

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ПОНОМАРЕНКО, Н. А. МАРКАРЬЯН и А. И. КОМЛЕВ
ГИДРАЗИДЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ —
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 28 VI 1952)

Кислотно-основные индикаторы широко применяются в объемном анализе при титровании по методу нейтрализации. Однако, как известно, они не могут быть использованы в случае окрашенных растворов. Для анализа окрашенных растворов применяются флуоресцентные индикаторы (1, 2). Но и флуоресцентные индикаторы имеют свои неудобства, заключающиеся в необходимости применять специальное оборудование («лампы черного света»). Кроме того, многие ионы, как например, Cl' , Br' , J' , Fe'' и др., уменьшают интенсивность флуоресценции.

Из литературы (3, 4) нам было известно, что гидразиды фталевой кислоты в щелочной среде в определенных условиях хемилюминесцируют, тогда как в кислой среде при тех же условиях хемилюминесценции не наблюдается. Эти данные указывали на принципиальную возможность применения этих соединений в качестве индикаторов. Испытания, проведенные нами с гидразидом 3-аминофталевой кислоты, полностью подтвердили такую возможность.

Опыты, проведенные с гидразидами 4-амино-, 3-нитро-, 4-нитро-, 3-хлор-, 4,5-дихлор- и тетрахлорфталевых кислот, также дали положительные результаты.

В результате проведенных работ мы предлагаем для метода нейтрализации новый тип индикатора, действие которого основано на явлении хемилюминесценции. На этом основании эти индикаторы названы нами хемилюминесцентными.

Из всех испытанных соединений наилучшие результаты получены для гидразида 3-аминофталевой кислоты (люминола). Поэтому этот препарат в первую очередь может быть рекомендован для использования в качестве хемилюминесцентного индикатора.

Для этого соединения с помощью стеклянного электрода был определен рН начала свечения. Найдено, что в случае сильной и слабой кислот свечение наступает при значении рН, равном 8,0—8,5.

Гидразид 3-аминофталевой кислоты может применяться в виде насыщенного водного раствора. Так как он очень трудно растворим в воде, то для получения насыщенного раствора достаточно добавить 10 мг его на 1 л воды.

Методика титрования кислоты щелочью в присутствии гидразида 3-аминофталевой кислоты следующая. К кислоте, находящейся в колбе, прибавляют 3 капли 0,1% раствора перекиси водорода, 4 капли 5% раствора красной кровяной соли и не менее 6 капель насыщенного раствора индикатора на 10 мл титруемого раствора.

Титрование проводится в темноте. Щелочь в начале титрования прибавляется со скоростью 2—3 капель в секунду, под конец титрования

со скоростью примерно 1 капли в секунду. Обычно на одно титрование уходит 3—4 мин. Уже первые капли щелочи дают ясные, моментально исчезающие вспышки хемилюминесценции. Титрование считается законченным в тот момент, когда после прибавления капли щелочи хемилюминесценции наблюдается не менее полминуты.

Яркость хемилюминесценции при применении водного раствора индикатора вполне достаточна. Однако при желании ее можно усилить, увеличив концентрацию гидразида в титруемом растворе. Для этого

Таблица 1
Результаты титрования 10 мл 0,1 N раствора серной кислоты 0,1 N раствором щелочи в присутствии метилоранжа и гидразида 3-аминофталево-й кислоты

| №№ опытов | Ушло серной кислоты при титровании в мл | |
|-----------|---|---------------------------------------|
| | с метилоранжем | с гидразидом 3-аминофталево-й кислоты |
| 1 | 10,00 | 10,03 |
| 2 | 9,99 | 10,00 |
| 3 | 10,02 | 10,01 |
| 4 | 10,00 | 10,02 |
| 5 | 9,98 | 10,03 |
| 6 | 10,00 | 10,01 |
| 7 | 10,02 | 10,03 |
| 8 | 9,98 | 10,04 |
| 9 | 10,01 | 10,00 |
| 10 | 10,02 | 10,04 |
| Средн. | 10,00 | 10,02 |

гидразид 3-аминофталево-й кислоты можно ввести в раствор щелочи в количестве 0,03—0,05 г на литр раствора до установления его титра.

В табл. 1 приводим данные о титровании серной кислоты щелочью.

Титрование щелочи кислотой ведется до исчезновения свечения раствора. При этом индикатор может быть введен в раствор кислоты, которой титруется щелочь, или, после глухого опыта, в щелочь под конец титрования.

Специально поставленные опыты показали, что хемилюминесцентные индикаторы, так же как и флуоресцентные, могут применяться при титровании окрашенных и мутных растворов. Так, хорошие результаты были получены при титровании растворов, окрашенных оранжев-β-нафтолом, родамином В, малахитовым зеленым, метилвиолетом и другими красителями.

Ниже приводим результаты нескольких опытов титрования окрашенных растворов кислоты щелочью.

На одно и то же количество серной кислоты пошло едкого натра в (мл): неокрашенный раствор 12,17; окрашенный малахитовым зеленым 12,13; окрашенный метилвиолетом 12,17.

Как указывалось выше, титрование в присутствии хемилюминесцентных индикаторов проводится в темном помещении. Однако, применив селеновый фотоэлемент, смонтированный в темный ящик, внутрь которого введен конец бюретки и гальванометр, укрепленный на крышке ящика, можно титрование осуществить в освещенном помещении. И в этом случае титрование с хемилюминесцентным индикатором имеет преимущества перед электрометрией и кондуктометрией по быстроте проведения анализа, так как по сути мало чем отличается от обычного титрования.

В заключение следует отметить, что гидразид 3-аминофталево-й кислоты как индикатор удовлетворяет всем требованиям ((⁵), стр. 31), предъявляемым к индикаторам, пригодным для целей аналитической химии.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило
3 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Карякин, Кислотно-основные индикаторы, 1951, стр. 107. ² П. Прингсгейм, М. Фогель, Люминесценция жидких и твердых тел, 1948, стр. 166.
³ М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, 1948, стр. 135.
⁴ Х. С. Тейлор, Физическая химия, 1936, 2, стр. 1425.