

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

Eduard Ružička; Jiří Stranyánek
Bromfenthiaziny jako bichromatometrické indikátory

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
7 (1966), No. 1, 237--241

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119853>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1966

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 CSc. Eduard Ružička*

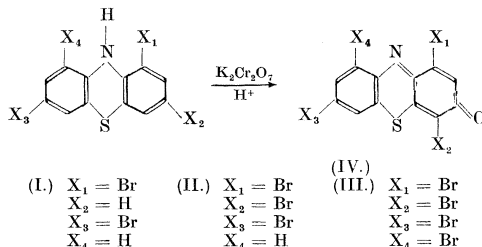
BROMFENTHIAZINY JAKO BICHROMATOMETRICKÉ INDIKÁTORY

EDUARD RUŽIČKA A JIŘÍ STRANYÁNEK

(Došlo dne 28. června 1965)

Bromaci fenthiazinu v kyselině octové připravili Bodea a Raileanu [1] použitím různého množství bromu 3,7-dibromfenthiazin (I.), 1,3,7-tribromfenthiazin (II.) a 2,3,7,9-tetrabromfenthiazin (III.). Oxydači těchto bromfenthiazinů v prostředí kyseliny ledové octové a acetanhydridu dvojechromanem draselným získali odpovídající bromfenthiazony — (3). (IV.) jako červeně zbarvené látky.

Oxydace bromfenthiazinů na bromfenthiazony — (3) probíhá též v koncentrované kyselině sírové a lze ji vyjádřit schématem:



Reakce bromfenthiazinů v roztoku koncentrované kyseliny sírové s dvojechromanem draselným byla sledována potenciometricky a z potenciometrických křivek, které svědčí o ireversibilním průběhu reakce, byly vypočteny formální oxidační potenciály. Tyto obnáší u 3,7-dibromfenthiazinu (I) 0,491 V, u 1,3,7-tribromfenthiazinu (II.) 0,552 V a u 1,3,7,9-tetrabromfenthiazinu (III.) 0,610 V.

Barevných změn, které provázejí oxydaci bromfenthiazinů v bromfenthiazony — (3) (IV.) roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v prostředí jak kyseliny chlorovodíkové, tak také kyseliny sírové z modrého zbarvení v červenohnědé, bylo využito k indikaci ekvivalentního bodu při bichromatometrickém stanovení iontů Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$.

Experimentální část

Použitá činidla a přístroje

Všechny použité bromfenthiaziny (I.), (II.), (III.) byly syntetizovány podle Bodea a Raileanu [1] a čistota byla kontrolována bodem tání.

Potenciometrická měření byla prováděna na potenciometru „Ionoscop“ (Laboratorní přístroj n. p.) za použití lesklé platinové elektrody jako indikační a nasycené kalomelové elektrody jako srovnávací.

Titrováno bylo za použití mikrobyřety a elektromagnetické míchačky.

10^{-3} M roztok 3,7-dibromfenthiazinu (I.) byl získán rozpuštěním 0,0357 g látky ve 100 ml, 96%-ní kyselině sírové (p. a.).

10^{-3} M roztok 1,3,7-tribromfenthiazinu (II.) byl získán rozpuštěním 0,0436 g látky ve 100 ml 96%-ní kyselině sírové (p. a.).

10^{-3} M roztok 1,3,7,9-tetrabromfenthiazinu (III.) byl získán rozpuštěním 0,0515 g látky ve 100 ml 96%-ní kyselině sírové (p. a.).

10^{-2} M — $K_2Cr_2O_7$ byl připraven rozpuštěním 0,2942 g $K_2Cr_2O_7$ (p. a.) ve 100 ml destilované vody.

0,1 N- $K_2Cr_2O_7$ byl připraven rozpuštěním 4,9037 g $K_2Cr_2O_7$ (p. a., preparát Lachema, n. p.) v 1000 ml destilované vody.

0,1 N- $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ byl připraven rozpuštěním 39,216 g této soli (p. a., preparát Lachema n. p.) v 1000 ml destilované vody.

0,1 N- $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ byl připraven rozpuštěním 42,241 g této soli (p. a., preparát Lachema n. p.) v 1000 ml destilované vody.

Roztok Sn^{2+} iontů byl připraven rozpuštěním $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ v 4 N-HCl, jeho titer byl stanoven bichromatometriky [2]; 1 ml roztoku obsahoval 2,655 mg Sn^{2+} .

Roztok iontů Ti^{3+} byl získán ředěním 15%-ního roztoku $TiCl_3$ (p. a., preparát Lachema n. p.) 2 N-HCl, titer byl stanoven bichromatometriky [3]; 1 ml obsahoval 4,790 mg Ti^{3+} .

Používané indikátory byly připraveny rozpuštěním 0,5 g látky (I.), (II.) a (III.) ve 100 ml 96%-ní kyselině sírové (p. a.).

Všechny chemikálie v této práci používané byly čistoty p. a.

Potenciometrické sledování reakce

K jednotlivým potenciometrickým stanovením bylo bráno vždy 5 ml 10^{-3} M roztoku 3,7-dibromfenthiazinu (I.), 1,3,7-tribromfenthiazinu (II.) a 1,3,7,9-tetrabromfenthiazinu (IV.) v 96%-ní H_2SO_4 a byly titrovány z mikrobyřety 10^{-2} M- $K_2Cr_2O_7$ v titrační nádobě za usilovného míchání magnetickou míchačkou. Teplota byla udržována na teplotě 25 °C. Jako indikační elektrody bylo použito lesklé platinové elektrody a nasycené kalomelové elektrody jako srovnávací. Potenciál se ustaloval uspokojivě. Z potenciometrických křivek, které poukazují na ireversibilní děj, byly zjištěny formální oxidační potenciály E_0' , potenciální inflexe E' a směrnice tečny v bodě ekvivalence $\Delta E/\Delta V$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Odměrné stanovení roztokem 0,1 N- $K_2Cr_2O_7$.

Odměrná stanovení byla prováděna tak, že k stejnému objemu odměrného roztoku iontů Fe^{2+} a $[FeC(N)_6]^{4-}$ byl přidán stejný objem konc. kyseliny sírové a 6 kapek indikátoru; u stanovení iontů Sn^{2+} a Ti^{3+} stejný objem kyseliny chlorovodíkové a 3–10 kapek indikátoru. U posledních dvou bylo pracováno v inertní atmosféře CO_2 a bylo použito byřety pro

Tabulka I

Použitá látka	Eo' (V)	E' (V)	E/AV
3,7-dibromfenthiazin (I.)	0,491	0,670	5 200
1,3,7-tribromfenthiazin (II.)	0,552	0,668	5 600
1,3,7,9-tetrabromfenthiazin (III.)	0,720	0,610	3 500

titraci v inertní atmosféře. U stanovení iontů Fe^{2+} byl sledován i vliv přítomnosti kyseliny fosforečné[4] a bylo zjištěno, že malá množství H_3PO_4 nemají vliv na výsledek stanovení, kdežto větší množství stanovení ruší.

Barevné přechody u indikátorů (I.), (II.) a (III.) probíhají z modré nebo fialověmodré do červené až červenohnědé. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce II.—V.

Tabulka II

Stanovení $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} : \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Dáno Fe^{2+} v mg	konc. H_2SO_4 v ml	1M- H_3PO_4 v ml	Indikátor počet kapek	Nalezeno v mg	Chyba v %
55,85	10	—	6 (III.)	55,85	—
55,85	5	—	6 (III.)	55,90	0,09
55,85	10	1	6 (III.)	56,13	0,50
55,85	10	3	6 (III.)	54,17	—3,0

Tabulka III

Stanovení $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O} : [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Dáno $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ v mg	konc. H_2SO_4 v ml	Indikátor počet kapek	Nalezeno v mg	Chyba v %
106,0	5	3 (III.)	106,00	—
212,0	10	3 (III.)	213,00	0,5
212,0	10	6 (III.)	213,00	0,5
212,0	8	6 (III.)	207,70	—2,0

Tabulka IV

Stanovení $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} : \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$

Dáno Sn^{2+} v mg	konc. HCl v ml	Indikátor počet kapek	Nalezeno v mg	Chyba v %
26,55	10	3 (I.)	26,49	—0,22
26,55	10	6 (I.)	26,55	—
26,55	10	10 (I.)	26,55	—
26,55	10	6 (II.)	26,49	—0,22
26,55	10	6 (III.)	26,52	—0,15

Tabulka V

Stanovení $TiCl_3$: $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$

Dáno Ti^{3+} v mg	Použitá kyselina v ml	Indikátor počet kapek	Nalezeno v mg	Chyba v %
23,95	10 konc. HCl	6 (I.)	23,95	—
23,95	10 10% ml HCl	6 (I.)	23,90	-0,20
23,95	10 2 N-HCl	6 (I.)	24,21	1,02
23,95	5 konc. H_2SO_4	6 (II.)	24,18	0,96
23,95	5 konc. H_2SO_4	6 (III.)	24,18	0,96

Diskuse

Oxydace bromfenthiazinů (I.), (II.) a (III.) roztokem $K_2Cr_2O_7$ v prostředí kyseliny sírové na odpovídající bromfenthiazony-(3) (IV.) byly sledovány potenciometricky a jsou provázány barevnými změnami, a to ze zelenomodré v hnědočervené. Byly zjištěny formální oxidační potenciály pro 3,7-dibromfenthiazin (I.), 0,491 V, pro 1,3,7-tribromfenthiazin (II.) 0,552 V a pro 1,3,7,9-tetrabromfenthiazin (III.) 0,610 V.

Barevných změn, které vznikají při oxydaci těchto bromfenthiazinů bylo využito k indikaci ekvivalentního bodu při bichromatometrických stanoveních iontů Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} a $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Pro stanovení iontů Fe^{2+} a $[Fe(CN)_6]^{4-}$ je vhodný indikátor 1,3,7,9-tetrabromfenthiazin (III.) v prostředí kyseliny sírové, kde přidáním indikátoru vzniká modrozelené zbarvení, které před bodem ekvivalence přejde v modré a v bodě ekvivalence v hnědočervené. U stanovení iontů Fe^{2+} malé množství kyseliny fosforečné stanovení nepřekáží, větší množství však stanovení ruší. Při použití indikátorů 3,7-dibromfenthiazinu (I.) a 1,3,7-tribromfenthiazinu (II.) přechází modrozelené zbarvení v hnědočervené již před bodem ekvivalence, přechod barevný není dostatečně ostrý a proto tyto látky nejsou pro uvedené ionty vhodnými indikátory.

Pro stanovení iontů Sn^{2+} a Ti^{3+} jsou použitelné všechny uvedené indikátory, a to pro ionty Sn^{2+} v prostředí kyseliny chlorovodíkové, pokud její koncentrace neklesne pod 2 N-HCl, je nevhodnějším 3,7-dibromfenthiazin (I.), který po přidání k stanovovanému roztoku jej barví zeleně, před bodem ekvivalence přejde v modré a v bodě ekvivalence v hnědočervené zbarvení. U látek (II.) a (III.) vzniká zelené zbarvení po přidání k stanovovanému roztoku a v bodě ekvivalence přechází v červenohnědé.

Pro stanovení iontů Ti^{3+} v prostředí kyseliny chlorovodíkové je vhodný jako indikátor jen 3,7-dibromfenthiazin (I.), který barví roztoky iontů Ti^{3+} modrozelené a v bodě ekvivalence přechází v žlutohnědé. Pracujeme-li v prostředí kyseliny sírové je možno použít též indikátorů 1,3,7-tribromfenthiazinu (II.) a 1,3,7,9-tetrabromfenthiazinu (III.), kde modrozelené roztoky přecházejí v bodě ekvivalence v hnědočervené.

Všechna bichromatometrická stanovení iontů uváděných v této práci lze titrovat s přesností, která nepřesáhne chybu $\pm 0,5 \%$.

LITERATURA

- [1] *Bodea, C., Raileanu, M.*: Ann. Chem. **631**, 194 (1960).
- [2] *Sáz, E.*: Chem. Zentr. **1926**, I, 2725.
- [3] *Someya K.*: Z. anorg. Chem. **152**, 380 (1926).
- [4] *Sareer, L. A., Kolthoff, I. M.*: J. Am. Chem. Soc. **53**, 2902, 2906 (1931).

РЕЗЮМЕ

БРОМФЕНТИАЗИН В КАЧЕСТВЕ БИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ

ЭДУАРД РУЖИЧКА, ИРЖИ СТРАНЯНЕК

3,7-дибромфентиазин (I), 1, 3, 7-трибромфентиазин (II) и 1, 3, 7, 9-тетрабромфентиазин (III) в кислой среде серной кислоты и соляной кислоты являются подходящими индикаторами для определения ионов Fe^{2+} , Sn^{2+} , Tl^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ для бихроматометрических титраций.