

## НОВИ N-СЪДЪРЖАЩИ СЪЕДИНЕНИЯ КАТО ИНДИКАТОРИ

*Христина Малакова и Диана Добрева  
Пловдивски университет „П. Хилендарски”,  
ул. „Цар Асен” 24, Пловдив, 4000*

### ABSTRACT

Applications of nitrogen-containing compounds as indicators in titrimetric analysis were investigated. Some physical and physicochemical characteristics of these compounds were determined. The composition of the protonated complex was 1:1. The degree of dissociation and the stability constant resolved suggested deficient stability of the complex formed in water-alcohol mixtures. The results obtained under acid-base titration of strong protolytes support their possible use as titrimetric indicators in suitable non-aqueous medium.

*Keywords: indicators, titrimetric analysis.*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Изучаване на свойствата на веществата като индикатори е свързано с чувствителността при възприемане на промяната на цвета, тяхната разтворимост и стабилност в средата, в която се провежда титруването, приложимостта им в зависимост от химичната реакция между анализа и титранта /1/. Изследвания с такава цел се провеждат в две направления – целенасочен синтез на нови индикатори и проучване възможностите за прилагане като индикатори на известни вещества /2/.

В настоящата статия са представени резултати от изследванията на синтезирани N-съдържащи съединения като индикатори за титриметричен анализ.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

#### *Реактиви:*

Изследванията са проведени с предоставени за анализ 5 нови N-съдържащи съединения. Приготвяни са етанолни разтвори с концентрация  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l по директен начин и работни разтвори чрез разреждане. За разтвори с определена стойност на рН са използвани универсална буферна смес и стандартни разтвори на 0,1M HCl и NaOH /3/.

**Апарати:**

Апарат на Кофлер; Perkin-Elmer Lambda 15 UV/VIS Spektrophotometer.

**Методики:**

*Влияние на киселинността на средата върху цвета:* към 10 ml разтвор с определено рН се прибавят 3 капки (пипета от 1 ml) от 0,1% етанолни разтвори на съединенията.

*Титруване:* стандартна методика за киселинно-основно титруване /4/

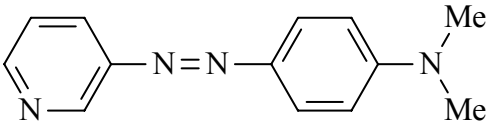
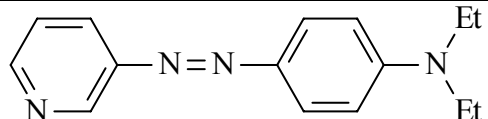
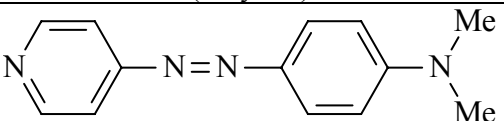
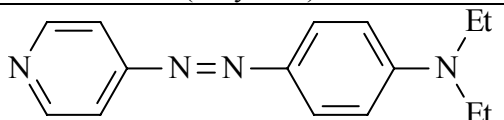
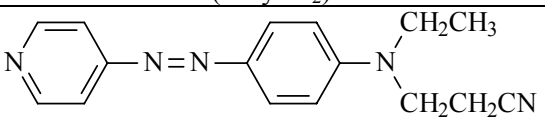
*Определяне на състава на протонния комплекс:* метод на изомоларните серии, метод на изместване на равновесието и метод на насищане /1, 5, 6/.

*Определяне на степен на дисоциация и стабилитетна константа:* метод на изомоларната серия и метод на пресечените прави /1/.

**РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ**

Структурата на изследваните съединения е подобна на тази на азоиндикаторите. Те са неразтворими във вода и се разтварят в разтворители, използвани при титруване в неводна среда като етонол, метанол, ацетон, ДМФА,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , диоксан. В табл. 1 и 2 са посочени някои техни свойства.

**Таблица 1. Характеристика на N-съдържащи съединения.**

| Химична формула (означение)                                                                                    | Вид                       | Цвят            | $M_r$<br>$\text{g.mol}^{-1}$ | т.т.<br>$^{\circ}\text{C}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------|------------------------------|----------------------------|
| <br>(3-Py-Me <sub>2</sub> ) | Блестящи иглести кристали | Оранжев         | 226                          | 120-121                    |
| <br>(3-Py-Et <sub>2</sub> ) | Блестящи люспи            | Оранжев         | 254                          | 112-114                    |
| <br>(4-Py-Me <sub>2</sub> ) | Прахообразно              | Червено-оранжев | 226                          | 207-208                    |
| <br>(4-Py-Et <sub>2</sub> ) | Прахообразно              | Червено-оранжев | 254                          | 187-188                    |
| <br>(4-Py-CN)               | Прахообразно              | Червен          | 255                          | 138-139                    |

**Таблица 2.** Влияние на киселинността на средата върху цвета на 0,1% етанолни разтвори на съединенията.

| Съединение           |        |        |         | pH       |          |       |       |       |
|----------------------|--------|--------|---------|----------|----------|-------|-------|-------|
|                      | 1      | 2      | 3       | 4        | 5        | 7     | 9     | 12    |
| 3-Py-Me <sub>2</sub> | жълт   | жълт   | оранж   | червен   | оранж    | жълт  | жълт  | жълт  |
| 3-Py-Et <sub>2</sub> | жълт   | жълт   | оранж   | червен   | оранж    | жълт  | жълт  | жълт  |
| 4-Py-Me <sub>2</sub> | жълт   | жълт   | оранж   | червен   | виолетов | ч -в  | оранж | жълт  |
| 4-Py-Et <sub>2</sub> | л.жълт | л.жълт | л.жълт  | червен   | виолетов | оранж | оранж | оранж |
| 4-Py-CN              | л.жълт | л.жълт | ч.оранж | виолетов | виолетов | жълт  | жълт  | жълт  |

Определящо за промяната на цвета е структурата на съединенията, а не видът на заместителите и природата на разтворителя (ацетонът не е подходящ). С оглед на целта на изследването интерес представляват съединения 4-Py-Me<sub>2</sub>, 4-Py-Et<sub>2</sub> и 4-Py-CN тъй като наблюдаваната промяна в цвета визуално се възприема най-добре.

За приложение на съединенията като индикатори в протонометрията бяха снети абсорбционните спектри на етанолни и водно-етанолни разтвори. При всички съединения бяха наблюдавани следните закономерности:

1. Възможност за приложение на метода на изобестичната точка;
2. За киселата форма се наблюдава батохромен и хиперхромен ефект за  $\lambda_{\max}$  във видимата област.
3. Спектралните характеристики на етанолни и водно-етанолни разтвори на съединенията са подобни като  $\lambda_{\max}$  във видимата област е 427-454 nm и  $\varepsilon = 2,8 \cdot 10^4 - 4,4 \cdot 10^4$

При киселинно-основно титруване с помощта на изследваните съединения като индикатори промяната в цвета на разтвора е най-рязка при съединения 4-Py-Me<sub>2</sub> и 4-Py-Et<sub>2</sub> при титрант NaOH (жълт-виолетов). В обратния случай, когато титрантът е киселината промените са жълт-червен-виолетов. Съставът на протонния комплекс беше определен по метода на изомоларните серии; метода на изместване на равновесието и метода на насищане. По първите два метода съставът е 1:1 и се съгласува с предложени механизъм за азоиндикаторите. Резултатът по метода на насищането (1:19) наложи изследване на стабилността на протонния комплекс (табл. 3).

**Таблица 3.** Степен на дисоциация и стабилитетна константа на протонния комплекс на 4-Рy-Me<sub>2</sub>

| In : HCl | Отклонение от закона на Беер | $\alpha$ | lg $\beta$ |
|----------|------------------------------|----------|------------|
| 1:1      | 0,901                        | 0,727    | 4,01       |
| 1:4      | -                            | -        | 3,93*      |
| 1:5      | 0,768                        | 0,619    | 4,30       |
| 1:8      | -                            | -        | 3,84**     |
| 1:15     | 0,643                        | 0,329    | 4,99       |
| 1:30     | 0,590                        | 0,383    | 5,10       |
| 1:50     | 0,470                        | 0,376    | 5,35       |

$\alpha$  - степен на дисоциация

\* - по метода на изомоларната серия

\*\* - по метода на пресечените прави

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стабилността на протонния комплекс ( $\lg \beta < 7$ ) не е достатъчна за провеждане на количествени определения във водно-етанолна среда. Опитите при киселинно-основно титруване на силни протолити дават основание за изследване на възможността за титруване в подходяща неводна среда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Индикаторы, М, Мир, 1976.
2. D.Kara, M.Alkan, Spectrochimica acta A, Dec. 56(14) 2753, 2000.
3. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, М, Химия, 1989.
4. Христова, Р., Ст.Александров, Д. Цалев, Б.Желязкова, В.Михайлова, Ръководство по количествен анализ, "Наука и изкуство", София, 1986.
5. Булатов, М.И., И.П. Калинкин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, Л, Химия, 1976.
6. Булатов, М.И., Расчеты равновесии в аналитической химии, Л, Химия, 1984.