

Oxim 2-(*p*-*N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3 ako acidobázický indikátor

E. KUCHAR, S. STANKOVIANSKY, D. ZACHAROVÁ

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Opisuje sa príprava oximu 2-(*p*-*N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3. Stanovila sa jeho disociačná konštanta pH-metrickou titráciou a študovali sa premeny jeho tautomérnych foriem vplyvom pH spektrofotometrickou metódou a polarografickou metódou. Okrem toho sa zisťovali možnosti jeho využitia ako acidobázického indikátora.

Sfarbenie roztokov indandiónu-1,3 a niektorých jeho derivátov v značnej miere závisí od pH prostredia [1, 2]. Rovnako azoderiváty indandiónu-1,3 sú intenzívne oranžovočerveno sfarbené [3—6]. Ich farebný prechod do žltého sfarbenia v kyslom prostredí je však nevýrazný a neostrý.

Z ostatných pripravených derivátov indandiónu-1,3 javili vlastnosti acidobázických indikátorov 2-fenylindandión-1,3 a 2-fenyl-5-azaindandióny [7].

Experimentálna časť

Príprava oximu 2-(p-N-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3

0,01 mólu 2-(*p*-*N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3, pripraveného podľa [8], rozpustí sa v 130 ml etylalkoholu. Do roztoku sa pridá 0,01 mólu chloridu hydroxylamónneho a zmes sa dve hodiny varí na vodnom kúpeli. Po vychladnutí sa z roztoku vylúči práškovitá látka, ktorá sa prekryštalizuje zo zmesi etylalkohol—acetón (1 : 1). Nakoniec sa zlúčenina izoluje z etylalkoholu. Vylúčené kryštáliky sú červenohnedo sfarbené, dobre sa rozpúšťajú v etylalkohole, veľmi málo vo vode, b. t. 214—215,5 °C (Kofler). Ak sa zlúčenina prekryštalizuje z kyseliny octovej, vylúčia sa jasnožlté ihličkovité kryštáliky o b. t. 211—213 °C.

Analýza

Pre $C_{19}H_{20}N_4O_2$ ($M = 336,22$)

vypočítané: 16,6 % N;
zistené: 16,3 % N (pre tmavý produkt),
16,4 % N (pre jasný produkt).

Červený alkoholický roztok oximu 2-(*p*-*N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3, ktorý v ultrafialovom svetle javí zelenú fluorescenciu, má sfarbenie citlivé na pH prostredia. Farebný prechod možno pozorovať v rozmedzí pH 4,8—6,2, keď sfarbenie prechádza z jasnožltého na fialovočervené.

Spektrofotometrické, pH-metrické a polarografické merania

Použité prístroje

pH-meter zn. Radiometer so sklenenou elektródou G 302 a referentnou kalomelovou elektródou K 100.

Univerzálny spektrofotometer Zeiss, Jena.

Polarograf LP 55 A s galvanometrom o citlivosti $1 \cdot 10^{-9}$ A/mm/m. Použilo sa obvyklé polarografické zapojenie s Kalouskovou nádobkou a oddelenou kalomelovou elektródou.

Merania sa uskutočnili s temperovanými roztokmi pri teplote ca 20 °C. pH-metrické a polarografické merania sa robili v inertnej dusíkovej atmosfére bez úpravy iónovej sily, takže hodnoty, ktoré uvádzame ďalej, sú formálnymi hodnotami.

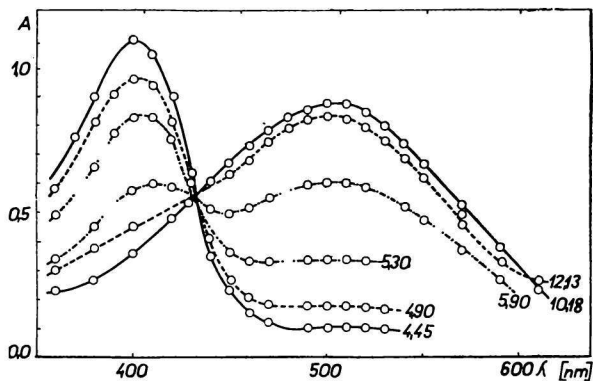
Použité chemikálie

Acetón p. a., 0,1 N-NaOH zbavený uhlíčanov, faktorizovaný na kyselinu chloristú pH-metricky, Brittonove—Robinsonove tlmivé roztoky.

Výsledky a diskusia

Na spektrofotometrické merania sa pripravil $2 \cdot 10^{-3}$ M roztok činidla v 40 % vodnom roztoku acetónu. Na meranie sa použilo 0,6 ml roztoku o uvedenej koncentrácii, ktorý sa doplnil do 50 ml tlmivým roztokom. Celková koncentrácia činidla bola $2,4 \cdot 10^{-5}$ M.

Pri meraní sa sledovali zmeny absorpčných kriviek v viditeľnej oblasti v závislosti od pH v tlmivých roztokoch (obr. 1).

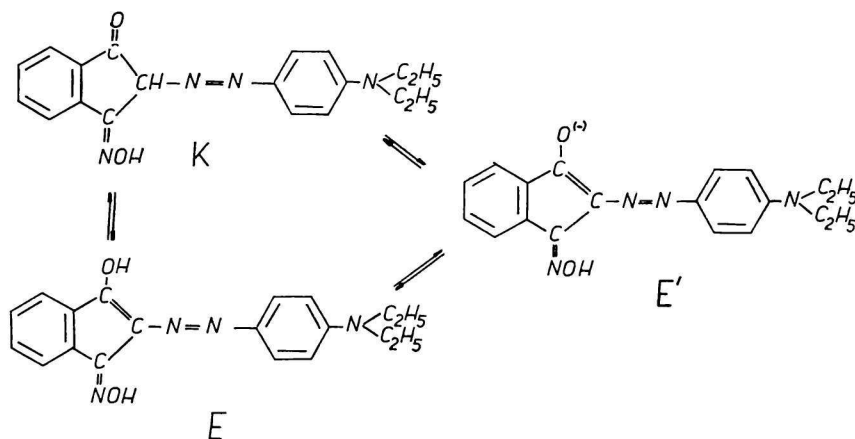


Obr. 1. Absorpčné krivky oximu 2-(*p*-*N*-dietylaminofenylazo)-indandiónu-1,3 v závislosti od pH.

$c = 2,4 \cdot 10^{-5}$ M; $d = 1,000$ cm.

Oxim 2-(*p*-*N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3 poskytuje pri rôznom pH vo viditeľnej oblasti maximum pri vlnových dĺžkach $\lambda = 400$ nm a $\lambda = 500$ nm. Prvé maximum prislúcha žltým nedisociovaným formám. Zvyšovaním pH roztoku klesá koncentrácia týchto foriem a vytvára sa červenofialovo sfarbený enolát, ktorého maximum absorpcie je pri 500 nm. Z existencie

izosbestického bodu pri 430 nm možno usudzovať, že v roztoku sa ustaluje jednoduchá rovnováha (schéma 1).



Na charakterizovanie indikátora sa stanovila indikátorová konštanta K_i , resp. pK_i podľa [7] (tab. 1).

Tabuľka 1
Hodnoty pK_i vypočítané z obidvoch tautomérnych foriem

pH	A_{400}^k	A_{500}^z	$pK_{i(k)2}$	$pK_{i(z)2'}$
2,37	1,100	0,028		
4,45	1,100	0,102		
4,90	0,960	0,176	5,79	5,33
5,30	0,830	0,340	5,75	5,45
5,90	0,570	0,600	5,93	5,48
6,93	0,380	0,830	6,68	5,54
10,18	0,355	0,880		
12,13	0,450	0,845		

$$pK_i = 5,74 \pm 0,01.$$

Na výpočet pK_i sa zvolili vhodné vlnové dĺžky, pri ktorých rozdiel absorbancie obidvoch foriem je najväčší, t. j. $\lambda_k = 400$ nm, $\lambda_z = 500$ nm. Ďalej sa vypočítali molárne absorptivity pre tieto formy:

$$\epsilon_{400}^k = 0,23 \cdot 10^5,$$

$$\epsilon_{500}^z = 0,18 \cdot 10^5.$$

Farebný prechod oximu 2-(p-N-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3

Vizuálne určenie farebného prechodu sa sledovalo potenciometrickou titráciou.

Ako titrovaný roztok sa použil 0,1 N-HCl, ako titračný roztok 0,1 N-NaOH. Do titrovaného roztoku sa pridalo 0,15 ml 1 % alkoholického roztoku indikátora.

Bod ekvivalencie sa indikoval prechodom indikátora z jasnožltého sfarbenia na fialovočervené. Farebný prechod možno vizuálne postrehnúť v úzkom rozmedzí pH, t. j. 4,8—6,2. Malý prídavok metylénovej modrej spôsobí, že farebný prechod je kontrastnejší zo žltozeleného do fialovomodrého sfarbenia pri pH 4,8—5,8.

Ďalej sa uskutočnili alkalimetrické a acidimetrické titrácie s 0,1; 0,05 a 0,01 N roztokmi silných kyselín a zásad. Farebný prechod je pri týchto koncentráciách zreteľný a možno teda oxim 2-(p-N-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3 použiť ako acidobázický indikátor na stanovenie silných kyselín, zásad i amoniaku. Niektoré hodnoty sú v tab. 2. Uvedené spotreby 0,1; 0,05 a 0,01 N hydroxidu sodného sú priemerné hodnoty 15 titrácií, pri ktorých sa ako indikátor použil fenolftaleín, metyloranž a oxim 2-(p-N-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3.

Tabuľka 2

Spotreba hydroxidu sodného pri titrácii 10 ml 0,1, 0,05 a 0,01 N kyseliny chlorovodíkovej za použitia rozličných indikátorov

Koncentrácia NaOH	Spotreba ml NaOH		
	Indikátor		
	fenolftaleín	metyloranž	oxim 2-(p-N-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3
0,1 N	9,95	9,80	9,90
0,05 N	9,90	9,95	10,00
0,01 N	10,00	9,70	10,00

pH-metrické titrácie

Na meranie sa pripravil 10^{-2} M roztok oximu 2-(p-N-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3 v 40 % vodnom roztoku acetónu. Na titráciu sa pipetovalo 30 ml tohto roztoku.

Z priebehu pH-metrických kriviek sa zistil bod ekvivalencie a vypočítala sa hodnota pK_i 3,73, ktorá po prepočítaní na vodné prostredie podľa [8] je 3,48.

Na porovnanie sa z pH-metrických titrácií stanovila hodnota pK_k oximu

2-(*m*-sulfofenylazo)indandiónu-1,3, pripraveného podľa [9], ktorá je 4,75 a po prepočítaní na vodné prostredie 4,56.

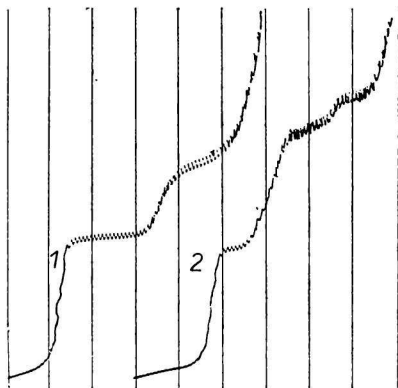
Polarografické merania

Oxim 2-(*p-N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3 sa na ortuťovej kvapkovej elektróde v Brittonových—Robinsonových tlmivých roztokoch redukuje v troch vlnách: $E_{1/2} = -0,39$ V (prvá vlna), $E_{1/2} = -0,71$ V (druhá vlna) a $E_{1/2} = -0,95$ V (tretia vlna) pri pH tlmivého roztoku 2,25.

Polvlnový potenciál všetkých troch vln sa v závislosti od pH posúva k negatívnejším hodnotám.

Redukcia depolarizátora je podmienená difúznym prúdom — výška vln v závislosti od $h^{1/2}$ je lineárna. Takisto výšky vln v závislosti od koncentrácie činidla sú úmerné. Možno teda oxim 2-(*p-N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3 stanoviť polarografickou metódou.

Z porovnávania polarogramov redukcie 2-fenylindandiónu-1,3, pri ktorom sú zachované obidve karbonylové skupiny a nie je prítomná azoskupina, ďalej polarogramov redukcie oximu 2-(*m*-sulfofenylazo)indandiónu-1,3 a bistiosemikarbazónu 2-(*m*-sulfofenylazo)indandiónu-1,3 [9], ako aj z určenia počtu elektrónov mikroculometrickou metódou [10, 11] sa zistilo, že prvá vlna zodpovedá štvorelektrónovej redukcii. Preparatívnu elektrolýzou [12] sme takisto zistili, že prvá vlna prislúcha redukcii azoskupiny.



Obr. 2. Polarografické krivky 2-(*p-N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3 (krivka 1) a oximu 2-(*p-N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3.

Glycínový tlmivý roztok o pH 1,64. Koncentrácia činidla $2,5 \cdot 10^{-4}$ M; od 0,0 V, citl. 1/20, absc. 200 mV.

Vychádzajúc z obr. 2, kde je zaznamenaná redukcia 2-(*p-N*-dietylaminofenylazo)indandiónu-1,3 (krivka 1) a jeho oximu (krivka 2), ako aj z mikroculometrických meraní, usudzujeme, že druhá vlna prislúcha štvorelektrónovej redukcii skupiny $>C=NOH$ a až tretia vlna prislúcha dvojelektrónovej redukcii jednej karbonylovej skupiny. Na krivke 1 prvá vlna patrí redukcii azoskupiny a druhá vlna dvojelektrónovej redukcii ketoskupín.

ОКСИМ 2-(*n*-*N*-ДИЭТИЛАМИНОФЕНИЛАЗО)ИНДАНДИОНА-1,3 В КАЧЕСТВЕ
КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОГО ИНДИКАТОРА

Э. Кухар, С. Станковиански, Д. Захарова

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Университета
им. Коменского, Братислава

Был получен оксим 2-(*n*-*N*-диэтиламинофенилазо)индандиона-1,3 и изолировались его *keto*- и *enol*ная формы. Взаимопревращения одной таутомерной формы в зависимости от *pH* среды измерялись спектрофотометрически, причем спектры поглощения изображающие исчезновение одной формы и возникание второй формы пересекались в изобестической точке.

Были определены константы диссоциаций оксимов 2-(*n*-*N*-диэтиламинофенилазо)индандиона-1,3 и оксимов 2-(*m*-сульфофенилазо)индандиона-1,3 с помощью *pH*-метрических титрований. Был определен переход окраски оксима 2-(*n*-*N*-диэтиламинофенилазо)индандиона-1,3 (*pH* 4,8—6,2) и определена возможность его применения в качестве кислотно-щелочного индикатора. Из полярографических измерений вытекает, что оксим 2-(*n*-*N*-диэтиламинофенилазо)индандиона-1,3 можно определить полярографическим методом.

Preložila T. Dillingeroová

OXIM DES 2-(*p*-*N*-DIÄTHYLAMINOPHENYLAZO)INDANDIONS-1,3
ALS AZIDOBASISCHER INDIKATOR

E. Kuchár, S. Stankoviánsky, D. Zacharová

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

Es wurde das Oxim des 2-(*p*-*N*-Diäthylaminophenylazo)indandions-1,3 hergestellt und dessen *keto*- und *enol*-Form isoliert. Der Übergang einer tautomeren Form in die andere in Abhängigkeit vom *pH* macht sich bei spektralphotometrischen Messungen durch den isobestischen Punkt in den Absorptionsspektren bemerkbar.

Die Dissoziationskonstanten von Oximen des 2-(*p*-*N*-Diäthylaminophenylazo)indandions-1,3 und des 2-(*m*-sulfofenylazo)indandions-1,3 wurden durch *pH*-metrische Titration ermittelt. Der Farbumschlag vom Oxim des 2-(*p*-*N*-Diäthylaminophenylazo)indandions-1,3 wurde bestimmt (*pH* 4,8—6,2) und die Möglichkeit der Verwendung dieses Oxims als azidobasischer Indikator wurde festgestellt. Zur Bestimmung dieser Verbindung ist die polarographische Methode anwendbar.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Wanag G., Bungs J., *Ber.* **75**, 987 (1942).
2. Wojack G., *Ber.* **71**, 1102 (1938).
3. Gudriniece E. J., Vanag G. J., *Ž. obšč. chim.* **28**, 58 (1958).
4. Gudriniece E. J., Vanag G., *Žuk R., Izv. Akad. nauk Latv. SSR* **11**, 185 (1959).

5. Bülow C., Schlotterbeck F., *Ber.* **35**, 2187 (1902).
6. Hunig S., Boes O., *Lieb. Ann.* **28**, 579 (1953).
7. Hrnčiar P., Zacharová D., *Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom. VIII, Fasc. X, 587 (1964).
8. Čelechovský J., *Acta Facult. Pharm. Bohemoslov.*, Tom. III, 37 (1960).
9. Kuchár E., *Kandidátska dizertačná práca*. Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava 1964.
10. Krylov E. I., Kolevatova V. S., *Ž. fiz. chim.* **29**, 718 (1955).
11. Stromberg A. G., Markačeva T. M., *Ž. fiz. chim.* **28**, 671 (1954).
12. Meites L., *Anal. Chem.* **27**, 1114 (1955).

Do redakcie došlo 1. 7. 1965

V revidovanej podobe 29. 1. 1966

Adresa autorov:

Emil Kuchár, CSc., prof. inž. Samo Stankoviánsky, prom. chem. Dáša Zacharová, Katedra analytickej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.