

Oxaziny jako acidobasické indikátory (VIII) Nové indikátory pro titrace v bezvodé kyselině octové

Z. STRÁNSKÝ, V. STUŽKA

*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie
Přírodovědecké fakulty University Palackého,
Olomouc*

Sdělení se zabývá využitím oxazinových barviv: 9-diethylamino-5*H*-benzo[a]fenoxazonu-5, 9-dimethylamino-5*H*-benzo[a]fenoxazonu-5 a 9*H*-benzo[a]fenoxazonu-9 jako indikátorů pro stanovení slabých zásad v prostředí bezvodé kyseliny octové. Relativní konstanty basicity uvedených indikátorů byly stanoveny vzhledem k pufručnímu systému chloristan—octan antipyrinu.

V minulých sděleních této řady byly stanoveny ionizační konstanty některých oxazinových barviv a byla studována jejich souvislost se strukturou [1, 2]. Některá barviva byla využita jako neutralizační indikátory ve vodném prostředí [3]. Cílem této práce je nalézt další vhodné indikátory pro stanovení slabých zásad v prostředí bezvodé kyseliny octové. Dosud téměř universálně používané indikátory — krystalová violet a methylviolet — mají velmi širokou oblast potenciálů barevného přechodu [4], často je nutno titrovat na předem určený barevný tón.

Jako neutralizační indikátor ke stanovení slabých zásad byla z oxazinových barviv dosud použita jen Nilská modř. K fotometrickým titracím v prostředí bezvodé kyseliny octové byla doporučena T. Higuchim [5, 6]. K titracím v prostředí anhydridu kyseliny propionové (a jeho směsi s kyselinou propionovou) a k fotometrickým titracím v témže prostředí byla použita H. Ellertem a T. Jasińskim [7, 8]. T. Higuchi se spolupracovníky [9] změřili v prostředí bezvodé kyseliny octové relativní konstantu basicity Nilské modři vzhledem k pufručnímu systému chloristan—octan močoviny (0,47) a Kresylové modři BBS vzhledem k pufručnímu systému chloristan—octan antipyrinu ($2 \cdot 10^{-2}$). Pro Nilskou modř byla v tomto prostředí určena i konstanta tvorby chloristanu [10].

Experimentální část

Všechny titrované sloučeniny byly kvality p. a. s výjimkou cinchoninu. Anil in kvality p. a. byl před použitím předestilován. Pyridin obsahoval 0,21 % vody (stanovena podle Karl—Fischera). Studované indikátory byly připraveny laboratorně [11].

Roztoky a činidla

Bezvodá kyselina octová — bod tuhnutí 16,6 °C (99,9 %).

0,1 N a 0,01 N-HClO₄ v bezvodé kyselině octové byla připravena obvyklým způsobem. Titr byl stanoven na kyselý ftalan draselný potenciometricky s platinovou a uhlíkovou elektrodou [12].

Roztoky titrovaných zásad byly připraveny tak, aby 10 ml roztoku obsahovalo asi 0,9 (0,09) miligramekvivalentu organické zásady.

0,02 % roztoky indikátorů v bezvodé kyselině octové.

0,1 N-CH₃COONa v bezvodé kyselině octové byl připraven obvyklým způsobem a faktor roztoku upraven na 1,000.

0,1 M roztok antipyrinu v bezvodé kyselině octové: 9,4110 g antipyrinu *ČSL-2* překrystalovaného z etheru (b. t. 112,9 °C) bylo rozpuštěno a doplněno do 500 ml.

10⁻⁴ M roztoky indikátorů: 7,960 mg 9-diethylamino-5*H*-benzo[*a*]fenoxazonu-5 (dále *I*), 7,258 mg 9-dimethylamino-5*H*-benzo[*a*]fenoxazonu-5 (*II*) a 6,182 mg 9*H*-benzo[*a*]fenoxazonu-9 (*III*) bylo rozpuštěno v bezvodé kyselině octové a doplněno do 250 ml.

Postup při titraci

10 ml roztoku zásady bylo pipetováno do titrační baňky, přidáno 0,05–0,1 ml 0,02 % roztoku indikátoru (u *III* 0,1–0,2 ml) a titrováno odměrným roztokem 0,1 N (0,01 N) HClO₄ do barevné změny indikátoru. Barevné změny jsou: u indikátoru *I* z červené do modrozelené, u *II* z červené do modré, u *III* z oranžové do fialové barvy.

Tabulka 1
Titrace 0,1 N-HClO₄

Látka	n	Nalezeno mg při indikaci ekvivalenčního bodu						
		Pt—C	n	Indikátor <i>I</i>	n	Indikátor <i>II</i>	n	Indikátor <i>III</i>
brucin	5	383,36 ± 0,29	5	383,48 ± 0,47	5	383,10 ± 0,74	—	—
pyridin <i>I</i>	4	76,78 ± 0,21	3	76,84 ± 0,43	3	76,90 ± 0,43	3	77,50 ± 0,44
pyridin <i>II</i>	4	76,78 ± 0,21	3	77,17 ± 0,48	3	77,28 ± 0,21	3	77,73 ± 0,20
fenylhydrazin	5	89,78 ± 0,23	3	89,87 ± 0,88	—	—	—	—
anilin <i>I</i>	4	83,49 ± 0,06	4	82,71 ± 0,14	3	83,32 ± 0,36	—	—
anilin <i>II</i>	4	51,98 ± 0,16	3	51,64 ± 0,38	3	51,90 ± 0,51	3	52,40 ± 0,51
cinchonin	6	145,67 ± 0,50	3	145,29 ± 0,76	3	145,92 ± 0,80	3	146,23 ± 0,40
glycin	4	75,24 ± 0,32	3	74,72 ± 0,82	3	75,11 ± 0,22	3	75,29 ± 0,19
arginin . HCl	3	82,94 ± 0,72	3	81,53 ± 0,89	3	82,34 ± 0,32	3	82,86 ± 0,29

n počet stanovení; pyridin *I* a *II* vizuální stanovení provedeno nezávisle dvěma pracovníky; anilin *I* a *II* stanovení provedeno nezávisle ve dvou laboratořích; cinchonin titrován do 2. stupně.

Tabulka 2
Titrace 0,01 N-HClO₄

Látka	n	Nalezeno mg při indikaci ekvivalenčního bodu						
		Pt—C	n	Indikátor <i>I</i>	n	Indikátor <i>II</i>	n	Indikátor <i>III</i>
brucin	5	16,58 ± 0,11	3	16,58 ± 0,33	3	16,71 ± 0,06	3	16,77 ± 0,17
strychnin	4	17,04 ± 0,29	3	16,73 ± 0,46	3	17,10 ± 0,14	3	17,71 ± 0,42
pyridin	4	6,963 ± 0,022	3	6,912 ± 0,056	3	6,958 ± 0,056	2	6,950 ± 0,109
chinolin	4	11,67 ± 0,04	3	11,58 ± 0,19	3	11,69 ± 0,03	3	11,68 ± 0,08
anilin	3	8,778 ± 0,079	3	8,593 ± 0,117	3	8,789 ± 0,104	3	8,816 ± 0,079
akridin	4	16,93 ± 0,08	3	16,78 ± 0,33	3	16,92 ± 0,05	2	17,03 ± 0,08
1-naftylamin	4	13,12 ± 0,08	3	13,00 ± 0,15	3	13,16 ± 0,15	3	13,15 ± 0,13
nikotinamid	4	11,19 ± 0,06	3	11,00 ± 0,19	4	11,14 ± 0,08	3	11,18 ± 0,14

Tabulka 3
Porovnání metod t testem

Látka	pK_a (H_2O)	Nor- malita odm. rozto- ku	Indikátor I		Indikátor II		Indikátor III	
			$t_{vyp.}$	$t_{tab.}$	$t_{vyp.}$	$t_{tab.}$	$t_{vyp.}$	$t_{tab.}$
brucin	7,96	0,01	0,00	2,45	2,40	2,45	2,90	2,45
anilin	4,57	0,1	3,29	2,57	0,64	2,57	3,52	2,57
anilin	4,57	0,01	4,34	2,78	0,44	2,78	1,11	2,78
nikotinamid	—	0,01	3,58	2,57	1,28	2,45	0,19	2,57
arginin	2,02	0,1	3,19	2,78	1,72	2,78	0,30	2,78

Potenciometrické titrace byly provedeny na přístroji Ionoscop s platinovou a uhlíkovou elektrodou [12]. Potenciometrie sloužila jako standardní srovnávací metodika.

Při všech stanoveních byly prováděny korekce na kolísání teploty. Při stanovení hydrochloridů organických zásad bylo před titrací přidáno 10 ml 3 % roztoku octanu rtuťnatého v bezvodé kyselině octové.

Všechna stanovení byla provedena několikrát, vypočteny aritmetické průměry, odhad směrodatné odchylky a interval spolehlivosti $\bar{x} \pm K_n \cdot R$ [13].

Tab. 1 shrnuje výsledky získané titrací 0,1 N-HClO₄, tab. 2 výsledky titrací roztokem 0,01 N-HClO₄. Látky v tabulkách jsou seřazeny podle klesajících hodnot pK_a ve vodě.

Tab. 3 přináší porovnání výsledků titrací na jednotlivé indikátory proti výsledkům titrací potenciometrických. Srovnání je provedeno Studentovým t testem při 95 % pravděpodobnostní úrovni.

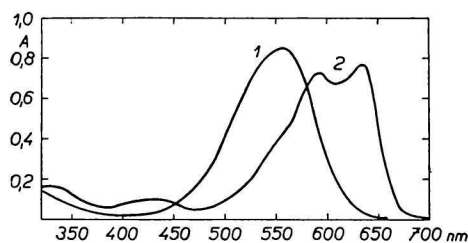
Stanovení relativních konstant basicity

Pro používané indikátory byly stanoveny relativní konstanty basicity v bezvodé kyselině octové vzhledem k pufručnímu systému octan—chloristan antipyrinu. Nejprve byly změřeny absorpční křivky zásadité a kyselé formy indikátoru a pak byly měřeny extinkce v antipyrinových pufrech proměnlivého složení při zvolených vlnových délkách.

Na obr. 1 jsou absorpční křivky obou forem indikátoru I. Absorpční křivky indikátoru II mají analogický průběh.

Na obr. 2 jsou zachyceny absorpční křivky indikátoru III.

Spektrofotometrická měření byla provedena na přístroji Beckman model DU. Konstanty byly změřeny při následujících vlnových délkách:



Obr. 1. Absorpční křivky 9-diethylamino-5H-benzo[a]fenoxazonu-5.

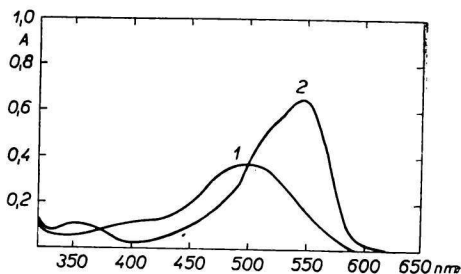
Křivky: $d = 1,00$ cm; $t = 20$ °C; $c = 2 \cdot 10^{-5}$ M.

Křivka 1: v 0,001 N-CH₃COONa v bezvodé kyselině octové; křivka 2: v 0,001 N-HClO₄ v bezvodé kyselině octové.

Obr. 2. Absorpční křivky
9H-benzo[a]fenoxazonu-9.

Kyvety: $d = 1,00$ cm; $t = 20$ °C; $c = 2 \cdot 10^{-5}$ M.

Křivka 1: v 0,001 N-CH₃COONa v bezvodé kyselině octové; křivka 2: v 0,001 N-HClO₄ v bezvodé kyselině octové.



pro indikátor I při 640, 630, 610, 550 a 520 nm,

pro indikátor II při 640, 630, 600, 520 a 500 nm,

pro indikátor III při 560, 550, 540 a 480 nm.

Koncentrace měřených roztoků byla vždy $2 \cdot 10^{-5}$ M. Pufry byly připraveny mísením 0,1 M roztoku antipyrinu s 0,1 N roztokem kyseliny chloristé v bezvodé kyselině octové.

Z naměřených hodnot extinkce byly vypočteny relativní rovnovážné konstanty podle vztahu [9]:

$$K = \frac{|A - A_2| \cdot c_2}{|A_1 - A| \cdot c_1},$$

kde c_2 je koncentrace octanu antipyrinu, c_1 je koncentrace chloristanu antipyrinu, A_1 je extinkce $2 \cdot 10^{-5}$ M chloristanu indikátoru, A je extinkce stejně koncentrovaného roztoku indikátoru v pufrech a A_2 je extinkce stejně koncentrovaného octanu indikátoru.

Postup

Pipetováno 5 ml 10^{-4} M roztoku indikátoru, přidáno n ml 0,1 N-HClO₄ ($f = 1,000$) a $(20 - n)$ ml 0,1 M roztoku antipyrinu byretou. Objem n se pohyboval v mezích 0–10,125 ml. Vzorek byl promíchán a zjištěna extinkce při 20 °C.

Zjištěné konstanty jsou následující:

indikátor I	$K = 1,53 \pm 0,05,$
indikátor II	$K = 0,82 \pm 0,06,$
indikátor III . . .	$K = 0,7 \cdot 10^{-2} \pm 0,5 \cdot 10^{-2}.$

Diskuse

Výběr indikátorů pro titrace slabých zásad v prostředí bezvodé kyseliny octové je poměrně malý. Použití indikátorů typu krystalové violeti je umožněno jednak vyrovnávacím působením kyseliny octové, jednak širokou potenciálovou oblastí barevného přechodu indikátoru [4, 14]. Vyrovnávací vliv, který vede k téměř úplnému vyrovnání potenciálů poloviční neutralisace (ppn), však zřejmě nepůsobuje stejně dokonalé vyrovnání potenciálů blízkých bodu ekvivalence. I když systém elektrod, s nímž jsme pracovali, nedává příliš dobře reprodukovatelné potenciály, přece byla pozorována menší nivelisace potenciálů ekvivalence, a to již u zásad s pK_a ve vodě 5–6. Byl proto demonstrován vliv volby indikátoru při titraci řady zásad s různým pK_a ve vodě.

Basicita použitých indikátorů klesá podle očekávání v pořadí $I > II > III$. Z tab. 1 a 2 je vidět, že rozdíly potenciometricky a vizuálně nalezených aritmetických průměrů mají zřetelnou závislost. S klesající basicitou indikátoru u téže látky vizuálně nalezené hodnoty stoupají, s klesající basicitou titrované látky u téhož indikátoru klesají. Tato závislost byla zhodnocena t kritériem. Tab. 3 demonstruje, že rovněž v prostředí bezvodé kyseliny octové může být správnost metody ovlivněna volbou indikátoru. Z tabulky vyplývá, že pro stanovení zásad s pK_a (H_2O) 7—6 bude vhodný indikátor I , ke stanovení zásad s pK_a (H_2O) asi 5 bude vhodný II a pro base ještě slabší s pK_a (H_2O) 3—2 bude vhodný indikátor III . Je přitom nutno brát ohled na strukturní typ base, protože korelace mezi pK_a (H_2O) a ppn v bezvodé kyselině octové je pro různé strukturní typy jen velmi hrubá.

ОКСАЗИНЫ В КАЧЕСТВЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ (VIII) НОВЫЕ ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ ТИТРОВАНИЯ В БЕЗВОДНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

З. Странский, В. Стужка

Кафедра органической, аналитической и физической химии Естественного факультета
Университета им. Палацкого,
Оломоуц

В работе были определены относительные константы щелочности трех оксазиновых индикаторных красителей относительно системы перхлорат—ацетат антипирина в среде безводной уксусной кислоте. 9-Диэтиламино-5*H*-бензо[а]феноксазон-5 имеет $K = 1,53$, 9-диметиламино-5*H*-бензо[а]феноксазон-5 имеет $K = 0,82$ и 9*H*-бензо[а]феноксазон-9 имеет $K = 0,7 \cdot 10^{-2}$.

С применением этих трех индикаторов был титрован ряд слабых оснований в безводной уксусной кислоте и статистическим анализом было показано, что первый индикатор удобный для титрования оснований с pK_a (H_2O) приблизительно 7—6, второй для оснований с pK_a (H_2O) приблизительно 5 а третий для основания с pK_a (H_2O) приблизительно 3—2.

Перевел М. Федоронько

OXAZINES AS ACID-BASE INDICATORS (VIII) NEW INDICATORS FOR TITRATION IN ANHYDROUS ACETIC ACID

Z. Stránský, V. Stučka

Department of Organic, Analytical and Physical Chemistry,
Faculty of Natural Sciences, Palacký University,
Olomouc

In this paper, relative basicity constants of three oxazine indicator dyes towards the system antipyrine perchlorate—antipyrine acetate in anhydrous acetic acid are determined. The constant K of 9-diethylamino-5*H*-benzo[а]phenoxazone-5, 9-dimethylamino-5*H*-benzo[а]phenoxazone-5 and 9*H*-benzo[а]phenoxazone-9 equals 1.53, 0.82 and 0.7 . 10^{-2} , respectively.

A series of weak bases was titrated in anhydrous acetic acid using the above mentioned three indicators and it was shown by statistical analysis that the first indicator is convenient for titration of bases which pK_a (H_2O) value is approximately 7—6, the second one for bases of pK_a (H_2O) value about 5 and the third one for bases of pK_a (H_2O) value between 3 and 2.

Translated by Z. Votický

LITERATURA

1. Stučka V., Stránský Z., *Collection Czech. Chem. Commun.* **32**, 3863 (1967).
2. Stránský Z., Stučka V., *Collection Czech. Chem. Commun.* **33**, 1802 (1968).
3. Stučka V., Bilíková M., *Monatsh. Chem.* **98**, 1754 (1967).
4. Kucharský J., Šafařík L., *Titrace v nevodných prostředích*, 68. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.
5. Higuchi T., Rehm C. R., Barnstein C., *Anal. Chem.* **28**, 1506 (1956).
6. Connors K. A., Higuchi T., *Anal. Chim. Acta* **25**, 509 (1961).
7. Ellert H., Jasiński T., Pawelczak I., *Acta Polon. Pharm.* **16**, 235 (1959).
8. Ellert H., Jasiński T., Węclawska K., *Acta Polon. Pharm.* **17**, 145 (1960).
9. Higuchi T., Feldman J. A., Rehm C. R., *Anal. Chem.* **28**, 1120 (1956).
10. Higuchi T., Connors K. A., *J. Phys. Chem.* **64**, 179 (1960).
11. Stránský Z., *Kandidátská disertace*. UJEP, Brno 1966.
12. Zeidler H., *Z. anal. Chem.* **146**, 251 (1955).
13. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů*, 107. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.
14. Fritz J. S., Fulda M. O., *Anal. Chem.* **25**, 1837 (1953).

Do redakcie došlo 7. 5. 1967

V revidovanej podobe 27. 11. 1967

Adresa autorů:

Ing. Zdeněk Stránský, CSc., RNDr. Václav Stučka, CSc., Katedra organické, analytické a fyzikální chemie PF UP, Olomouc, Leninova 8.