

## Oxaziny jako acidobasické indikátory (IX)

### Stanovení slabých zásad v nitromethanu a ve směsi chloroformu s dioxanem

Z. STRÁNSKÝ, V. STUŽKA

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

Sdělení se zabývá využitím oxazinových indikátorů k jednoduchým i diferenčním stanovením slabých zásad v nitromethanu a ve směsi chloroformu s dioxanem 1 : 1. V nitromethanu jsou určeny přibližné hodnoty potenciálů barevného přechodu indikátorů. Bylo provedeno stanovení anilinu, cinchoninu, chininu, amidopyrinu, kofeinu a směsi amidopyrinu s chininem a kofeinem.

V minulém sdělení [1] bylo využito některých oxazinových barviv jako indikátorů v prostředí bezvodé kyseliny octové. Toto rozpouštědlo nedovoluje provádět diferenční titrace. Byla proto obrácena pozornost k jiným rozpouštědlům. Velmi dobrým rozpouštědlem pro diferenční titrace je nitromethan, v němž se amidy a heterocyklické aminy chovají jako relativně silnější zásady ve srovnání s aromatickými aminy, než v bezvodé kyselině octové nebo ve vodě [2]. Chloroform doporučili k diferenčním titracím Ch. W. Pifer a spolupracovníci [3], kteří jako titračního činidla používali roztoku kyseliny chloristé v dioxanu. Chloristany organických zásad však většinou tvoří v chloroformu asociované útvary, přecházející ve sraženinu amorfní povahy, nepříznivě komplikující stanovení. Lepších výsledků lze dosáhnout s odměrným roztokem kyseliny *p*-toluensulfonové v dioxanu nebo v chloroformu [4, 5]. K vizuální indikaci bodu ekvivalence zde bylo použito následující řady indikátorů [6]:

- 5-(4-chlorfenylimino)-9-dimethylamino-5*H*-benzo[*a*]fenoxazin (dále *I*),
- 5-(4-nitrofenylimino)-9-dimethylamino-5*H*-benzo[*a*]fenoxazin (dále *II*),
- 2-hydroxy-5-(4-chlorfenylimino)-9-dimethylamino-5*H*-benzo[*a*]fenoxazin (dále *III*),
- 9-diethylamino-5*H*-benzo[*a*]fenoxazon-5 (dále *IV*),
- 9-dimethylamino-5*H*-benzo[*a*]fenoxazon-5 (dále *V*),
- 9*H*-benzo[*a*]fenoxazon-9 (dále *VI*),
- 9-hydroxy-5*H*-benzo[*a*]fenoxazon-5 (dále *VII*).

### Experimentální část

#### *Chemikálie*

Titrované zásady byly kvality p. a. s výjimkou cinchoninu. Nitromethan byl vysušen bezvodým síranem sodným a podroben frakční destilaci. Střední frakce (b. v. 101 °C) byla použita. Chloroform a dioxan byly čištěny obvyklými způsoby [7] (pro dioxan byl zvolen způsob Eigenbergerův). Jako odměrných činidel bylo použito 0,1 *N* roztoku HClO<sub>4</sub> v bezvodé kyselině octové a 0,05 *N* roztoku HClO<sub>4</sub> v dioxanu. Roztoky byly chráněny před vzdušnou vlhkostí a před přímým světlem. Jejich faktor byl stanoven potencio-

metricky na kyselý ftalan draselný (skleněná a kalomelová elektroda) a byl korigován na kolísání laboratorní teploty při všech stanoveních.

0,02 % roztoky indikátorů byly připraveny u *I*, *II* a *III* v dioxanu, u *IV* a *VI* v dioxanu i v bezvodé kyselině octové, u *V* a *VII* v bezvodé kyselině octové.

Vzhledem k tomu, že nebyly ve všech případech titrovány standardní látky (cinchonin), byly výsledky vizuálních titrací porovnávány s výsledky potenciometrickými. Potenciometrické titrace byly provedeny na přístroji Multoskop V se skleněnou a kalomelovou elektrodou (nasycený roztok LiCl v isopropanolu jako náplň můstku).

Postup při titracích bude udán zkráceným způsobem. První údaj znamená navážku titrované substance, druhý objem rozpouštědla, třetí množství přidaného 0,02 % roztoku indikátoru a čtvrtý údaj znamená použitý titrační roztok.

*Cinchonin v nitromethanu do 1. stupně*: 50—70 mg; 50 ml; 0,05 ml *II*; 0,05 N-HClO<sub>4</sub> v dioxanu; titrováno z růžového do modrozeleného zbarvení.

*Cinchonin v nitromethanu do 2. stupně*: 30—70 mg; 50 ml; 0,10 ml *VI* v dioxanu; 0,05 N-HClO<sub>4</sub> v dioxanu; ze žluté do fialové. Stanovení do 1. i 2. stupně lze provést i jedinou titrací. Po dokončené titraci do 1. stupně se přidá 0,25 ml *VI*. Složené zbarvení je zelenožluté a titruje se opět do fialové barvy. Postup dává stejné výsledky jako dvě oddělené titrace.

*Anilin v nitromethanu*: 40—60 mg; 50 ml; 0,2 ml *V* (nebo 0,3 ml *VI*) v bezvodé kyselině octové; 0,1 N-HClO<sub>4</sub> v bezvodé kyselině octové; z růžové do modré (nebo ze žlutooranžové do červenofialové). Při titraci je nutno přidávat větší množství indikátoru a titrovat rychle, protože během titrace vzniká zvolna vlastní růžové zbarvení.

*Amidopyrin v nitromethanu*: 100—150 mg; 50 ml; 0,2 ml *IV* v kyselině octové; 0,1 N-HClO<sub>4</sub> v kyselině octové; z červenofialové do modré. I zde je nutno titrovat rychle, protože se amidopyrin zvolna oxiduje za vzniku modravého zbarvení.

*Kofein v nitromethanu*: 80—120 mg; 50 ml; 0,2 ml *VII*; 0,1 N-HClO<sub>4</sub> v kyselině octové; ze žlutooranžové do růžově fialové.

*Amidopyrin vedle kofeinu v nitromethanu*: Byla připravena dokonale homogenní směs amidopyrinu s kofeinem v poměru 1 : 2 a 2 : 1. Titrací 120—170 mg směsi v 50 ml nitromethanu na *VII* jako indikátor byla stanovena suma obou složek. V další navážce byl titrací na roztok *IV* v kyselině octové stanoven obsah amidopyrinu. Z rozdílu spotřeb byl vypočítán obsah kofeinu.

*Chinin ve směsi chloroform—dioxan 1 1 do 1. stupně*: 60—100 mg bezvodé base; 60 ml; 0,05 ml *I*; 0,05 N-HClO<sub>4</sub> v dioxanu z růžové do modré.

*Chinin ve směsi chloroform—dioxan do 2. stupně*: 50—65 mg; 60 ml; 0,1 ml *IV* v dioxanu; 0,05 N-HClO<sub>4</sub> v dioxanu; z červené do modrozelené. Rovněž zde lze titrovat do obou stupňů z jediné navážky. Po dokončené titraci do 1. stupně způsobí přídavek 0,1 ml *IV* změnu zbarvení na růžově fialovou a dotitruje se do modrozelené.

*Amidopyrin ve směsi chloroform—dioxan*: 50—70 mg; 60 ml; 0,1 ml *IV* v dioxanu; 0,05 N-HClO<sub>4</sub> v dioxanu; z červené do modré.

*Amidopyrin vedle chininu ve směsi chloroform—dioxan*: 50—70 mg směsi; 60 ml; 0,05 ml *III*; 0,05 N-HClO<sub>4</sub> v dioxanu; z růžové do modré. Spotřeba odpovídá titraci chininu do 1. stupně. Pak se přidá 0,1 ml *IV* v dioxanu a dotitruje z růžověfialové do modrozelené. Druhá spotřeba odpovídá titraci amidopyrinu a chininu do 2. stupně.

V tab. 1 jsou výsledky stanovení provedených v nitromethanu. V tab. 2 jsou výsledky titrací ve směsi chloroformu s dioxanem.

Výsledky jsou udány jako průměr několika stanovení v procentech (vztaženo na navážku).

Tabulka 1  
Titrace v nitromethanu

Číslo	Látka	<i>n</i>	Indikace	ppn	Nalezeno [%]
1	cinchonin 1. stupně	4	sklo—kal.	—	94,10
2	cinchonin 1. stupně	2	indik. I	—	92,96
3	cinchonin 1. stupně	2	indik. II	—	93,98
4	cinchonin 2. stupně	4	sklo—kal.	—	98,55
5	cinchonin 2. stupně	2	indik. VI	—	98,99
6	anilin	2	sklo—kal.	425	98,88
7	anilin	2	indik. V	—	98,74
8	anilin	2	indik. VI	—	98,91
9	amidopyrin	2	sklo—kal.	280	99,99
10	amidopyrin	2	indik. IV	—	100,06
11	kofein	2	sklo—kal.	567	100,65
12	kofein	2	indik. VII	—	100,43
13	amidopyrin vedle kofeinu	2	sklo—kal.	—	99,86 <sup>a</sup> 100,95 <sup>a</sup>
14	amidopyrin vedle kofeinu	4	indik. IV a indik. VII	—	101,24 <sup>a</sup> 101,06 <sup>a</sup>

*n* počet paralelních stanovení; stanovení 1—5 provedeny titrací 0,05 N-HClO<sub>4</sub> v dioxanu, ostatní titrací 0,1 N-HClO<sub>4</sub> v kyselině octové;

ppn potenciály poloviční neutralisace na daném systému elektrod;

<sup>a</sup> výsledky jsou udány v % vzhledem k navážce jednotlivých složek směsi.

Tabulka 2  
Titrace ve směsi chloroform—dioxan 1 1

Číslo	Látka	<i>n</i>	Indikace	Nalezeno [%]
1	chinin 1. stupně	2	sklo—kal.	99,19
2	chinin 1. stupně	3	indik. I	100,20
3	chinin 2. stupně	2	sklo—kal.	100,53
4	chinin 2. stupně	4	indik. IV	100,07
5	amidopyrin	3	sklo—kal.	99,59
6	amidopyrin	3	indik. IV	99,87
7	amidopyrin vedle chininu	2	indik. III a indik. IV	99,81 <sup>a</sup> + 100,97 <sup>a</sup>

*n* počet stanovení;

<sup>a</sup> jako u tab. 1.

*Určení oblasti barevného přechodu indikátorů*

U některých indikátorů byla v prostředí nitromethanu určena oblast potenciálů, v níž dochází k postřehnutelným barevným změnám. Potenciálová oblast barevného přechodu

byla hodnocena vizuálně, nikoliv spektrofotometriky, proto mají udané hodnoty jen orientační charakter. V místě maximální barevné změny odpovídající středu udaného potenciálového rozsahu je asi 30 % kyselé formy indikátoru a 70 % indikátorové base. To je dáno barevnými vlastnostmi použitých indikátorů. Opět bylo použito systému skleněné a kalomelové elektrody.

*Postup:* k 25 ml  $2 \cdot 10^{-5}$  M roztoku indikátorové base v nitromethanu byla přidávána po kapkách 0,005 N-HClO<sub>4</sub> (připravena ředěním 0,1 N roztoku bezvodou kyselinou octovou). Současně byly zaznamenány obě krajní hodnoty potenciálového intervalu, mezi nimiž dochází k viditelným barevným změnám.

Tabulka 3  
Potenciály barevných přechodů  
indikátorů v nitromethanu

Indikátor	$E_{mv}$
<i>I</i>	140—228
<i>II</i>	164—250
<i>IV</i>	440—532
<i>VI</i>	560—648
<i>VII</i>	650—752

V tab. 3 jsou uvedeny zjištěné hodnoty.

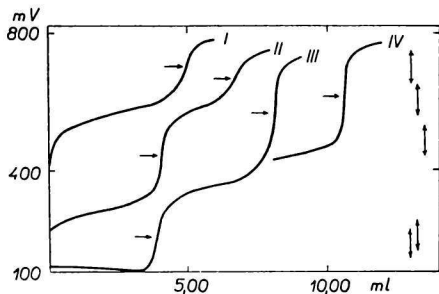
### Diskuse

Nitromethan je velmi dobrým rozpouštědlem k provedení diferenčních titrací pro svou poměrně velkou dielektrickou konstantu, širokou stupnici kyselosti, výšku a strmost potenciálových skoků a pro možnost stanovit i velmi slabé zásady. Jediným citelným nedostatkem je jeho oxidační účinek za přítomnosti silné kyseliny. V okolí bodu ekvivalence se mnohé sloučeniny schopné oxidace zvolna mění. Jsou-li oxidační produkty zbarveny, ruší při vizuální indikaci. Anilin a amidopyrin jsou látkami, které ještě lze titrovat, neprovádí-li se titrace příliš pomalu. Difenylamin např. již nelze titrovat, protože během titrace vzniká velké množství příslušné modře. Do jaké míry tato vedlejší reakce ovlivní výsledky potenciometrického stanovení difenylaminu, nebylo studováno. V nitromethanu podléhal po delší době irreversibilním změnám i jeden z použitých indikátorů — indikátor *VII*.

Ke stanovení cinchoninu do 1. stupně byly zkoušeny indikátory *I* a *II*, z nichž druhý, méně basický, se ukázal jako vhodnější.

Při stanovení amidopyrinu vedle kofeinu ve směsi na indikátor *IV* a *VII* je stanovení amidopyrinu zatíženo systematickou pozitivní chybou (asi 1 %), ačkoliv samotný amidopyrin lze na tentýž indikátor stanovit správně a přesně. Je to způsobeno snížením potenciálového skoku amidopyrinu za přítomnosti kofeinu. K dosažení správných výsledků je nutno volit pro první potenciálový skok o něco basičtější indikátor.

Situaci ilustruje obr. 1, kde jsou zaznamenány potenciometrické křivky některých stanovení. V pravé části obrázku jsou vyznačeny potenciálové oblasti barevných přechodů použitých indikátorů. Pořadí ve směru stoupajících potenciálů (klesající basicity indikátorů) je následující: indikátor *I*, *II*, *IV*, *VI* a *VII*.



Obr. 1. Potenciometrické křivky v nitromethanu.

*I*. kofein (0,1 N-HClO<sub>4</sub> v bezvodé kyselině octové); *II*. kofein + amidopyrin (0,1 N-HClO<sub>4</sub> v bezvodé kyselině octové); *III*. cinchonin (0,05 N-HClO<sub>4</sub> v dioxanu); *IV*. anilin (0,1 N-HClO<sub>4</sub> v bezvodé kyselině octové).

Chloroform jako medium pro diferenční titrace s kyselinou chloristou se neosvědčuje. Čím je rozpouštědlo pečlivěji vysušeno, tím snáze podléhá rozkladu účinkem světla a kyslíku. Produkty rozkladu — chlor, chlorovodík a fosgen — reagují s titrovanými sloučeninami i s indikátory a zkreslují výsledky stanovení. Při potenciometrických měřeních dochází k fluktuacím potenciálů. Rovněž tvorba nerozpustných chloristanů působí potíže. Ch. W. Pifer a spoluprac. [3] označují tvorbu nerozpustných chloristanů např. při titraci chininu, která zde byla reprodukována, za výhodnou — zvyšuje potenciálový skok 2. stupně. Zde byl při titraci chininu v chloroformu zaznamenán jediný skok pro dvojsytnou basi. Zesílení 2. stupně tvorbou nerozpustné soli je tak velké, že se titrace odehraje v jediném, poněkud rozvleklém potenciálovém skoku. Na křivce se však ukazují anomálie. Uvedení autoři používali rovněž odměrných roztoků kyseliny chloristé v dioxanu a spotřeba činidla byla taková, že při dosažení prvního bodu ekvivalence bylo prostředí vlastně již směsí chloroformu s dioxanem v poměru asi 1 : 1. Byla zde proto provedena řada titrací ve směsích různého složení. Vlivem zvyšující se rozpustnosti chloristanu chininu se stoupajícím obsahem dioxanu v mediu dochází k rozdělení obou potenciálových skoků. Křivky jsou však značně asymetrické a jejich vzhled závisí na rychlosti titrace. Nejlepší reprodukovatelnosti je dosaženo v prostředí chloroform—dioxan 1 : 1.

Stanovení amidopyrinu vedle chininu má vysloveně empirický charakter. Amidopyrin se začíná částečně titrovat ještě před dosažením 1. ekvivalence chininu. Jako indikátoru pro 1. stupeň bylo proto použito o něco basicitějšího indikátoru (*III*), než při stanovení samotného chininu. (Má střed barevného přechodu před potenciálem 1. bodu ekvivalence chininu.) Tím je vznikající chyba kompensována. Rovněž pomalá titrace je zde na závadu. Amidopyrin tvoří zvolna nerozpustný chloristan i ve směsném rozpouštědle a rovnováha se jeho vylučováním posunuje ve prospěch „předčasné titrace amidopyrinu“.

ОКСАЗИНЫ В КАЧЕСТВЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ (IX)  
 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ В НИТРОМЕТАНЕ И В СМЕСИ  
 ХЛОРОФОРМА С ДИОКСАНОМ

З. Странский, В. Стужка

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

Описано определение нескольких слабых оснований в среде нитрометана и в смеси хлороформа с диоксаном 1 : 1 при применении ряда оксазиновых красителей в качестве индикаторов. Кроме того был в этих средах по разности определен амидопирин возле хинина и возле кофеина. В среде нитрометана была определена область потенциалов перехода окраски индикаторов, чем было предопределено их применение. Щелочность примененных индикаторов падает в последовательности: 2-гидрокси-5-(4-хлорфенилимино)-9-диметиламино-5*H*-бензо[а]феноксазин, 5-(4-хлорфенилимино)-9-диметиламино-5*H*-бензо[а]феноксазин, 5-(4-нитрофенилимино)-9-диметиламино-5*H*-бензо[а]феноксазин, 9-диэтиламино-5*H*-бензо[а]феноксазон-5, 9-диметиламино-5*H*-бензо[а]феноксазон-5, 9*H*-бензо[а]феноксазон-9 и 9-гидрокси-5*H*-бензо[а]феноксазон-5.

*Перевел М. Федорнюк*

OXAZINES AS ACID-BASE INDICATORS (IX)  
 DETERMINATION OF WEAK BASES IN NITROMETHANE AND IN THE  
 MIXTURE CHLOROFORM—DIOXAN

Z. Stránský, V. Stučka

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

A number of weak bases was determined in nitromethane and in a mixture chloroform—dioxan 1 : 1 using a series of oxazine dyes as indicators. Moreover, amidopyrine was determined in the presence of quinine, or caffeine by differential method. The range of potentials, where colour change of indicators occurs was determined in nitromethane, thereby predicting the use of them. The basicity of indicators used decreases as listed below: 2-hydroxy-5-(4-chlorophenylimino)-9-dimethylamino-5*H*-benzo[а]phenoxazine, 5-(4-chlorophenylimino)-9-dimethylamino-5*H*-benzo[а]phenoxazine, 5-(4-nitrophenylimino)-9-dimethylamino-5*H*-benzo[а]phenoxazine, 9-diethylamino-5*H*-benzo[а]phenoxazone-5, 9-dimethylamino-5*H*-benzo[а]phenoxazone-5, 9*H*-benzo[а]phenoxazone-9 and 9-hydroxy-5*H*-benzo[а]phenoxazone-5.

*Translated by Z. Votický*

## LITERATURA

1. Stránský Z., Stučka V., *Chem. zvesti* **22**, 341 (1968).
2. Streuli C. A., *Anal. Chem.* **31**, 1652 (1959).
3. Pifer Ch. W., Wollish E. G., Schmall M., *Anal. Chem.* **25**, 310 (1953).
4. Gyenes I., *Magyar Kém. Folyóirat* **56**, 383 (1950).
5. Poethke W., Horn D., *Pharm. Zentralhalle* **94**, 41 (1955).
6. Stránský Z., *Kandidátská disertace*. UJEP, Brno 1966.
7. Kucharský J., Šafařík L., *Titrace v nevodných prostředích*, 53, 55. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.

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.*