

CHARAKTERISIERUNG VON FARBÜBERGÄNGEN DER NITROPHENOXAZINFARBSTOFFE BEI DEN NEUTRALISIERUNGSTITRATIONEN IN NICHTWÄSSRIGEN MEDIEN

K. VYTRÁS^a und Z. STRÁNSKÝ^b

^a *Institut für analytische Chemie,*

Technische Hochschule für Chemie, 532 10 Pardubice, und

^b *Institut für analytische und organische Chemie, Palacký-Universität, 771 46 Olomouc*

Eingegangen am 6. Mai 1974

Es wurden die Farbübergänge der Nitrophenoxazine in Äthanol, Pyridin und Aceton spektrophotometrisch untersucht. Ihre objektive Bewertung wurde durch Umrechnung der Absorptionsspektren in die trichromatischen Koordinaten in den kolorimetrischen Systemen CIE-xy, CIE-uv und im komplementären Diagramm $Q_x Q_y$ ermöglicht. Die Empfindlichkeitsschwelle der Farbänderung wurde mit Hilfe des kolorimetrischen CIE-UVW Raums der gleichen Farbunterschiede getestet. Die untersuchten Farbstoffe können unter die Neutralisationsindikatoren mit ausgeprägten Farbänderungen eingeordnet werden, wobei sie auf Grund objektiver Bewertung für Titrationsen in den angeführten Medien empfohlen werden.

Nitrophenoxazinfarbstoffe wurden als Neutralisationsindikatoren zur Bestimmung schwacher Säuren in nichtwässrigen Medien, beispielsweise in Aceton und Pyridin¹ oder in Acetonitril², empfohlen. In diesen Lösungsmitteln und in 50%igem Äthanol wurden ihre protolytischen Gleichgewichte untersucht^{3,4}, sowie die Elektronenspektren der einzelnen Farbstoffe im Medium von 96%igem Äthanol publiziert⁵. Wie festgestellt wurde, weisen Nitrophenoxazine neben weiteren, für die Praxis vorteilhaften Eigenschaften Kontrastübergänge auf¹, mittels derer auch Titrationsen gelb- bis orangefarbener Säurelösungen ermöglicht werden. Bisher wurde jedoch die objektive Bewertung ihrer Farbübergänge, die als eine der Kriterien bei der Einführung neuer Indikatoren in die analytische Praxis empfohlen wurde⁶, nicht durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurden mittels früher beschriebener Verfahren^{7,8} hergestellte Indikatoren herangezogen. Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe des Beckman-Spektrophotometers DU, Modell G in 1,00 cm langen Quarzküvetten im Medium von 96%igem Äthanol, bei einigen Farbstoffen auch in Pyridin, gemessen. In Aceton wurden lediglich die Lagen der Absorptionsmaxima festgestellt. Die Spektren der sauren Indikatorenformen wurden in 0,1M-HCl in Äthanol, bzw. in 0,01M-HCl

in Pyridin, die Spektren ihrer basischen Formen in 0,02M-KOH in Äthanol, bzw. in 0,01M Tetra-butylammoniumhydroxid in Pyridin, bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die Konzentration der gemessenen Nitrophenoxazinlösungen bewegte sich in Grenzen von 10^{-5} bis 10^{-4} M, wo keine Abweichungen vom Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz erfolgte⁵.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Spezifizierung einer beliebigen Farbe im kolorimetrischen CIE-XYZ-Raum ist durch den Vektor R gegeben, dessen Komponenten X, Y, Z (allgemein R) aus den Werten der Transmittanzlösung der Summierungsprodukte im Wellenlängenbereich der sichtbaren Strahlung^{9,10} berechnet werden. Zur praktischen Veranschaulichung dient der Schnitt durch den kolorimetrischen Raum – das kolorimetrische Dreieck CIE-xy. Die Koordinaten im Dreieck (allgemein r) werden als

$$r = R/(X + Y + Z) \quad (1)$$

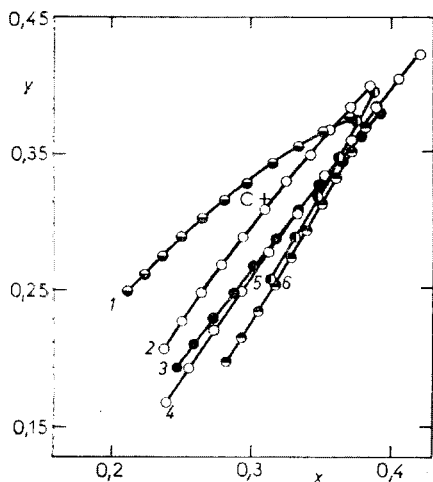


ABB. 1

Kurven des Farbübergangs der Nitrophenoxazinfarbstoffe im Dreieck CIE-xy

1 1,3,7,9-Tetranitrophenoxazin, 2 3-Nitrophenoxazin, 3 1,3,9-Trinitrophenoxazin, alle $4,0 \cdot 10^{-5}$ M; 4 9-Methyl-3-nitrophenoxazin, $6,0 \cdot 10^{-5}$ M; 5 1,3-Dinitrophenoxazin, 6 1,7-Dimethyl-3-nitrophenoxazin, beide $4,0 \cdot 10^{-5}$ M. Gemessen im Medium von 96%igem Äthanol; $l = 1,00$ cm.

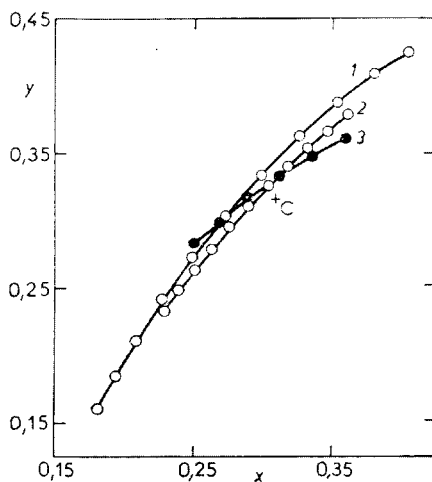


ABB. 2

Kurven des Farbübergangs von 1-Methyl-3-nitrophenoxazin im Dreieck CIE-xy

Gemessen im Medium von 96%igem Äthanol bei Konzentrationen von 1 $6,0 \cdot 10^{-5}$ M, 2 $4,0 \cdot 10^{-5}$ M und in Pyridin 3 $4,0 \cdot 10^{-5}$ M; $l = 1,00$ cm.

berechnet. Durch die trichromatischen Koordinaten x , y zusammen mit dem Wert der relativen Helligkeit Y wird dann die gegebene Farbtonung erfaßt.

Die Transmittanz T_λ der Lösung des zweifarbigen azidobasischen Indikators erweist sich als Funktion seiner Absorptionskoeffizienten

$$\log T_\lambda = - [\varepsilon_{HI}(1 - \delta) + \varepsilon_I \delta] c_1 l, \quad (2)$$

wo ε_{HI} und ε_I die Molarabsorptionskoeffizienten beider Indikatorenformen im Gleichgewicht $HI \rightleftharpoons I + H^+$, l die Dicke der Absorptionsschicht, c_1 die Gesamtkonzentration des Indikators und $\delta = [I]/c_1$ den Anteil der basischen Indikatorenform bedeuten. Wie die Gleichung (2) andeutet, kann die Transmittanzkurve im beliebigen Punkt des Indikatorübergangs aus den Absorptionsspektren seiner Grenzformen HI und I berechnet werden, da die Geltendmachung der z. B. durch Homokonjugation und Assoziation hervorgerufenen komplizierten Gleichgewichte vernachlässigbar ist^{4,5}. Die beispielsweise nach den Intervallen $\Delta\delta = 0,05$ berechneten Transmittanzkurven werden dann mittels der Methode der Summen auf die trichromatischen

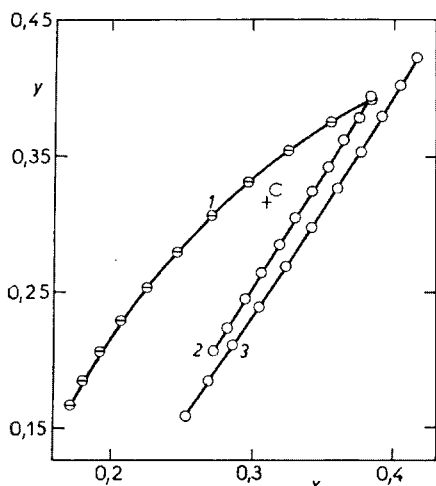


ABB. 3

Kurven des Farbübergangs von 1,3,7-Tri-nitrophenoxazin im Dreieck CIE- xy

1 $2,0 \cdot 10^{-5} M$ Lösung in Pyridin, 2 und 3 $2,0 \cdot 10^{-5} M$ und $4,0 \cdot 10^{-5} M$ Lösung in Äthanol; $l = 1,00$ cm.

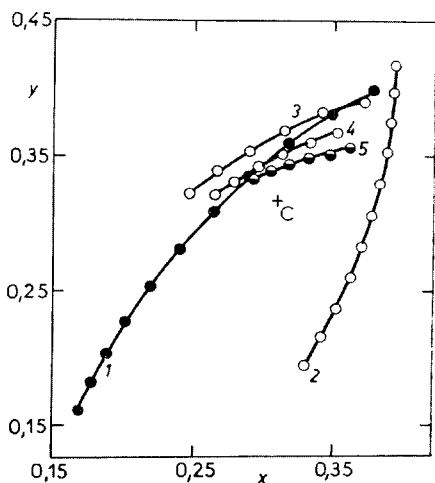


ABB. 4

Kurven des Farbübergangs von Nitrophenoxazinen im Dreieck CIE- xy

1,9-Dimethyl-3-nitrophenoxazinslösung 1 in Pyridin, $4,0 \cdot 10^{-5} M$, 2 in Äthanol, $5,5 \cdot 10^{-5} M$, 3,7-Dinitrophenoxazinslösung 3 und 4 in Äthanol, $2,4 \cdot 10^{-5}$ und $1,6 \cdot 10^{-5} M$; 5 in Pyridin, $2,0 \cdot 10^{-5} M$; $l = 1,00$ cm.

Maßzahlen verarbeitet, welche, im Dreieck CIE- xy veranschaulicht, die Farbübergangskurve des untersuchten Indikators geben. Zwecks Beschleunigung des Berechnungsvorgangs können automatische Rechner herangezogen werden. Die Teilprozeduren zur Kurvenberechnung von Farbübergängen der azidobasischen Indikatoren in kolorimetrischen Systemen wurden bereits früher¹¹ publiziert.

Die Kurven der Nitrophenoxazinfarbübergänge im Dreieck CIE- xy sind in Abb. 1 bis 4 angeführt. Zur vollständigen Charakterisierung gehört noch der Verlauf der Abhängigkeit des Hellbezugswertes Y vom Wert des Anteils δ , der für 1-Methyl-3-nitrophenoxazin in Abb. 5 veranschaulicht ist. Die Abhängigkeit $Y - \delta$ der übrigen Indikatoren zeigt einen ähnlichen Verlauf.

Die Absorptionsspektren dienen auch zur direkten Berechnung der komplementären Farbkoordinaten¹² im Dreieck $Q_x Q_y$. Die komplementären Koordinaten Q_x, Q_y weisen den Charakter physikalischer Konstanten auf und dienen neben der objektiven Charakterisierung vor allem bei den Berechnungen der Zusammensetzung von farb-

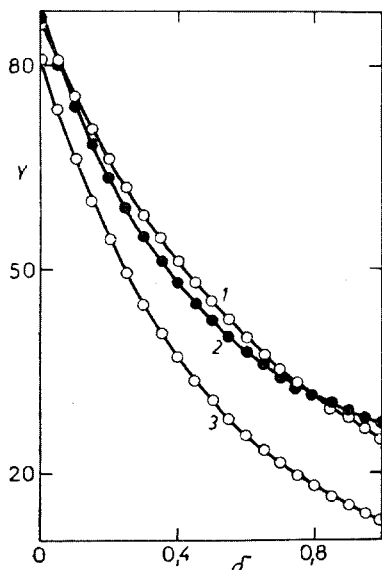


ABB. 5

Änderung der relativen Helligkeit Y in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad des 1-Methyl-3-Nitrophenoxazins

1 $4,0 \cdot 10^{-5} M$ Lösung in Äthanol, 2 $4,0 \cdot 10^{-5} M$ Lösung in Pyridin, 3 $6,0 \cdot 10^{-5} M$ Lösung in Äthanol; $l = 1,00$ cm.

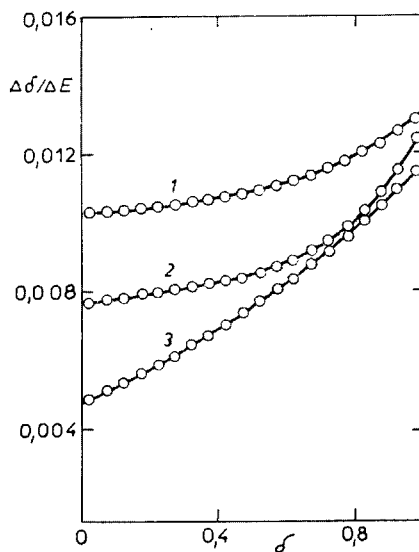


ABB. 6

Empfindlichkeitsschwelle der Farbänderung $\Delta\delta/\Delta E$ in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad des 1-Methyl-3-nitrophenoxazins

1 und 2 $4,0 \cdot 10^{-5} M$ und $6,0 \cdot 10^{-5} M$ Lösung in Äthanol, 3 $4,0 \cdot 10^{-5} M$ Lösung in Pyridin; $l = 1,00$ cm.

TABELLE I
Bewertung der kolorimetrischen Größen der Nitrophenoxazine

Indikator-Derivat des Phenoxazins	Konzentration mol l ⁻¹ · 10 ⁵	Form	Kolorimetrische Systeme CIE			$(\Delta\delta/\Delta E)_{\delta=0,5}^{\cdot 10^3}$	Komplementäres System				
			Y	x	y		u	v	Q _x	Q _y	K _λ (bei λ, nm)
3-Nitro-	4,0 ^a	HI	87,4	0,386	0,399	0,220	0,341	9,90	0,140	0,108	1,011 (460)
		I	26,7	0,237	0,207	0,189	0,247		0,389	0,423	1,416 (610)
1-Methyl-3-nitro-	4,0 ^a	HI	86,1	0,385	0,395	0,221	0,340	10,93	0,143	0,119	1,036 (460)
		I	24,7	0,272	0,206	0,220	0,250		0,344	0,422	1,510 (560)
	6,0 ^a	HI	80,9	0,417	0,422	0,230	0,350	8,46	0,143	0,120	1,036 (460)
		I	12,7	0,253	0,159	0,230	0,216		0,345	0,423	1,516 (560)
	4,0 ^b	HI	86,9	0,385	0,393	0,221	0,340	7,51	0,136	0,119	0,998 (460)
		I	27,0	0,171	0,166	0,147	0,214		0,508	0,457	0,840 (620)
9-Methyl-3-nitro-	6,0 ^a	HI	80,4	0,419	0,422	0,232	0,350	8,36	0,143	0,122	1,035 (460)
		I	14,0	0,239	0,167	0,211	0,221		0,360	0,418	1,529 (570)
1,7-Dimethyl-3-nitro-	4,0 ^a	HI	81,6	0,389	0,185	0,227	0,338	11,10	0,145	0,152	1,075 (460)
		I	22,4	0,282	0,196	0,236	0,245		0,330	0,429	1,462 (540)
1,9-Dimethyl-3-nitro-	5,5 ^a	III	87,7	0,394	0,417	0,218	0,347	9,94	0,144	0,090	0,980 (440)
		I	16,5	0,330	0,194	0,283	0,249		0,287	0,414	1,324 (520)
	4,0 ^b	HI	90,7	0,378	0,400	0,215	0,341	7,46	0,139	0,088	0,977 (450)
		I	26,1	0,168	0,161	0,146	0,210		0,512	0,458	0,831 (620)

1, 3-Dinitro-	4,0 ^a	HI	83,8	0,384	0,395	0,222	0,340	14,65	0,155	0,130	1,091	(450)
		I	30,1	0,314	0,256	0,230	0,282		0,297	0,372	1,401	(500)
3,7-Dinitro-	1,6 ^a	HI	93,5	0,353	0,368	0,210	0,329	17,00	0,135	0,097	0,926	(470)
		I	74,4	0,264	0,320	0,168	0,304		0,471	0,306	0,553	(680)
	2,4 ^a	HI	90,9	0,373	0,390	0,215	0,338	12,79	0,135	0,097	0,929	(470)
		I	65,1	0,247	0,322	0,155	0,303		0,470	0,307	0,562	(680)
	2,0 ^b	HI	87,6	0,362	0,357	0,221	0,326	20,38	0,127	0,169	0,874	(480)
		I	82,4	0,293	0,333	0,183	0,312		0,392	0,254	0,257	(720)
1,3,7-Trinitro-	2,0 ^a	HI	92,3	0,362	0,379	0,212	0,333	11,20	0,135	0,095	0,957	(460)
		I	41,1	0,229	0,232	0,172	0,261		0,448	0,433	1,141	(610)
	4,0 ^a	HI	86,8	0,407	0,426	0,223	0,350	7,18	0,135	0,097	0,960	(460)
		I	18,7	0,182	0,160	0,160	0,211		0,447	0,433	1,143	(610)
	2,0 ^b	HI	88,6	0,361	0,361	0,218	0,328	14,02	0,133	0,152	0,963	(480)
		I	60,3	0,251	0,282	0,170	0,288		0,469	0,387	0,776	(660)
1,3,9-Trinitro-	4,0 ^a	HI	81,0	0,392	0,379	0,232	0,336	10,07	0,135	0,170	0,990	(480)
		I	24,1	0,246	0,192	0,205	0,239		0,374	0,436	1,444	(570)
1,3,7,9-Tetranitro-	4,0 ^a	HI	89,5	0,370	0,376	0,219	0,333	10,50	0,125	0,128	0,834	(480)
		I	39,5	0,212	0,248	0,153	0,268		0,463	0,395	0,960	(620)

^a in 96%igem Äthanol; ^b in Pyridin.

modifizierten Indikatoren^{12,13}, die mit Hilfe eines vereinfachten Rechenverfahrens zusammengestellt werden können. Es beruht auf dem Koeffizienten K_λ , durch den eine einfache Berechnung¹⁴ der sog. optischen Konzentration J aus dem Absorbanzwert A_λ bei der gegebenen Wellenlänge λ ermöglicht wird.

$$J = A_\lambda K_\lambda = Ecl. \quad (3)$$

Die optische Konzentration ist, wie die Gleichung (3) andeutet, als einzige der Komplementärgrößen von der Farbstoffkonzentration in der Lösung abhängig. Der Koeffizient E in dieser Gleichung stellt den Gesamtabsorptionskoeffizienten des komplementären Systems $Q_x Q_y$ vor. Die komplementären Farbkoordinaten und die Werte des K_λ -Koeffizienten sind in Tabelle I angeführt.

Durch Umrechnung der trichromatischen Koordinaten x, y in den kolorimetrischen Raum der gleichen Farbunterschiede CIE-UVW^{9,10} wird schließlich die Definition der Empfindlichkeitsschwelle der Farbänderung des chemischen Indikators ermöglicht¹⁵, die als Änderung im Wert des Anteils δ , entsprechend der Einheit des Farbunterschiedes ($\Delta\delta/\Delta E$), wie die Änderung des pH-Wertes oder einer anderen Größe oder bei den Titrationen direkt als Stoffmengen des zur Einheitsmenge des Farbeindrucks ($\Delta v/\Delta E$) erforderlichen Titrationsmittels verstanden werden kann. Der Verlauf der Größe $\Delta\delta/\Delta E$ am Wert des Anteils δ ist wiederum am Beispiel des 1-Methyl-3-nitrophenoxazins in Abb. 6 veranschaulicht und ihre Werte für die Mitte des Farbübergangs ($\delta 0,5$) sind in Tabelle I angeführt. Es muß bemerkt werden, daß der berechnete theoretische Verlauf der Größe $\Delta\delta/\Delta E$ mit dem subjektiven Vergleich⁴ der Empfindlichkeitsschwelle der Farbänderung vorzüglich übereinstimmt.

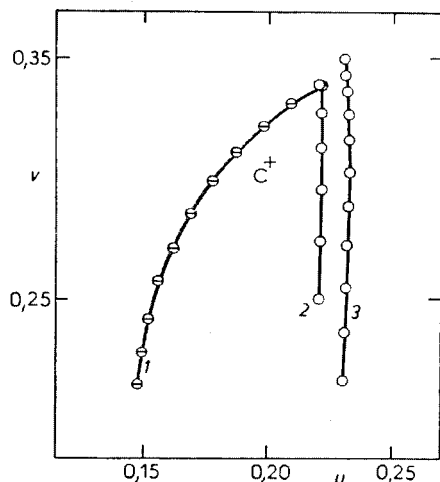


ABB. 7

Kurvenverlauf des Farbübergangs von 1-Methyl-3-nitrophenoxazin im Dreieck der gleichen Farbunterschiede CIE-uv

1 $4,0 \cdot 10^{-5}$ Lösung in Pyridin, 2 und 3 $4,0 \cdot 10^{-5}$ M und $6,0 \cdot 10^{-5}$ M Lösung in Äthanol.

TABELLE II

Lage der Absorptionsmaxima der Nitrophenoxazine in verschiedenen Medien

Indikator-Derivat des Phenoxazins	λ_{\max} , nm der sauren (HI) und basischen (I) Formen im Medium von					
	Äthanol		Pyridin		Aceton	
1-Nitro-	488	—	496	622	486	609
3-Nitro	455	605	466	617	447	609
1-Methyl-3-nitro-	455	558	463	618	446	611
9-Methyl-3-nitro-	455	565	467	622	448	619
1,7-Dimethyl-3-nitro-	465	545	472	617	454	610
1,9-Dimethyl-3-nitro-	445	515	453	623	441	616
1,3-Dinitro-	450	520	462	528	445	515
3,7-Dinitro-	465	680	483	725	457	718
1,3,7-Trinitro-	465	617	477	673	463	647
1,3,9-Trinitro-	478	577	490	587	477	573
1,3,7,9-Tetranitro-	480	618	487	648	475	632

Wie schon früher qualitativ festgestellt wurde, sind die Farben der Indikator-grenzformen der Nitrophenoxazingruppe fast komplementär, so daß der Farbübergang dem des Sulfonphthaleins ähnelt und in einigen Fällen eine achromatische Grautönung durchläuft^{1,4}. Durch die objektive Bewertung werden die angeführten Beobachtungen bestätigt. Von den Derivaten mit einer Nitrogruppe weist 3-Nitrophenoxazin einen vorteilhaften Farbübergang auf, dessen gelbe saure Form in die Blaufärbung der basischen Form über eine durch einen merklichen Grad eines Grauanflugs charakterisierte Tönung übergeht (Kurve 2, Abb. 1). Der Einfluß des Lösungsmittels kann mustergültig durch Vergleichen der Farbübergänge mit den Übergängen der bekannten Sulfonphthaleine aufgezeigt werden^{16,17}. So erinnert der Farbübergang des 1,9-Dimethyl-3-nitrophenoxazins in Äthanol an den Übergang von Phenol-Rot, während der Farbübergang des gleichen Derivats in Pyridin bereits dem Übergang des Bromthymol-Blaus ähnelt.

Die Ausgeprägtheit des Farbübergangs bei den Mononitroderivaten ist größer in nichtpolaren Medien oder in Lösungsmitteln mit niedrigerer Relativpermittivität, in denen sich die Langwellenabsorptionsmaxima der sauren und basischen Formen von einander entfernen (Tab. II). Die Farbtönungen der basischen Mononitroderivat-formen ändern sich in Pyridin und Aceton augenfällig günstig. Dies wird namentlich beim Vergleich der Farbübergänge des 1-Methyl-3-nitrophenoxazins (Abb. 2) oder des 1,9-Dimethyl-3-nitrophenoxazins (Abb. 4) in Äthanol und Pyridin offenbar. Der Unterschied tritt nach Berechnung der Farbübergangskurven in die CIE-uv-Farbtabelle hervor (Abb. 7).

Bei den Dinitroderivaten ist das Auge bereits nicht mehr befähigt, die Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Änderung des Lösungsmittels zu erkennen, so daß die durch Wahl des Mediums die Qualität des Farbübergangs nicht besonders beeinflußt wird. Die Übergangskurven für 3,7-Dinitrophenoxazin sind in Abb. 4 verglichen. Der analogische Austausch des Mediums führt beim 1,3,7-Trinitroderivat (Abb. 3) bereits zur Verschlechterung der Empfindlichkeitsschwelle der Farbänderung. Die Polynitroderivate haben jedoch keine so große analytische Bedeutung, da sie sich zur Bestimmung stärkerer Säuren eignen. Zur Bestimmung schwacher Säure in nichtwäßrigen Medien dienten meist Mononitroderivate, ausnahmsweise das 3,7-Dinitroderivat, das bessere Farbeigenschaften als das analoge 1,3-Dinitroderivat aufweist.

Bei den meist verwendeten Indikatoren, beim 3-Nitrophenoxazin, seinen Methylderivaten und dem 1-Nitrophenoxazin wird der Kontrast des Farbübergangs durch die sinkende Relativpermittivität allgemein günstig beeinflußt. Beim 1-Nitrophenoxazin handelt es sich lediglich um eine subjektive Beobachtung, der Farbübergang wurde in Äthanol nicht beschrieben, da es sich beim Indikator um eine zu schwache Säure handelt und er selbst im Medium von 1M-KOH in Äthanol nicht quantitativ in die basische Form übergeführt wird (pK_a in 50%igem Äthanol beträgt 14,7, siehe⁴). Aus diesen Gründen können Mononitroderivate vorteilhaft auch in einem solchen Medium wie Benzol sowie zur Bestimmung schwacher Säuren in Ölen¹⁸ u. ä. herangezogen werden.

LITERATUR

1. Stránský Z., Grúz J.: Chem. zvesti 26, 507 (1972).
2. Stránský Z., Čáp L., Slouka J.: diese Zeitschrift 38, 2712 (1973).
3. Stránský Z., Čtveráčková J.: diese Zeitschrift 37, 3260 (1972).
4. Stránský Z.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis, Fac. Rer. Nat. 37, 401 (1972).
5. Stránský Z., Grúz J.: diese Zeitschrift 34, 3732 (1969).
6. Kotrlý S., Vytřas K.: Talanta 18, 253 (1971).
7. Musso H.: Chem. Ber. 96, 1927 (1963).
8. Grúz J., Stránský Z.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis, Fac. Rer. Nat. 27, 321 (1968).
9. Wyszecki G., Stiles W. S.: *Color Science; Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulas*. Wiley, New York 1967.
10. *Měření barev*, ČSN (tschechosl. Normen) 01 1718. Herausgegeben von Vydavatelství pro normalisaci a měření, Prag 1966.
11. Vytřas K., Kotrlý S.: Sb. Věd. Pr., Vys. Šk. Chemickotechnol., Pardubice 26, 3 (1971).
12. Reilley C. N., Flaschka H., Laurent S., Laurent B.: Anal. Chem. 32, 1218 (1960).
13. Reilley C. N., Smith E. M.: Anal. Chem. 32, 1233 (1960).
14. Vytřas K., Kotrlý S., Vondušková E., Voráč B.: diese Zeitschrift 35, 3379 (1970).
15. Vytřas K.: Chem. zvesti 28, 252 (1974).
16. Van Wyk J. J., Clark W. M.: J. Amer. Chem. Soc. 69, 1296 (1947).
17. Kotrlý S., Vytřas K., Oharek J., Vondušková E.: Sb. Věd. Pr., Vys. Šk. Chemickotechnol., Pardubice 22, 19 (1970).
18. Stránský Z.: Unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt von K. Grundfest.