

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

Václav Stučka; Zdeněk Stránský

Oxazine als Säure-Base - Indikatoren. XII Derivate von Meldolas Blau und Muscarin
als acidobasische Indikatoren

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
10 (1969), No. 1, 387--394

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119920>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1969

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>

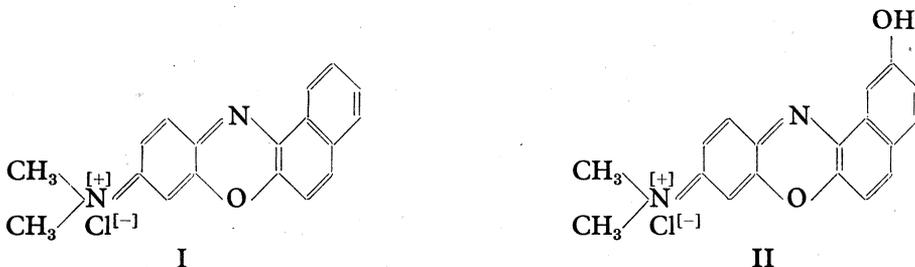
*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. et C.Sc. Eduard Ružička*

OXAZINE ALS SÄURE-BASE — INDIKATOREN. XIII¹ DERIVATE VON MELDOLAS BLAU UND MUSCARIN ALS ACIDOBASISCHE INDIKATOREN

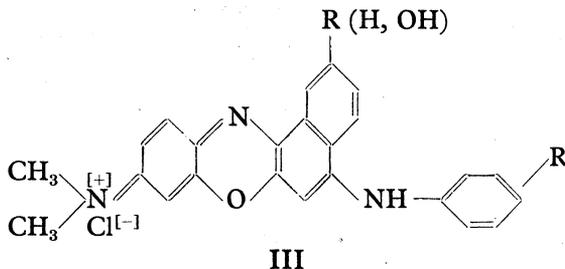
VÁCLAV STUŽKA UND ZDENĚK STRÁNSKÝ

(Eingelangt am 3. Juli 1968)

Von den vorangehenden Mitteilungen dieser Reihe wurden einige Derivate von Meldolas Blau (I)² und Muscarin (II)³ neu hergestellt, und zwar durch direkte Aminierung mit einem aromatischen Amin



mit einer gemeinen Struktur III. Beim ausführlichen spektrophotometrischen Studium wurde gefunden, dass sich diese Substanzen als acidobasische Indikatoren verhalten.



In der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendungsmöglichkeit dieser Indikatoren in der Eigenschaft als acidobasische Indikatoren für wässrige Medien untersucht. Von einer ganzen Serie der geforschten Indikatoren wurden sechs Farbstoffe in der Weise ausgewählt, damit man den grössten pH-Bereich ihrer

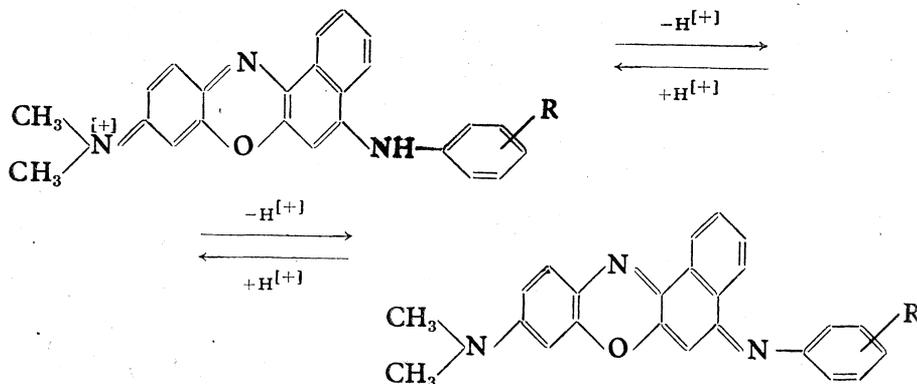
Farbübergänge umfassen könnte. Es handelt sich um nachstehende Substanzen, deren Ionisierungskonstanten in 50%iger Äthanollösung beim $\mu = 0,05$ einen in der Tab. 1⁴ angeführten Wert besitzen.

Tabelle 1 Untersuchte Farbstoffe als acidobasische Indikatoren und deren Ionisierungskonstanten

Nr.	Chemischer Name der Verbindung	pK_a^+
1.	5-(p-Carboxyäthylester)-anilino-9-dimethyl-amino-9H-benzo[a]phenoxazoniumchlorid	5,79
2.	5-Anilino-9-dimethylamino-9H-benzo[a]phenoxazoniumchlorid	6,59
3.	5-(p-Methoxyanilino)-9-dimethylamino-9H-benzo[a]phenoxazoniumchlorid	7,11
4.	2-Hydroxy-5-(p-Carboxyäthylester)-anilino-9-dimethylamino-9H-benzo[a]phenoxazoniumchlorid	6,16
5.	2-Hydroxy-5-anilino-9-dimethylamino-5H-benzo[a]phenoxazoniumchlorid	7,04
6.	2-Hydroxy-5-(p-methoxyanilino)-9-dimethylamino-9H-benzo[a]phenoxazoniumchlorid	4,73

+ Ionisationskonstanten in 50%iger Äthanollösung beim $\mu = 0,05$

Man kann die acidobasischen Farbübergänge von geforschten Substanzen mit folgender Beziehung⁴ schreiben:



Aus der Gruppe der Benzo[a]phenoxazinfarbstoffe wurden als acidobasische Indikatoren das Nilblau⁵, als auch 5 (1-Naphtylamino-9-dimethylamino-9H-benzo[a] phenoxazoniumchlorid und 5-amino-9H-benzo(a)phenoxazon(9) ver-

wendet⁶. In der letzten Zeit wurden die von uns geforschten Substanzen als acidobasische Indikatoren zu visuellen Titrationen in nichtwässrigen Medien^{7,8} benutzt.

Experimenteller Teil

Die zu visuellen sowie potentiometrischen Titrationen dienenden Lösungen von Säuren und Basen wurden aus analysenreinen Chemikalien der Firma „Lachema“ hergestellt und in einer automatischen Bürette mit der Ablesung zu 0,02ml aufbewahrt. Die Faktorisierung dieser Lösungen wurde potentiometrisch vorgenommen.

Im Falle der visuellen Titrationen wurden 0,02%-ige Indikatorlösungen im 96%igem Äthanol verwendet.

Potentiometrische Titrationen wurden an der Apparatur „Ionoscop“ (Laboratoriumsgeräte) von Typus 56 durchgeführt. Als Indikationselektrode hat man sich einer Antimonelektrode, als Referenzelektrode einer gesättigten Kalomellektrode bedient. Bei der Phosphorsäurebestimmung wurde als Indikationselektrode eine Niederspannungsglaselektrode angewandt.

Arbeitsvorgang:

Zu 10 ml titr. Substanz wurde eine brauchbare Indikatormenge zugefügt und nachher ein Titerreagens zugegeben, dessen Verbrauchsmenge im Äquivalenzpunkt abgelesen wurde. Derselbe Vorgang — ohne Indikatorzusatz — verlief auch bei einer potentiometrischen Titration.

Die bei den visuellen Titrationen vorkommenden Absolutfehler wurden durch Vergleich der bei den Bestimmungen stattfindenden Durchschnittsfehler mit den Ergebnissen der potentiometrischen Titrationen festgestellt. Die Bestimmungsergebnisse für einzelne Indikatoren sind in den Tab. 2—7 angegeben.

Tabelle 2 Resultate der acidobasischen Titrationen für den Indikator
5-(p-Carboxyäthylester)-anilino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)phenoxazoniumchlorid

Tropfenzahl 0,02% Indik. auf 10ml Lösung	Farbumschlag	Titrl. Substanz	Titer. Reagen	Absol. Fehler ml	Relativ- fehler %
40	blau-rot	0,1N-H ₂ SO ₄	0,1N-NaOH	-0,04	-0,44
40	blau-rot	0,05N-H ₂ SO ₄	0,05N-NaOH	+0,01	+0,12
40	blau-rot	0,01N-H ₂ SO ₄	0,01N-NaOH	+0,07	+0,74
40	blau-rot	0,1N-HCl	0,1N-NaOH	-0,04	-0,43
40	blau-rot	0,05N-HCl	0,05N-NaOH	0,00	0,00
40	blau-rot	0,01N-HCl	0,01N-NaOH	+0,17	+1,80
40	blau-rosa	0,1N-H ₃ PO ₄	0,1N-NaOH	+0,07	+0,91
40	blau-rot	0,1N-NH ₄ OH ⁺	0,1N-NaOH	+0,01	+0,19
40	blau-rot	0,05N-NH ₄ OH ⁺	0,05N-NaOH	0,00	0,00
40	blaugrün-rosa	0,01N-NH ₄ OH ⁺	0,01N-NaOH	+0,09	+0,82

+ Indirekte Ammoniakbestimmung

Tabelle 3 Resultate der acidobasischen Titrationsen für den Indikator
5-anilino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)phenoxazoniumchlorid

Tropfenzahl 0,02% Indik. auf 10ml Lösung	Farbumschlag	Tit. Substanz	Titer. Reagens	Absol. Fehler ml	Relativ- fehler %
50	blau-rot	0,1N - H ₂ SO ₄	0,1N - NaOH	-0,04	-0,44
50	blaugrün-rosa	0,05N - H ₂ SO ₄	0,05N - NaOH	+0,02	+0,22
50	blaugrün- hellgrün	0,01N - H ₂ SO ₄	0,01N - NaOH	+0,02	+0,21
50	blaugrün-gelb	0,01N - H ₂ SO ₄	0,01N - NaOH	+0,04	+0,42
50	blau-rot	0,1N - HCl	0,1N - NaOH	-0,02	-0,22
50	blau-gelb	0,1N - HCl	0,1N - NaOH	0,00	0,00
50	blau-gelb	0,05N - HCl	0,05N - NaOH	0,00	0,00
50	blau-grün	0,01N - HCl	0,01N - NaOH	+0,09	+0,95
50	blau-gelb	0,01N - HCl	0,01N - NaOH	+0,11	+1,16
50	blau-rosa	0,1N - H ₃ PO ₄	0,1N - NaOH	+0,21	+2,78
50	blau-rot	0,1N - NH ₄ OH	0,1N - NaOH	+0,01	+0,19
50	blau-gelb	0,1N - NH ₄ OH	0,1N - NaOH	+0,02	+0,38
50	blaugrün-rosa	0,05N - NH ₄ OH	0,05N - NaOH	0,00	0,00
50	blau-rosa	0,01N - NH ₄ OH	0,01N - NaOH	+0,05	+0,46

Tabelle 4 Resultate der acidobasischen Titrationsen für den Indikator
5-(p-methoxyanilino)-9-dimethylamino-9H-benzo(a)phenoxanionchlorid

Tropfenzahl 0,02% Indik. auf 10ml Lösung	Farbumschlag	Tit. Substanz	Tit. Reagens	Absol. Fehler ml	Relativ- fehler %
30	blaugrün-rosa	0,1N - H ₂ SO ₄	0,1N - NaOH	-0,03	-0,33
30	blaugrün-rosa	0,05N - H ₂ SO ₄	0,05N - NaOH	+0,02	+0,22
30	blaugrün- hellgrün	0,01N - H ₂ SO ₄	0,01N - NaOH	+0,01	+0,11
30	blaugrün-gelb	0,01N - H ₂ SO ₄	0,01N - NaOH	+0,05	+0,53
30	blau-rot	0,1N - HCl	0,1N - NaOH	-0,01	-0,11
30	blau-gelb	0,1N - HCl	0,1N - NaOH	0,00	0,00
30	blau-rot	0,05N - HCl	0,05N - NaOH	+0,01	+0,11
30	blau-gelb	0,05N - HCl	0,05N - NaOH	+0,03	+0,33
30	blau-grün	0,01N - HCl	0,01N - NaOH	+0,11	+1,16
30	blau-gelb	0,01N - HCl	0,01N - NaOH	+0,16	+1,70
30	blau-gelb	0,1N - H ₃ PO ₄	0,1N - NaOH	+0,03	+0,30
30	blau-rot	0,1N - NH ₄ OH	0,1N - NaOH	+0,03	+0,58
30	blau-gelb	0,1N - NH ₄ OH	0,1N - NaOH	+0,06	+1,16
30	blau-gelb	0,05N - NH ₄ OH	0,05N - NaOH	+0,01	+0,21
30	blaugrün- violett	0,01N - NH ₄ OH	0,01N - NaOH	+0,01	+0,09

Tabelle 5 Resultate der acidobasischen Titrationen für den Indikator
2-hydroxy-5-(p-Carboxyäthylester)-anilino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)-phenoxazoniumchlorid

Tropfenzahl 0,02% Indik. auf 10ml Lösung	Farbumschlag	Tit. Substanz	Tit. Reagens	Absol. Fehler ml	Relativ- fehler %
40	violett-rot	0,1N-H ₂ SO ₄	0,1N-NaOH	-0,05	-0,54
40	violett-rot	0,05N-H ₂ SO ₄	0,05N-NaOH	+0,04	+0,44
40	violett-blau	0,01N-H ₂ SO ₄	0,01N-NaOH	+0,16	+1,70
40	blau-rot	0,1N-HCl	0,1N-NaOH	-0,01	-0,11
40	blau-rot	0,05N-HCl	0,05N-NaOH	+0,02	+0,22
40	blau-violett	0,01N-HCl	0,01N-NaOH	+0,12	+1,27
40	blau-rot	0,1N-HAc	0,1N-NaOH	-0,03	-0,33
40	blaugrün- violettrot	0,05N-HAc	0,05N-NaOH	-0,03	-0,33
40	blaugrün- violett	0,01N-HAc	0,01N-NaOH	+0,31	+3,33
40	blau-rosa	0,1N-H ₃ PO ₄	0,1N-NaOH	+0,09	+0,58
40	violett-rot	0,1N-NH ₄ OH	0,1N-NaOH	+0,10	+1,94
40	violett-rot	0,05N-NH ₄ OH	0,05N-NaOH	+0,02	+0,42
40	blaugrün- violettrot	0,01N-NH ₄ OH	0,01N-NaOH	-0,02	-0,18

Tabelle 6 Resultate der acidobasischen Titration für den Indikator
2-hydroxy-5-anilino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)phenoxazoniumchlorid

Tropfenzahl 0,02% Indik. auf 10 ml Lösung	Farbumschlag	Tit. Substanz	Tit. Reagens	Absol. Fehler	Relativ- fehler
45	violett-rot	0,1N-H ₂ SO ₄	0,1N-NaOH	-0,05	-0,54
45	violett-rot	0,05N-H ₂ SO ₄	0,05N-NaOH	+0,04	+0,44
45	violett-rot	0,01N-H ₂ SO ₄	0,01N-NaOH	+0,16	+1,70
45	blau-rot	0,1N-HCl	0,1N-NaOH	-0,02	-0,22
45	blau-rot	0,05N-HCl	0,05N-NaOH	+0,13	+1,41
45	blau-rotviolett	0,01N-HCl	0,01N-NaOH	+0,18	+1,91
45	blau-rot	0,1N-HAc	0,1N-NaOH	-0,02	-0,22
45	blau-rot	0,05N-HAc	0,05N-NaOH	-0,01	-0,11
45	blau-rotviolett	0,01N-HAc	0,01N-NaOH	+0,31	+3,33
45	violett-rot	0,05N-NH ₄ OH	0,05N-NaOH	+0,03	+0,63
45	blau-rotviolett	0,01N-NH ₄ OH	0,01N-NaOH	+0,24	+2,19

Tabelle 7 Resultate der acidobasischen Titrationen für den Indikator
2-hydro xy-5-p-methoxyanilino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)-phenoxazoniumchlorid

Tropfenzahl 0,02% Indik. auf 10ml Lösung	Farbumschlag	Tit. Substanz	Tit. Reagens	Absol. Fehler ml	Relativ- fehler %
40	violett-rot	0,1N-H ₂ SO ₄	0,1N-NaOH	-0,04	-0,44
40	violett-rot	0,05N-H ₂ SO ₄	0,05N-NaOH	+0,03	+0,33
40	violett-rot	0,01N-H ₂ SO ₄	0,01N-NaOH	+0,21	+2,22
40	blau-rot	0,1N-HCl	0,1N-NaOH	-0,02	-0,22
40	blau-rot	0,05N-HCl	0,05N-NaOH	+0,03	+0,33
40	blau-rosa	0,01N-HCl	0,01N-NaOH	+0,16	+1,70
40	blau-rot	0,1N-HAc	0,1N-NaOH	-0,03	-0,33
40	blau-rot	0,05H-Hac	0,05-NaOH	+0,09	+1,00
40	blau-rosa	0,01N-HAc	0,01N-NaOH	+0,22	+2,36

Resultate und Diskussion

Bei praktischer Anwendung der untersuchten Substanzen wurde gefunden, dass man diese als Neutralisationsindikatoren bei der Bestimmung von starken Säuren im Falle ihrer Titration mit starken Basen ausnutzen kann. Einige von ihnen kann man zur Bestimmung von schwachen Säuren anwenden. Fast alle sind für die Bestimmung von Ammoniumhydroxid sehr gut geeignet. Die Verwendungsmöglichkeit dieser Indikatoren für verschiedene volumetrische Bestimmungen kann man von den Tab. 2-7 herauslesen.

Ionisierte Formen der Aminophenoxazine sind gut im Äthanol, teilweise auch im Wasser löslich. Ihre Basen sind nur begrenzt im Äthanol, sehr schlecht im Wasser löslich. Bei manchen Substanzen gibt es nur so kleine Löslichkeit, dass es in der Umgebung des Äquivalenzpunktes zum Übergang einer basischen Form in eine unechte Lösung — und zwar über hell — grüne in reingelbe Färbung der Lösung kommt. Dieser Effekt ist für Meldolas-Blau-Derivate (Ind. (2), (3)) charakteristisch. In manchen Fällen kann man gerade diesen Effekt für volumetrische Bestimmungen ausnutzen. Der Farbumschlag ins Grün oder Reingelb oder direkt von Rot ins Gelb ist ganz gut wahrnehmbar, reproduzierbar und in manchen Fällen auch mit der potentiometrischen Titration ganz gut übereinstimmend.

Bei den Muscarin-Derivaten begegnet man einem ähnlichen Effekt nicht. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Molekül hat eine bessere Löslichkeit im Äthanol oder im Wasser zu Folge. Unter Benutzung dieser Substanzen pflegt der Farbübergang sehr verschleppt zu sein und manchmal ist es auch nötig im Verlauf der Bestimmungen eine Referenzlösung zur Verfügung haben.

Dieser Umstand ist durch Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Farbstoffmolekül herbeigeführt, die imstande ist während der Titration ein Proton abzuspalten, was auch zur Bildung von mehreren Farbtönen im Verlauf der Titration namentlich bei der Bestimmung von Basen durch Säuren führen kann. Wegen der schlechten Löslichkeit von Basen der Meldolas-Blau-Derivate sowie wegen Ionisierung der Hydroxylgruppe bei Muscarin-Derivaten sind diese Substanzen für die Bestimmung von Basen nicht brauchbar.

Die Schwefelsäure- sowie Chlorwasserstoffsäurebestimmungen für sämtlich benutzte Indikatoren bieten sehr gute Ergebnisse dar. Zur Äquivalenz kommt es beim Farbübergang des Indikators vom Blau oder Violett ins Rot. Bei den Indikatoren (2) und (3) kommt es im Bereich des Äquivalenzpunktes unter Zugabe von 0,01—0,02 ml Natrium (oder Kalium) hydroxid zum Farbumschlag einer grünen oder roten Färbung der titrierten Substanz in einen reingelben Ton. Der Farbübergang von Blau nach Gelb ist sehr nett und die Verbrauchsmenge von Reagens nähert sich einer bei potentiometrischer Titration angegebenen. Die Titrationsen, die mit 0,01-N Lösungen durchgeführt wurden, sind mit höheren Relativfehlern behaftet. Aus diesem Grunde wird die Anwendung von 0,1N bis 0,05 Lösungen der angegebenen Säuren empfohlen.

Essigsäurebestimmungen glücken ganz gut mit denjenigen Indikatoren, die maximale pK_a -Werte besitzen und im Wasser löslicher sind. Es handelt sich um Indikatoren 4,5 und 6. Ein geeignetes Konzentrationsgebiet für diese Bestimmungen stellen 0,1 bis 0,05N-Lösungen dar. Bei den verdünnten Essigsäurelösungen gewinnt man schon bedeutend hohe Relativfehler. Die übrigen Indikatoren sind für Essigsäurebestimmungen nicht geeignet.

Der untersuchte Indikatorensetz eignet sich für Phosphorsäurebestimmungen nicht. Am besten erweist sich der Indikator (3), da es bei ihm nach der Neutralisation der Phosphorsäure zum Farbübergang ins Gelbe kommt. Die Titration von Phosphorsäure unter Anwendung der übrigen Indikatoren ist unscharf und die angegebenen absoluten Werte stellen den Durchschnittswert von zehn Bestimmungen vor.

Bei den Ammoniumhydroxidbestimmungen erwiesen sich die Indikatoren 1 und 2 als sehr geeignet. Unter Anwendung des Indikators 1 kommt es im Äquivalenzpunkt zum Farbübergang von Blau ins Rot. Beim Indikator (2) geht im Äquivalenzpunkt die blaue Färbung in eine rote über. Unter Zugabe des weiteren Tröpfchens kommt es zum Farbübergang ins Gelb. Bei den Titrationsen von 0,01N-Lösungen kann man aber schon weit höhere Absolutfehler verzeichnen. Die Derivate von Meldolas Blau sowie Muscarin eignen sich für die Bestimmungen von starken Basen nicht. Meldolas-Blau-Derivate, die in alkalischer Lösung gelb gefärbt sind, gehen unter Zugabe von Säuren nur sehr allmählich und noch erst beim Säureüberschuss in eine blaue Färbung über.

Im allgemeinen lässt sich sagen, dass die Derivate von Meldolas Blau im Vergleich zu Muscarin-derivaten, als acidobasische Indikatoren bei den Titrationsen im wässrigen Medium bessere Anwendungsmöglichkeiten bieten. Wenn auch bei den Titrationsen unter Anwendung der angeführten Indikatoren genaue Ergebnisse erzielt wurden, so scheint es trotzdem, dass diese Indikatoren eine vielseitigere Anwendung bei den acidobasischen Titrationsen in nichtwässrigen Medien oder als Oxydations-Redoxindikatoren erreichen werden.

LITERATUR

- [1] *Stuška V., Golovina A. P., Alimarin I. P.*: Collection 34, 221 (1969).
- [2] *Stuška V., Stránský Z.*: Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Facultas Rerum Naturalium, Tom 21, 251 (1966).
- [3] *Stránský Z., Stuška V.*: Mh. Chem. 95, 1555 (1964).
- [4] *Stuška V., Stránský Z.*: Collection 32, 3863 (1967).
- [5] *Kaplan I.*: Ber. 63, 1589 (1930).
- [6] *Stuška V., Stránský Z., Ružička E.*: Coll. 28, 1399 (1963).
- [7] *Stránský Z., Stuška V.*: Chem. zvesti 22, 341 (1968).
- [8] *Stránský Z., Stuška V.*: Chem. zvesti 22, 424 (1968).