

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

Eduard Ružička

Použití thiazinů jako bromátometrických indikátorů

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
6 (1965), No. 1, 241--(246)

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119825>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1965

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 Ružička, kandidát věd.*

POUŽITÍ THIAZINŮ JAKO BROMÁTOMETRICKÝCH INDIKÁTORŮ

EDUARD RUŽIČKA

(Postoupeno dne 31. května 1964)

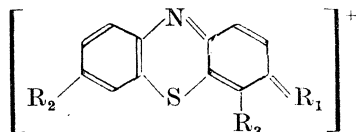
Věnováno památce na prof. RNDr. Mečislava Kuraše

Fenthiaziny I.—VII. reagují s ionty BrO_3^- v prostředí kyseliny chlorovodíkové za vzniku žlutého nebo žlutozeleného zbarvení. Této barevné změny lze využít k identifikaci ekvivalentního bodu při bromátometrických titracích. Podle reakce (1) lze přímo stanovit ionty AsO_3^{3-} , Sb^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Tl^{3+} , Tl^+ , NH_2 , NH_3^+ a kyselinu l-askorbovou; nepřímo za použití přebytku arsenitanu též ionty $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, BrO_3^- a NO_3^- . Podle reakce (2) ve vodném a vodně alkoholickém prostředí lze stanovit fenol, m-kresol, resorcin, thymol, p-nitrofenol, p-aminoacetofenon, anilin a kyselinu salicylovou.

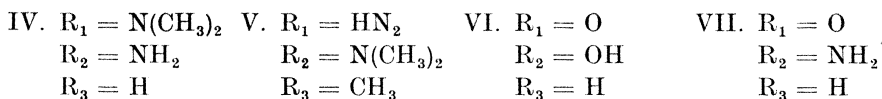
Bromičnanu draselného použil poprvé jako odměrné činidlo Györy [1]; je používán k stanovení četných organických i anorganických sloučenin za použití různých indikátorů [1], [2], [4]—[18].

K důkazu iontů BrO_3^- v prostředí kyseliny sírové byly již v dřívějších pracích navrženy thionol [19] a thionolin [20]. Citlivost této reakce je mezi pD 5—5,4 a dává předpoklady pro využití těchto sloučenin k indikaci ekvivalentního bodu při titraci těmito ionty.

Jako bromátometrické indikátory jsou v této práci zkoumány thionin (2,7-diaminofenthiazonium chlorid) (I.), methylenová modř (2,7-tetramethyldiaminofenthiazonium chlorid) (II.), methylenová zeleň (1-nitro-2,7-tetramethyldiaminofenthiazonium bromid) (III.), azur A (2,7-N, N-dimethyldiaminofenthiazonium chlorid) (IV.), toluidinová modř (2-amino-7-dimethylamino-1-methylfenthiazonium chlorid) (V.), thionolin [7-aminofenthiazon-(2)] (VI.) a thionol [7-hydroxyfenthiazon-(2)] (VII.).



- | | | |
|-------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| I. $\text{R}_1 = \text{NH}_2$ | II. $\text{R}_1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ | III. $\text{R}_1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ |
| $\text{R}_2 = \text{HN}_2$ | $\text{R}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ | $\text{R}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ |
| $\text{R}_3 = \text{H}$ | $\text{R}_3 = \text{H}$ | $\text{R}_3 = \text{NO}_2$ |



Tyto indikátory, které přebytkem iontu BrO_3^- v prostředí kyseliny chlorovodíkové mění svoje původní zbarvení v žluté nebo zelenožluté je možno použít k indikaci ekvivalentního bodu k stanovení četných iontů i organických sloučenin. Citlivost této reakce v prostředí kyseliny chlorovodíkové se pohybuje v rozmezí pD = 3,7—4,4.

Experimentální část

Použité roztoky

Roztoky indikátoru thioninu (I.) (preparát Lachema), methylenové modři (II.) (preparát Merck), methylenové zeleni (III.) (preparát Lachema), azur A (IV.) (preparát Geige), toluidinové modři (V.) (preparát Lachema), thionolin [21] (VI.) a thionolu [22] (VII.) (čistota kontrolována bodem tání a analysou síry a dusíku) byly připravovány koncentrací 0,001 M odvážením 1 tisíciný mólu látky rozpuštěním v tisíci ml destilované vody u látek I.—V. u thionolu a thionolinu v tisíci ml 96% ethanolu.

Základní roztoky 0,1 N— $KBrO_3$, Na_3AsO_3 , $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ a $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$ byly připraveny rozpuštěním 0,1 gramekvivalentu v tisíci ml destilované vody; roztoky $SnCl_2$, $TiCl_3$ a $SbCl_3$ rozpuštěním v 4 N—HCl a jejich titr byl stanoven bichromátometricky. 1 ml 0,1 N roztoku obsahoval 5,060 mg Sn^{2+} , 4,314 mg Ti^{3+} , a 6,058 mg Sb^{3+} . Roztoky 0,1 N H_2O_2 , $K_2S_2O_8$, $NaNO_2$ byly stanoveny jodometricky, $CH_3COO \cdot Tl$ bromátometricky a 1 ml roztoku obsahoval 1,682 mg H_2O_2 , 13,527 mg $K_2S_2O_8$, 3,460 mg $NaNO_2$, 10,222 mg Tl^+ .

0,1 N roztoky fenolů a aminů používaných v této práci byly kontrolovány bromátometricky. Všechny použité chemikálie byly čistoty p. a.

Barevné změny indikátorů a citlivost reakcí

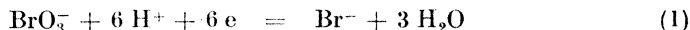
Citlivost reakcí byla prováděna ve zkumavce tak, že k 1 ml roztoku bromičnanu draselného, který byl postupně zředován, bylo přidáno 1—1,5 ml 2 N—HCl a po kapkách činidlo I.—VII. Po protřepání byly pozorovány barevné změny, které jakožto i citlivosti reakcí jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Činidlo	2N—HCl v ml	Zbarvení po reakci	pD pro BrO_3^-
Thionin (I.)	1	zelenožluté	4,4
methylenová modř (II.)	1	žlutohnědé	4,0
methylenová zeleň (III.)	1,5	žlutohnědé	3,7
azur A (IV.)	1	žluté	4,4
toluidinová modř (V.)	1,5	hnědožluté	4,2
thionolin (VI.)	1	zelenožluté	4,0
thionol (VII.)	1	žluté	4,0

Bromátometrické stanovení v prostředí 2N—HCl

a) Stanovení probíhající podle rovnice



za použití indikátorů I.—VII. bylo prováděno tak, že k 10 ml roztoku zkoumaných látek se přidá stejný objem 4 N—HCl a 5 kapek indikátoru. Jednotlivá stanovení byla prováděna podle literárních údajů AsO_3^{3-} [1], Sb^{3+} [1], [23], Fe^{2+} za použití katalysátoru Cu^{2+} [24], Sn^{2+} a Ti^{3+} byly stanoveny v atmosféře CO_2 [25], $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3$ [26], Ti^+ [27] a kyselinu 1-askorbovou [28]. Výsledky jednotlivých stanovení jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II
Přímé stanovení titrací KBrO_3 podle rovnice (1)

Indikátor	Barva v době ekvivalence	Relativní chyba v %							
		AsO_3^{3-}	Sb^{3+}	Fe^{2+}	Sn^{2+}	Ti^{3+}	Ti^+	$\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3$	kys. 1-askorbová
Thionin (I.)	žlutozelená	0,58	0,16	0,42	0,58	0,18	0,44	0,24	0,62
methylenová modř (II.)	zelenožlutá	0,43	-0,11	0,67	-0,36	0,38	0,09	-0,18	0,50
methylenová zeleň (III.)	žlutozelená	0,43	0,72	0,82	0,42	0,24	-0,27	0,31	0,92
azur A (IV.)	žlutozelená	0,64	0,84	0,35	0,74	0,62	-0,32	-0,48	-0,44
toluidinová modř (V.)	nažloutlá	0,21	0,53	0,12	0,48	0,38	-0,49	-0,72	0,86
thionolin (VI.)	zelenožlutá	0,38	0,09	0,42	0,16	0,44	-0,86	-0,31	-0,62
thionol (VII.)	žlutá	-0,46	0,78	-0,25	0,36	0,24	-0,74	-0,48	-0,39

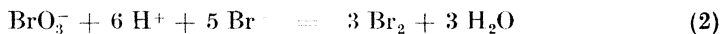
Nepřímé bromátometrické stanovení za použití arsenitanů

K odměřenému objemu zkoumaného roztoku bylo přidáno dvojnásobné množství 0,1 N— Na_3AsO_3 . Po protřepání byl roztok oksylen kyselinou chlorovodíkovou a přebytek 0,1 N Na_3AsO_3 byl stanoven bromátometricky na zkoumané indikátory I.—VII. Uvedeným způsobem byly stanoveny H_2O_2 [29], $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [30] a KBrO_3 [30]. Stanovení NaNO_2 bylo provedeno tak, že k zkoumanému roztoku byl přidán dvojnásobný objem 0,1 N— KBrO_3 a po oksylení 5 ml konc. kyseliny chlorovodíkové byl roztok ponechán 10 až 15 min. v klidu. Po promíchání roztoku byl přidán stejný objem 0,1 N arsenitanu sodného a přebytek arsenitanu byl titrován roztokem 0,1 N KBrO_3 na indikátory I.—VII. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III
Nepřímé stanovení za použití přebytků KBrO_3 a Na_3AsO_3

Indikátor	Relativní chyba v %			
	H_2O_2	NO_2^-	BrO_3^-	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
Thionin (I.)	-3,28	0,49	0,16	0,70
methylenová modř (II.)	-4,66	0,81	0,09	0,45
methylenová zeleň (III.)	2,47	1,22	0,42	-0,92
azur A (IV.)	-1,92	1,08	0,28	0,87
toluidinová modř (V.)	-4,85	1,02	0,49	-0,64
thionolin (VI.)	-2,18	0,58	0,20	0,70
thionol (VII.)	-3,52	0,74	-0,23	0,98

b) Stanovení probíhající podle rovnice



bylo aplikováno k přímému stanovení některých fenolů a aminů, které se ve vodném prostředí nebo ve vodně alkoholickém snadno bromují a tyto reakce probíhají kvantitativně. U reakcí, kde vznikají nerozpustné bromderiváty je žádoucí titrovat v zředěném ethanolu, aby indikace byla zřetelnější. Překročí-li koncentrace ethanolu 30 % je barevná změna indikátoru pozvolná a indikace ekvivalentního bodu nezřetelná.

Pracováno bylo tak, že k 10 ml 0,1 N zkoumaného roztoku organických látek bylo přidáno 5 ml 10% KBr, 5 ml konc. kyseliny chlorovodíkové, 5 kapek indikátoru a 5 ml 96% ethanolu. Uvedeným způsobem byly stanoveny fenol [31], m-kresol [32], resorcin [32], thymol [33], p-nitrofenol [34], anilin [35], p-aminoacetofenon a kyselina salicylová [36]. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

Přímé stanovení roztokem KBrO_3 za použití nadbytku KBr podle reakce (2)

Indikátor	Zbarvení v bodě ekvivalence	Relativní chyba v %							
		fenol	m-kre- sol	resorcin	thy- mol	p-nitro- fenol	p-amino aceto- fenon	anilin	kys. sali- cylová
Thionin (I.)	žlutá	4,92	0,74	0,65	1,20	1,03	0,64	0,52	1,11
methylenová modř (II.)	žlutozelená	0,61	1,02	0,65	0,72	1,34	0,91	0,40	-0,84
methylenová zeleň (III.)	žlutozelená	0,70	1,35	-0,39	0,49	1,42	0,78	0,65	0,79
azur A (IV.)	zelenožlutá	0,61	0,58	0,0	0,40	0,98	0,42	0,47	1,08
toluidinová modř (V.)	žlutozelená	1,50	1,24	-0,26	0,61	0,81	0,59	0,80	-0,51
thionolin (VI.)	žlutá	1,41	0,70	1,08	1,43	1,29	0,64	0,32	0,94
thionol (VII.)	žlutá	-0,32	0,61	-0,42	0,65	0,98	0,39	0,47	0,70

Zhodnocení

Fenthiaziny I.—VII. v prostředí kyseliny chlorovodíkové působením iontů BrO_3^- mění svoji barvu modrou, modrozelenou nebo červenou v žlutou nebo zelenožlutou. Citlivost této reakce na ionty BrO_3^- je $\text{pD} = 3,7-4,4$. Tyto barevné změny umožňují použití těchto sloučenin jako ireversibilních bromatometrických indikátorů ve vodném prostředí a v zředěném ethanolu. Koncentrace ethanolu nesmí však přesáhnout 30 %; vyšší koncentrace ethanolu činí barevný přechod nejasný. Přímou titrací podle reakce (1) lze velmi dobře stanovit ionty AsO_3^{3-} , Sb^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3^+$, Tl^+ a kyselinu l-askorbovou. Relativní chyba nedosahuje ± 1 %.

Reakce iontů BrO_3^- a ionty AsO_3^{3-} a jejich snadné indikace ekvivalentního bodu indikátory I.—VII. bylo využito k nepřímému stanovení H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KBrO_3 a NaNO_2 . Výsledky stanovení uvedené v tabulce III. ukazují, že tyto indikátory lze použít pro všechny uvedené sloučeniny vyjma pro stanovení H_2O_2 , kde jsou výsledky příliš vysoké.

Pro titraci podle reakčního schématu (2), kde vlastně dochází k bromaci organických látek v kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové a kde jak ukázali Schulek [37] a Laslowski [38] je účinnou látkou ClBr . Na indikátory I.—VII. lze stanovit fenol, m-kresol, resorcin, thymol, p-nitrofenol, p-amino-

acetofenon, anilin a kyselinu salicylovou. Relativní chyba stanovení nepřesahuje $\pm 1,5\%$ až u stanovení fenolů při použití indikátoru thioninu (I.), kde chyba činí až 5% .

Z dosažených výsledků vyplývá, že nejvhodnějším bromátometrickým indikátorem pro stanovení podle reakce (1) je thionin (I.), methylenová modř (II.), azur A (IV.) a thionolin (VI.); podle reakce (2) je nejvhodnější methylenová modř (II.) azur A (IV.) thionol (VII.) a thionolin (VI.).

LITERATURA

- [1] Gyáry, J.: Z. anal. Chem. 32, 415 (1893).
- [2] Szabellédy, L., Sik, K.: Z. anal. Chem. 97, 186 (1934).
- [3] Szabellédy, L., Madis, W.: Mikrochim. Acta 1, 226 (1937); 3, 1 (1938).
- [4] Belcher, R., Goulden, R.: Ind. Chemist. 25, 32, 81 (1950).
- [5] Uzel, R.: Collection 7, 185 (1935).
- [6] Schulek, E.: Z. anal. Chem. 102, 11 (1935).
- [7] Schulek, E., Rózsa, P.: Z. anal. Chem. 115, 185 (1939).
- [8] Smith, G. F., Bliss, H. H.: J. Am. Chem. Soc. 53, 2091 (1931).
- [9] Smith, G. F., May, R. L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 460 (1941).
- [10] Hahn, F. L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 571 (1942).
- [11] Belcher, R.: Anal. Chim. Acta 5, 30 (1951).
- [12] Szabellédy, L., Sik, K.: Z. anal. Chem. 108, 81 (1937).
- [13] Modiano, C. J., Parand, J. C.: Compt. rend. 241, 500 (1955).
- [14] Szabellédy, L., Madis, W.: Z. anal. Chem. 114, 197 (1938—1939).
- [15] Ralkinštein, P. T., Kocherigina, T. V.: Ž. anal. Chimii 2, 173 (1947).
- [16] Sodgia—Rowelli, T.: Boll. chim. farm. 74, 265 (1935).
- [17] Ružička, E.: Collection 29, 2244(1964).
- [18] Mitrancescu, M.: Studii si cercetari Stiinte Chimice 6, 53 (1959).
- [19] Ružička, E.: Collection 25, 1961 (1960).
- [20] Ružička, E.: Z. anal. Chem. 183, 351 (1961).
- [21] Berthsen, A.: Ann. Chem. 230, 192 (1886).
- [22] Berthsen, A.: Ann. Chem. 230, 202 (1886).
- [23] Nissensohn, H., Siedler, P.: Chem. Ztg. 77, 749 (1903).
- [24] Smith, G. F., Bliss, H. H.: J. Am. Chem. Soc. 53, 4291 (1931).
- [25] Fichter, F., Müller, E.: Chem. Ztg. 37, 309 (1913).
- [26] Kurtenacker, A., Wagner, J.: Z. anorg. Chem. 120, 2011 (1921).
- [27] Schulek, E., Pataki, L.: Mikrochim. Acta 1960, 713.
- [28] Schulek, E., Kovacs, J., Rózsa, P.: Z. anal. Chem. 121, 17 (1941).
- [29] Rupp, E., Siebler, G.: Pharm. Zentralhalle 66, 193 (1935).
- [30] Papp, E., Szekeres, L.: Magyar Kémikusok Lapja 17, 424 (1962).
- [31] Koppeschaar, W. F.: Z. anal. Chem. 15, 233 (1876).
- [32] Danchwortt, P. W., Siebler, G.: Arch. Pharm. 264, 439 (1927).
- [33] Hart, L.: L. Assoc. Offic. Agr. Chemists 12, 296 (1929).
- [34] Day, A. R., Raggert, W.: Ind. and Engin. Chem. 20, 545 (1928).
- [35] Reinhardt, H.: Chem. Ztg. 17, 413 (1893).
- [36] Koltzoff, I. M.: Pharm. Weekblatt 58, 699 (1921); 69, 1159 (1932).
- [37] Schulek, E., Burger, K.: Talanta 1, 219 (1958).
- [38] Laszlowszki, J.: Anales Universitatis Scientiarum Budapestiensis, Sectio Chimica 2, 519 (1960).

РЕЗЮМЕ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕНОТИАЗИНОВ В КАЧЕСТВЕ БРОМАТОМЕТРИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ

ЭДУАРД РУЖИЧКА

Фенотиазины I—VII взаимодействуют с ионами BrO_3^- в среде хлороводородной кислоты, в результате чего возникает желтая или желтозеленная окраска. Это окрашенное излучение можно использовать для индикации эквивалентной точки при броматометрических индикациях. По реакции (1) можно прямым путем определить ионы AsO_3^{3-} , Sb^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Tl^+ , $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3^+$ и аскорбиновую кислоту, косвенным путем при использовании избытка арсенита ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, BrO_3^- и NO_3^- . По реакции (2) в водной среде и разбавленном этаноле можно определить фенол, м-крезол, резорцин, тимол, р-нитрофенол, р-аминоацетофенол, анилин и салициловую кислоту.

ZUSAMMENFASSUNG

ANWENDUNG VON THIAZINEN ALS BROMATOMETRISCHE INDICATOREN

EDUARD RUŽIČKA

Fenthiazinen I.—VII. reagieren mit Ionten BrO_3^- im Medium der Chlorwasserstoffsäure; es ist möglich die dabei entstehende gelbe oder grüngelbe Farbänderung zur Indikation des Äkvivalenzpunktes in der Bromatometrie anzuwenden. Nach dem Reaktionsschema (1) kann man Ionten AsO_3^{3-} , Sb^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Tl^+ , $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3^+$ und die 1-Askorbinsäure direkt bestimmen; bei Anwendung von Überschuss von Na_3AsO_3 , können auch $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, BrO_3^- , NO_3^- bestimmt werden.

Nach dem Reaktionsschema (2) kann man in Wasser oder Äthanol-Wasser, Phenol, m-Kresol, Resorcin, Thymol, p-Nitrophenol, p-Aminoacetophenon, Anilin und Salicylsäure bestimmen.