

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

Eduard Ružička

Aminophenoxazone als stannometrische Redox-Indikatoren

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
8 (1967), No. 1, 143--148

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119866>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1967

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. Eduard Ružička, kandidát věd*

Aminophenoxazone als stannometrische Redox-Indikatoren

Eduard Ružička

(Eingelangt am 1. Juli 1966)

Wie schon vorher darauf hingewiesen wurde, kann man potentiometrisch die Aminophenoxazone durch Zinn-(II)-chlorid im Milieu 6 N-HCl¹⁾ feststellen. Diese werden in saurem Medium rot verfärbt und werden auf grünblaue oder violettblaue Semichinone bzw. bis auf farblose Leukverbindungen reduziert.

Auch wenn man bei dem Bestimmungsmessen einige Indikatoren²⁻⁹⁾ verwendet, hat man im Bezug zu oben erwähnten Eigenschaften 2-Aminophenoxazon-(3,⁹⁾ (I.), 2-Acetaminophenoxazon-(3-)¹⁰⁾ (II.), 7-Aminophenoxazon-(3)¹¹⁾ (III.), 1-Methyl-7-aminophenoxazon-(3)¹¹⁾ (IV.), 1-Hydroxy-7-aminophenoxazon-(3)¹¹⁾ (V.), 1-Methyl-7-dimethylaminophenoxazon-(3)¹²⁾ (VI.) und 1-Hydroxy-7-dimethylaminophenoxazon-(3)¹²⁾ (VII.) geprüft für die Möglichkeit ihrer Anwendung als stannometrische Indikatoren. Es wurde festgestellt, dass ihr formal normales Redox-Potential positiv ist¹³⁾ und bei pH 0,2—1,78 371—512 mV beträgt. Aus diesem Grunde ist es möglich, sie als Redox-Indikatoren zu verwenden.

Durch Titration mittels der Lösung von 0,01 N—SnCl₂ kann man im Milieu von Chlorwasserstoffsäure die Ionen Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [PtCl₆]²⁻ und VO₃ bestimmen. Aus organischen Substanzen kann man in äthanolischem Milieu der Chlorwasserstoffsäure Nitroso-Verbindungen bestimmen, wo man als Modellsubstanzen 1-Nitroso-2-naphtol, p-Nitrosodimethylanilin und p-Nitrosodiethylanilin verwendet hat. Man kann ebenfalls Azobenzene bestimmen.

Experimenteller Teil

Reagenzien und Apparate

Die Stammlösung 0,01 N-SnCl₂ wurde durch das Auflösen von 1,3 g SnCl₂ · H₂O (p. a. Lachema) in 4 N-HCl vorbereitet und auf 1000 ml ergänzt. Der Titer der Lösung wurde auf 0,01 N-K₂Cr₂O₇ bestimmt. Die Lösung hat man in einer Burette für inerte Titration in CO₂ Atmosphäre aufbewahrt und täglich kontrolliert.

Die Standardlösung 0,01 N-K₂Cr₂O₇ wurde durch Auflösung von 0,4903 g K₂Cr₂O₇ (p. a. Präparat Lachema) vorbereitet, welches man bei einer Temperatur von 200 °C im voraus ausgedörrt und dann in 1000 ml dest. Wasser gelöst hat.

Die Lösungen 0,01 N-K₃[Fe(CN)₆] und 0,01 N-NH₄VO₃ wurden durch Auflösen von 3,2918 g K₃[Fe(CN)₆] (p. a. PräparatMerck) und 1,1699 g NH₄VO₃ (p. a. Präparat Lachema) vorbereitet, ständig in 1000 ml dest. Wasser.

Die Lösung von 0,01 N-Fe³⁺ Ionen wurde durch Auflösung von 4,8221 g NH₄·Fe(SO₄)₂·12 H₂O (p. a. Präparat Lachema) in dest. Wasser vorbereitet, welches man mittels 4 ml 4 N-H₂SO₄ im voraus angesäuert hat und dann mit dest. Wasser auf 1000 ml nachgefüllt.

Zur Vorbereitung von 0,01 N-(PtCl₆)²⁻ Lösung hat man 0,6476 g H₂[PtCl₆]·6 H₂O (p. a. Präparat Safina) in 250 ml dest. Wasser aufgelöst. 1 ml hat 0,9705 mg Pt enthalten. Die Lösung 0,01 N Nitroso-Verbindungen hat man durch Auflösung von 0,10822 g 1-Nitroso-2-naphtol (p. a. Präparat Lachema), 0,09368 g p-Nitrosodimethylanilin, und 0,1138 g p-Nitrosodiethylanilin (p. a. Präparat Lachema), ständig in 250 ml 96 %igem Äthanol gewonnen. 1 ml Lösung hat 0,3644 mg 1-Nitroso-2-naphtol, 0,3396 mg p-Nitrosodimethylanilin und 0,4415 mg p-Nitrosodiethylanilin enthalten. Die Lösung 0,01 N Azobenzen wurde durch Auflösen von 0,1138 g Azobenzen (p. a. Präparat Lachema) in 250 ml 96 %igem Äthanol vorbereitet. 1 ml Lösung hat 0,2523 mg Azobenzen enthalten.

Die gebrauchten Säuren wiesen eine Reinheit von p. a. auf. Die gebrauchten Indikatorlösungen I.–VII. wurden so wie in früherer Arbeit¹³⁾ bereitet.

Stannometrische Bestimmung einiger Ionen

Die quantitative Bestimmung von Ionen hat man in der Weise vorgenommen, dass man zu 5 ml der geprüften Lösung, Chlorwasserstoffsäure zugefügt hat, und zwar bei der Bestimmung von Ionen Fe³⁺ 5 ml konz. Chlorwasserstoffsäure (T = -60—70 °C), bei Cr₂O₇²⁻ 10 ml 4 N-HCl (T = 70—75 °C), bei VO₃⁻ 10 ml konz. Chlorwasserstoffsäure (T = 60—70 °C), bei [Fe(CN)₆]³⁻ 10 ml konz. Chlorwasserstoffsäure (Wohnraumtemperatur) und bei [PtCl₆]²⁻ 10 ml konz. Chlorwasserstoffsäure (T = 60—80 °C). Nach Zugabe von 2 Tropfen Indikatoren I.–VII. wird in CO₂-Strom bis zum Farbumschlag titriert. Bei der Bestimmung von Ionen VO₃⁻ fügt man vor der Beendigung der Titration noch 2 Tropfen Indikatoren hinzu mit Ausnahme der Indikatoren IV. und VI., um einen prägnanteren farbigen Übergang zu erreichen, da die Intensität der Verfärbung im Laufe der Titration nachlässt. Bei der Bestimmung von Ionen [Fe(CN)₆]³⁻ wird nur bis zur schwachen Rosaverfärbung titriert und nachher kommt es bloss durch ein intensives Mischen zur Entfärbung der Lösung. Die Bestimmungsergebnisse führt die Tabelle 1—5 an.

Tabelle 1

Titration NH₄·Fe(SO₄)₂·12 H₂O : Fe³⁺ → Fe²⁺

Gegeben mg Fe	Indikator	Färbung nach Reaktion	Gefunden mg Fe	Fehler %
2,792	(I.)	farblos bis blaug	2,799	0,25
2,792	(II.)	farblos bis blaug	2,803	0,39
2,792	(III.)	farblos bis blaug	2,784	-0,28

Tabelle 2

Titration $K_2Cr_2O_7 : Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$

Gegeben mg $Cr_2O_7^{2-}$	Indikator	Färbung nach Reaktion	Gefunden mg $Cr_2O_7^{2-}$	Fehler %
1,800	(I.)	grünlich	1,802	0,11
1,800	(II.)	grünlich	1,812	0,66
1,800	(III.)	grünlich	1,806	0,33
1,800	(IV.)	grünlich	1,804	0,23
1,800	(V.)	grünlich	1,814	0,78
1,800	(VI.)	blau	1,806	0,33
1,800	(VII.)	blauviolett	1,810	0,55

Tabelle 3

Titration $NH_4VO_3 : VO_3^- \rightarrow VO_2^+$

Gegeben mg VO_3^-	Indikator	Färbung nach Reaktion	Gefunden mg VO_3^-	Fehler %
4,947	(I.)	grün	4,978	0,62
4,947	(II.)	grünlich	4,967	0,40
4,947	(III.)	blau	4,897	-0,93
4,947	(IV.)	blau	4,967	0,40
4,947	(V.)	blau	4,978	0,62
4,947	(VI.)	blau	4,978	0,62
4,947	(VII.)	blau	4,978	0,62

Tabelle 4

Titration $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O : [PtCl_6]^{2-} \rightarrow [PtCl_4]^{2-}$

Gegeben mg Pt	Indikator	Färbung nach Reaktion	Gefunden mg Pt	Fehler %
4,852	(I.)	farblos	4,858	0,12
4,852	(II.)	farblos	4,909	1,18
4,852	(III.)	farblos	4,869	0,35
4,852	(IV.)	farblos	4,858	0,12
4,852	(V.)	farblos	4,902	1,03
4,852	(VI.)	farblos	4,890	0,78
4,852	(VII.)	farblos	4,898	0,95

Tabelle 5

Titration $K_3[Fe(CN)_6] : [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$

Gegeben mg $[Fe(CN)_6]^{3-}$	Indikator	Färbung nach Reaktion	Gefunden mg $[Fe(CN)_6]^{3-}$	Fehler %
10,598	(I.)	rosa dann farblos	10,680	0,77
10,598	(II.)	rosa dann farblos	10,680	0,77
10,598	(III.)	rosa dann farblos	10,632	0,32
10,598	(IV.)	rosa dann farblos	10,641	0,40
10,598	(V.)	farblos	10,641	0,40
10,598	(VI.)	farblos	10,641	0,40
10,598	(VII.)	farblos	10,641	0,40

Die stannometrische Bestimmung von Nitroso-Verbindungen und von Azobenzen

Als Modellverbindungen wurden für die stannometrische Bestimmung von Nitroso-Verbindungen äthanolische Lösungen 1-Nitroso-2-naphtol, p-Nitrosodimethylanilin und p-Nitrosodiethylanilin verwendet. Auch die äthanolische Lösung von Azobenzen wurde mittels Lösung 0,01 N-SnCl₂ titriert. Die Titrationen sind in der Weise durchgeführt worden, dass 5 ml äthanolischer Lösung in erwärmten Verbindungen durch Chlorwasserstoffsäure angesäuert wurde, und zwar: bei 1-Nitroso-2-naphtol 5 ml konz. Chlorwasserstoffsäure (T = 60 °C), bei p-Nitrosodimethylanilin und p-Nitrosodiethylanilin 15 ml konz. Chlorwasserstoffsäure (T = 60–70 °C) und bei Azobenzen 10 ml konz. Chlorwasserstoffsäure (T = 60–70 °C).

Tabelle 6

Titration 1-Nitroso-2-naphtol : C₁₀H₇(OH)NO → C₁₀H₇(OH)NH₂

Gegeben mg C ₁₀ H ₇ (OH)NO	Indikator	Gefunden mg C ₁₀ H ₇ (OH)NO	Fehler %
1,822	(I.)	1,805	-0,98
1,822	(II.)	1,800	-1,20
1,822	(III.)	1,825	0,16
1,822	(IV.)	1,809	-0,71
1,822	(V.)	1,831	0,49
1,822	(VI.)	1,811	-0,60
1,822	(VII.)	1,834	0,65

Zur angesäuerten und erwärmten Lösung angeführter Temperatur, fügt man 3–5 Tropfen Indikatoren hinzu und es wird bis zur Entfärbung titriert. Vor Beendigung der Titration kommt die ursprüngliche rote Verfärbung der Indikatoren zum Vorschein, welche durch allmähliche Titration 0,01 N-SnCl₂ und intensives Mischen entfärbt wird. Die Bestimmungsergebnisse werden in Tabellen 6–9 angeführt.

Tabelle 7

Titration p-Nitrosodimethylanilin : C₆H₄N(CH₃)₂NO → C₆H₄N(CH₃)₂·NH₂

Gegeben mg C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ ·NO	Indikator	Gefunden mg C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ ·NO	Fehler %
1,698	(I.)	1,704	0,35
1,698	(II.)	1,704	0,35
1,698	(III.)	1,694	-0,23
1,698	(IV.)	1,683	-0,88
1,698	(V.)	1,704	0,35
1,698	(VI.)	1,679	-1,23
1,698	(VII.)	1,683	-0,88

Tabelle 8

Titration p-Nitrosodiethylanilin : $C_6H_4N(C_2H_5)NO \rightarrow C_6H_4N(C_2H_5)_2 \cdot NH_2$

Gegeben mg $C_6H_4N(C_2H_5)_2NO$	Indikator	Gefunden mg $C_6H_4N(C_2H_5)_2NO$	Fehler %
2,207	(I.)	2,194	-0,59
2,207	(II.)	2,223	0,72
2,207	(III.)	2,186	-0,95
2,207	(IV.)	2,223	0,72
2,207	(V.)	2,200	-0,32
2,207	(VI.)	2,194	-0,59
2,207	(VII.)	2,218	0,50

Tabelle 9

Titration Azobenzol : $C_6H_5N=NC_6H_5 \rightarrow 2 C_6H_5 \cdot NH_2$

Gegeben mg Azobenzol	Indikator	Gefunden mg Azobenzol	Fehler %
1,261	(I.)	1,278	1,34
1,261	(II.)	1,270	0,70
1,261	(III.)	1,270	0,71
1,261	(IV.)	1,271	0,79
1,261	(V.)	1,270	0,71
1,261	(VI.)	1,268	0,55
1,261	(VII.)	1,276	1,19

Diskussion

Das positiv formale Redox-Potential 2-Aminophenoxazon-(3) (I.), 2-Acetaminophenoxazon-(3) (II.), 7-Aminophenoxazon-(3) (III.), 1-Methyl-7-aminophenoxazon-(3) (IV.), 1-Hydroxy-7-aminophenoxazon-(3) (V.), 1-Methyl-7-dimethylaminophenoxazon-(3) (VI.) und 1-Hydroxy-7-dimethylaminophenoxazon-(3) (VII.) ermöglicht die Ausnützung dieser Verbindungen als geeignete stannometrische Redox-Indikatoren. Die Reduktion durch Ionen Sn^{2+} geht im Milieu der Chlorwasserstoffsäure vor sich, bei Bildung grün-blauer oder violett-blauer Semichinone bis zu farblosen Leukverbindungen. Diese Farbumschläge ermöglichen die Indikation des Äquivalenzpunktes. Zur Titration hat man eine Burette für inerte Atmosphäre CO_2 verwendet. Die Titration ist mittels 0,01 N-SnCl₂-Lösung vorgenommen worden unter Anwendung einer inerten Atmosphäre. Auf die Indikatoren I.—VII. kann man Ionen Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ und VO_3^- titrieren. Wie aus der Tabelle 1—5 hervorgeht, sind für die Ionen Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ und $[PtCl_6]^{2-}$ die passendsten Indikatoren 2-Aminophenoxazon-(3) (I.), 7-Aminophenoxazon-(3) (II.) und 1-Methyl-7-aminophenoxazon-(3) (IV.) (mit Ausnahme der Ionen Fe^{3+}), wo der Fehler $\pm 0,5\%$ nicht abweicht. Für die Ionen Fe^{3+} sind sämtliche substituierten Derivate des 7-Aminophenoxazon-(3), d. h. IV.—VII. unbrauchbar. Bei den Ionen VO_3^- sind am passendsten 2-Acetaminophenoxazon-(3) (II.) und 1-Methyl-7-aminophenoxazon-(3) (IV.). Für die Ionen $[Fe(CN)_6]^{3-}$ kann man von 7-Aminopheno-

zon-(3) (III.) und seinen Derivaten IV.—VII. Gebrauch machen, wo die Resultate von dem Fehler $\pm 0.40\%$ abweichen.

Für die Mikro-Bestimmung von Nitroso-Verbindungen und von Azobenzen, welche in Äthanol unter Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure vorgenommen wurde, kann man alle geprüften Indikatoren I.—VII. benützen, der Fehler übersteigt nicht $\pm 1.34\%$. Der Anwendungsvorteil dieser Indikatoren besteht darin, dass vor Beendigung der Titration die ursprüngliche rote Verfärbung der Indikatoren zum Vorschein kommt, welche schon durch einige Tropfen 0.01 N-SnCl_2 und intensives Mischen entfärbt wird.

Literatur

- [1] *Kotouček M., Jiráček V., Ružička E.*: *Microchim. Acta.* [Wien] 1966, 501.
- [2] *Szabó G. Z., Sugar E.*: *Anal. Chem.* 22, 361 (1950).
- [3] *Szabó G. Z., Sugar E.*: *Anal. Chim. Acta* 6, 293 (1952).
- [4] *Kuchment M. L., Cengrinovič A. J.*: *Zavodskaja Lab. II*, 267 (1945).
- [5] *Szabó G. Z., Barthol L., Fiala J. S.*: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 3, 231 (1953).
- [6] *Ružička E.*: *Chem. listy* 51, 1814 (1957), *Collection* 23, 649 (1958).
- [7] *Ružička E.*: *Z. analyt. Chem.* Im Druck.
- [8] *Warynski T., Mdivani N.*: *Bull. Soc. Chim. France* 3, 626 (1908).
- [9] *Fischer O., Jonas O.*: *Chem. Ber.* 27, 2784 (1894).
- [10] *Kehrmann F.*: *Chem. Ber.* 39, 135 (1906).
- [11] *Musso H., Wager P.*: *Chem. Ber.* 94, 2551 (1961).
- [12] *Kotouček M., Martinek M., Ružička E.*: *Monatsh. Chem.* 96, 1433 (1965).
- [13] *Ružička E.*: *Microchim. Acta.* [Wien] 1967, 277.

Shrnutí

Aminofenoxazony jako stannometrické indikátory

EDUARD RUŽIČKA

Aminofenoxazony I.—VII. jsou v kyselém prostředí kyseliny chlorovodíkové pro svůj pozitivní formální redox-potenciál vhodnými stannometrickými indikátory pro stanovení iontů Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ a VO_3^- . V ethanolicém prostředí za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové jsou vhodné též pro stanovení 1-nitroso-2-naphtholu, p-nitrosodimethylanilinu, p-nitrosodiethylanilinu a azobenzenu.

Summary

Aminophenoxazones as Stannometric Indicators

EDUARD RUŽIČKA

In hydrochloric acid media aminophenoxazones I.—VII. have positive formal redox potentials and are, thus, suitable stannometric indicators for the determination of Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ and VO_3^- ions. In ethanolic solutions which contain hydrochloric acid they may be used for the determination of 1-nitroso-2-naphthol, p-nitrosodimethylanilin, p-nitrosodiethylanilin and azobenzene as well.