněk Stránský

In der Arbeit wurde die Möglichkeit der Ausnutzung einiger Benzo(a)phenoxazin-farbstoffe als titanometrischer Indikatoren geprüft. Diese Farbstoffe wurden so gewählt, damit die Ausnutzung von verschiedengefärbten Indikatoren ausgenutzt würde und gleichzeitig auch der grösste Bereich von Oxidations-Redoxpotenzials umfasst werden könnte. Man hat gezeigt, dass alle geforschten Farbstoffe für Bestimmung von Substanzen mit einem Oxidations-Redoxpotenzial von +0,45 V und auch mit einem positiver benutzt werden können. Für Bestimmung von Substanzen mit einem Oxidations-Redoxpotenzial von +0,15 V ist noch der Nilbau sowie 9-diethylamino-9H-benzo(a)phenoxazon-5 geeignet. Von der benutzten Reihe von Indikatoren erschien als bester titanometrischer Indikator das 9-diethylamino-9H-benzo(a)phenoxazon-5 sowie 9H-benzo(a)phenoxazon-(9). Diese Indikatoren erwiesen auch die geringste Tendenz zur Bildung von Dimeren bzw. Polymeren.