



Индикаторы в современной химии

Д.М.Жилин

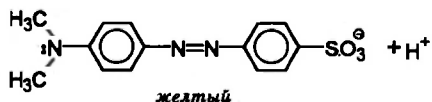
МГУ им. М.В.Ломоносова

В школьном курсе химии знакомство учащихся с индикаторами сводится в основном к лакмусу, метиловому оранжевому и фенолфталеину. Между тем химических индикаторов гораздо больше.

Приведем одно из наиболее общих определений индикатора: индикатор — это вещество, указывающее на состояние системы или на момент, в который система достигает требуемого равновесия. Для химиков важно, что индикатор своим состоянием показывает наличие достаточной концентрации определяемого вещества.

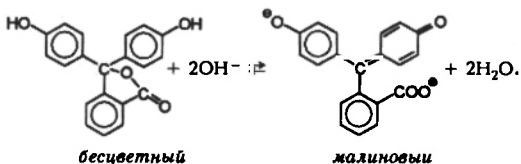
Чтобы индикатором можно было пользоваться на практике, изменение его состояния должно легко фиксироваться. Как правило, индикаторы под воздействием определяемого вещества меняют цвет, иногда — агрегатное состояние, флуоресцируют. Существуют индикаторы кислотно-основные (рН-индикаторы), окислительно-восстановительные (редокс-индикаторы), а также индикаторы на какое-либо определенное вещество или группу веществ. Основной принцип работы индикатора — взаимодействие с определяемым веществом с образованием формы, имеющей другие свойства, чем исходная.

В частности, рН-индикаторы представляют собой органические кислоты, основания или соли. Например, метиловый оранжевый — это органическое основание Льюиса желтого цвета, которое под действием кислоты (ионов H^+) превращается в соль красного цвета:

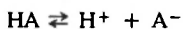


Реакция обратима: при добавлении щелочи к соли ионы H^+ , связанные с атомами азота, будут взаимодействовать с ионами OH^- с образованием молекулы воды и равновесие сместится в сторону основания. Поэтому при подщелачивании метиловый оранжевый снова станет желтым.

Принцип действия фенолфталеина примерно такой же. Фенолфталеин — бесцветный лактон, образующий под действием основания малиновый анион кислоты:



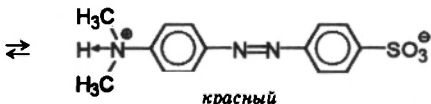
Индикаторы — кислоты и основания — значительно различаются по силе. Сила кислоты характеризуется ее константой диссоциации: чем сильнее кислота, тем больше константа диссоциации. Для процесса диссоциации



эта константа имеет вид

$$K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

где квадратные скобки обозначают равновесные молярные (моль/л) концентрации соответствующих компонентов, т.е. концентрации ионов, реально присутствующих в растворе. Поясним: если растворить в воде фосфорную кислоту, то часть ее остается в растворе в виде



молекул H_3PO_4 , а часть диссоциирует на ионы H^+ и H_2PO_4^- . Ионы H_2PO_4^- в свою очередь частично диссоциируют на ионы H^+ и HPO_4^{2-} , а последние — на H^+ и PO_4^{3-} . Если растворить 1 моль фосфорной кислоты в воде и довести объем раствора до 1 л, то формально получится раствор H_3PO_4 , концентрация которого равна 1 моль/л. На самом деле в этом растворе будут находиться молекулы H_3PO_4 (0,91 моль/л), ионы H^+ и H_2PO_4^- (по 0,09 моль/л), ионы HPO_4^{2-} ($7 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и ионы PO_4^{3-} , концентрация которых еще меньше. Именно эти концентрации и заключены в квадратные скобки, т.е. $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,91$ моль/л, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,09$ моль/л и т.д.

Концентрация ионов H^+ определяет кислотность среды: чем больше их концентрация, тем более кислая среда. В водных растворах концентрация этих ионов может колебаться в пределах от 10 моль/л (концентрированная соляная кислота) до 10^{-15} моль/л (концентрированная щелочь). Чтобы не писать степени, чаще используют не концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$, а величину $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. При 22°C в нейтральной среде $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, значит, $\text{pH} = 7$. В кислой среде $\text{pH} < 7$, в щелочной $\text{pH} > 7$.

Нетрудно видеть, что, чем сильнее кислота, тем большая ее часть продиссоциирована. В то же время, чем больше концентрация ионов H^+ (чем меньше pH), тем большая доля введенной в раствор кислоты останется в недиссоциированном виде. Если в растворе находятся несколько кислот, то все они образуют ионы H^+ , однако сильные кислоты подавляют диссоциацию слабых, а значит, определяют pH среды в первую очередь.

Из сказанного выше следует: чем сильнее кислота, тем в более кислой среде она способна диссоциировать, и чем сильнее основание, тем в более щелочной среде оно начинает образовывать соль.

Таким образом, каждый кислотно-основной индикатор начинает переходить в другую форму при определенном значении pH , которое зависит от силы этого индикатора как кислоты или основания. В случае фенолфталеина та-

кой переход начинается при $\text{pH} = 8,2$, а при $\text{pH} = 10$ практически все молекулы фенолфталеина переходят в анионную форму. Поэтому если к раствору фенолфталеина добавлять щелочь, то при $\text{pH} = 8,2$ начнет появляться розовая окраска, которая будет усиливаться до $\text{pH} = 10$.

Интервал значений pH , в котором наблюдается переход окраски pH -индикатора, называется интервалом pH перехода. Для индикаторов, «работающих» при условии $3,5 \leq \text{pH} \leq 10$, этот интервал обычно укладывается не более чем в 2 единицы pH ; в кислотной или щелочной области он составляет 1 — 1,5 единицы. Интервалы pH переходов для некоторых индикаторов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, лакмус не самый удобный индикатор, и его широкое использование можно объяснить только традицией и доступностью. Во-первых, у него слишком большой интервал pH перехода. Во-вторых, у него не ярко выражен переход окраски. И наконец, в-третьих, лакмус получают различными путями (синтетически или из растений), и интервал pH перехода лакмуса во многом зависит от способа его получения. Метиловый оранжевый тоже не очень удачный индикатор: у него нечеткий переход окраски, и он меняет окраску только в достаточно кислой среде. В растворе слабой кислоты, например борной ($\text{pH} = 5$ в концентрированном растворе), этот индикатор покажет нейтральную среду. В качестве индикатора, различающего кислую и щелочную среды, гораздо удобнее использовать фенолфталеин, бромтимоловый синий или нитразиновый желтый.

Молярные концентрации ионов H^+ и OH^- в разбавленных водных растворах связаны соотношением

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{const.}$$

называемым ионным произведением воды. Значение последнего постоянно при неизменной температуре (при 22°C оно равно 10^{-14}). Важно, что оно не зависит от наличия в растворе кислот, оснований и любых других веществ. При увеличении концентрации ионов H^+ (при введении в раствор кислот)

Интервалы pH переходов и изменение окраски некоторых индикаторов

Индикатор	Интервалы pH переходов	Изменение окраски
Метилловый фиолетовый	0,13 — 0,5	Желтая — зеленая
	1,0 — 1,5	Зеленая — синяя
	2,0 — 3,0	Синяя — фиолетовая
Малахитовый зеленый	0,13 — 2,0	Желтая — зеленая
	11,5 — 13,2	Зеленая — нет
Крезоловый красный	0,2 — 1,8	Красная — желтая
	7,0 — 8,8	Желтая — малиновая
ж-Крезоловый пурпурный	1,2 — 2,8	Красная — желтая
	7,4 — 9,0	Желтая — пурпурная
Тимоловый синий	1,2 — 2,8	Красная — желтая
	8,0 — 9,6	Желтая — синяя
Конго красный	3,0 — 5,2	Фиолетовая — розовая
Метилловый оранжевый	3,1 — 4,0	Красная — оранжевая
Ализариновый красный S	3,7 — 5,2	Желтая — фиолетовая
	10,0 — 12,0	Фиолетовая — желтая
Бромкрезоловый синий	3,8 — 5,4	Желтая — синяя
Метилловый красный	4,2 — 6,2	Красная — желтая
Хлорфеноловый красный	4,8 — 6,6	Желтая — пурпурная
Гематоксилин	5,0 — 6,0	Желтая — фиолетовая
Бромфеноловый красный	5,0 — 6,8	Желтая — красная
Лакмус	5 — 8	Красная — синяя
Бромтимоловый синий	6,0 — 7,6	Желтая — синяя
Нитразиновый желтый	6,0 — 7,0	Желтая — фиолетовая
Нейтральный красный	6,8 — 8,4	Красная — желтая
1-Нафтолфталеин	7,4 — 8,6	Нет — зеленая
Куркумин	7,4 — 9,2	Желтая — малиновая
	10,2 — 11,8	Малиновая — оранжевая
Тропеолин ОО	7,6 — 8,9	Желтая — бурая
Фенолфталеин	8,2 — 10,0	Нет — малиновая
Тимолфталеин	9,3 — 10,5	Нет — синяя
2, 4, 6-Тринитротолуол	11,5 — 13,2	Нет — оранжевая
Индигокармин	11,6 — 14,0	Синяя — желтая

концентрация ионов OH^- уменьшает-ся, и наоборот.

Используя ионное произведение воды и зная, что фенолфталеин начинает изменять окраску при $\text{pH} = 8,2$, можно рассчитать молярную концентрацию ионов OH^- , необходимую для начала перехода:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-8,2}} = 1,6 \cdot 10^{-6}.$$

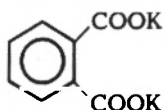
Отсюда следует, что фенолфталеин реагирует на $[\text{OH}^-] = 1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, что соответствует 0,07 мг/л NaOH.

Однако если растворить в 1 л воды даже 0,7 мг NaOH и добавить к этому раствору фенолфталеин, то малиновая окраска не появится. Это связано с тем, что растворенный в воде углекислый газ реагирует с гидроксидом натрия, превращая его в карбонат. Если же

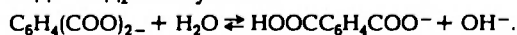
тщательно удалять CO_2 из раствора (например, кипячением), малиновая окраска все равно не появляется. Причина в том, что несколько капель 1 %-ного раствора фенолфталеина в 100 мл воды (а именно столько фенолфталеина нужно вводить, чтобы увидеть окраску) составляют по меньшей мере 10^{-4} моль/л. Но фенолфталеин — кислоты. Реагируя с ионами OH^- , он будет понижать щелочность среды. Если же концентрация анионной (малиновой) формы фенолфталеина будет значительно меньше, чем концентрация лактонной (бесцветной), то среда станет еще более кислой за счет диссоциации кислотной формы, т.е. индикаторы могут изменять pH исследуемого раствора. Чтобы это изменение было незаметным, концентрация ионов, определяющих pH среды, должна быть гораздо больше концентрации индикатора. В относительно концентрированных

растворах щелочей небольшое количество ионов OH^- , связанных индикатором, незаметно на фоне большого количества ионов OH^- . То же самое можно сказать про ионы H^+ .

Индикатор также не будет заметно влиять на pH исследуемого раствора, если вместо связанных ионов H^+ или OH^- образуются новые. Такое возможно, когда исследуемая система находится в равновесном состоянии, например в растворах слабых кислот, оснований или гидролизующихся солей. В частности, pH раствора фталата калия



концентрацией 0,01 моль/л (2,5 г/л) за счет гидролиза будет равен 8,6, что соответствовало бы всего 0,16 мг/л NaOH. Тем не менее в растворе фталата калия фенолфталеин дает заметное окрашивание. Дело в том, что фталат-ионы в воде гидролизуются:



В чистой воде доля гидролизовавшихся ионов очень мала. Если же связывать ионы OH^- фенолфталеином, равновесие, по принципу Ле Шателье, сместится вправо. При этом образуются новые порции ионов OH^- . В результате при добавлении небольшого количества кислоты (фенолфталеина) к раствору фталата калия pH среды практически не меняется.

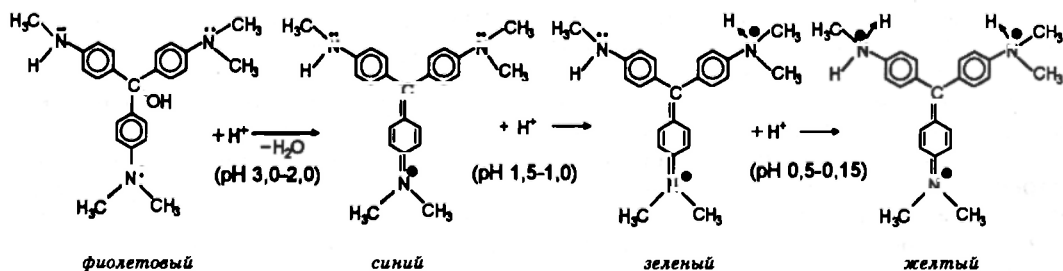
Если при добавлении некоего вещества к раствору pH последнего меняется меньше, чем при добавлении такого же количества кислоты или щелочи к чистой воде, то говорят, что этот раствор обладает буферными свойствами и характеризуется буферной емкостью.

Причем, чем меньше меняется pH раствора, тем больше его буферная емкость, т.е. чтобы индикатор правильно отражал pH раствора, этот раствор должен обладать некоторой буферной емкостью. Если раствор обладает буферными свойствами, то можно, используя различные индикаторы, не только отличать кислоту от щелочи, но и различать кислоты и щелочи разной силы.

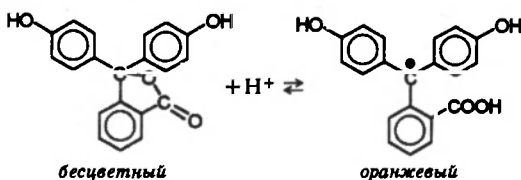
Индикатор метиловый фиолетовый (его аналог — кристаллический фиолетовый — краситель в фиолетовых чернилах) представляет в этом смысле определенный интерес: в его молекуле три аминокруппы, поэтому он трижды меняет окраску при изменении pH среды (см. схему ниже).

При помощи метилового фиолетового можно различить 5 %-ные уксусную (индикатор фиолетовый), фосфорную (синий), азотную (зеленый) и 20 %-ную азотную (желтый) кислоты. Используя его, можно продемонстрировать усиление кислотных свойств у гидроксидов элементов главных подгрупп V — VII групп третьего периода: в воде индикатор фиолетовый, в фосфорной кислоте концентрацией 1 моль/л — синий, в серной кислоте той же концентрации — зеленый, в хлорной — желто-зеленый. Такие же цвета приобретают фиолетовые чернила, если в них капнуть соответствующими кислотами.

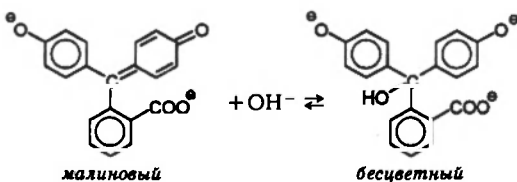
Однако большинство индикаторов нельзя использовать в диапазоне от концентрированных кислот до концентрированных щелочей. Концентрированные азотная и серная кислоты разрушают многие индикаторы. Метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый и другие индикаторы, содержащие аминокруппы, нерастворимы в щелочных средах. Весьма необычно



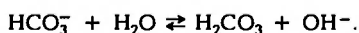
ведет себя в концентрированных кислотах и щелочах фенолфталеин. В концентрированных кислотах ($\text{pH} < 0$) протонируется лактонный кислород и индикатор становится оранжевым:



А в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 14$) кислотные свойства начинает проявлять хинонный кислород и индикатор обесцвечивается:



С помощью индикаторов бромтимолового синего или нитразинового желтого можно продемонстрировать различие между pH дистиллированной и водопроводной воды. На большей части территории России водопроводная вода содержит гидрокарбонат-ионы, гидролиз которых приводит к $\text{pH} = 7 - 8$:



Дистиллированная вода имеет $\text{pH} \approx 5,6$ за счет растворенного углекислого газа:



Поэтому, если к дистиллированной воде, долго находящейся в контакте с воздухом, добавить бромтимоловый синий, она окрасится в желтый цвет. А если этот же индикатор добавить к водопроводной воде, то она, скорее всего, окрасится в синий цвет.

Используя несколько индикаторов с близкими интервалами pH переходов, можно определять pH растворов с точностью до $0,2 - 0,4$. С помощью набора индикаторов, состоящего из бромкрезолового синего (интервал pH перехода $3,8 - 5,4$), метилового красного ($4,2 - 6,2$), бромфенолового красного ($5,0 - 6,8$), бромтимолового синего ($6,0 - 7,6$) и нейтрального красного

($6,8 - 8,4$), можно определять pH природных вод с точностью до $0,2 - 0,8$. При наличии эталонных шкал окраски точность можно увеличить до $0,05$.

С помощью универсальной индикаторной бумаги определить pH природных вод практически невозможно по двум причинам.

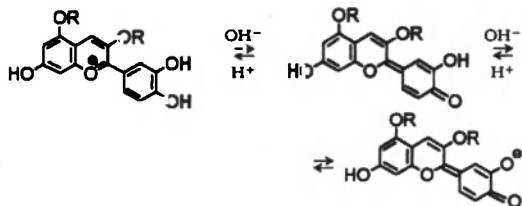
Во-первых, окраска индикаторной бумаги с изменением pH меняется очень плавно. Если разность значений pH двух растворов меньше 1, различить окраску на глаз очень трудно. К тому же окраска эталона, который обычно прилагается к бумаге, вследствие несовершенства полиграфии, отличается от окраски самой бумаги.

Во-вторых, буферная емкость природной воды, как правило, очень небольшая. А при использовании индикаторной бумаги с индикатором реагирует фактически только жидкость, впитавшаяся в бумагу. Получается, что концентрация индикатора гораздо больше, чем концентрация ионов H^+ и OH^- . Поэтому pH , определенный с помощью индикаторной бумаги, заметно отличается от фактического pH исследуемой воды.

Индикаторную бумагу можно использовать только при определении pH растворов, обладающих достаточно большой буферной емкостью. Если на одну полоску бумаги отдельно нанести несколько разных индикаторов, то можно определить pH раствора с точностью до $0,2$. Такую индикаторную бумагу используют при проведении биохимических исследований, когда надо быстро и точно определить pH концентрированных растворов малых объемов.

Лакмус — один из природных индикаторов. Вернее, существуют несколько схожих друг с другом красителей, объединенных этим названием. Благодаря лакмусу цветки цикория, гелиотропа, фиалок, незабудок имеют синюю окраску, а цветки мака, сок которых более кислый, чем сок остальных цветов, — красную.

Весьма распространены в природе антоциановые красители. Они содержат в своем составе производные антоцианидина, связанные с углеводными остатками:

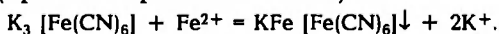


Антоциановые красители окрашивают краснокочанную капусту, чернику, голубику, вишню, а также цветки роз и петуний. В кислой среде они фиолетовые, а в нейтральной и щелочной — синие.

Кроме перечисленных существуют и индикаторы на определенные вещества и группы веществ, в частности на ионы различных металлов — металлоиндикаторы, образующие окрашенные или малорастворимые соединения с ионами определенных металлов.

Один из простейших металлоиндикаторов — водный раствор аммиака. Ионы Cu^{2+} образуют с аммиаком яркоокрашенный синий аммиакат-ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Широко используют также индикаторы на ионы железа. Ионы Fe^{2+} определяют, как правило, по синему осадку, выпадающему при взаимодействии их с гексацианоферратом(III) калия (красной кровяной солью):



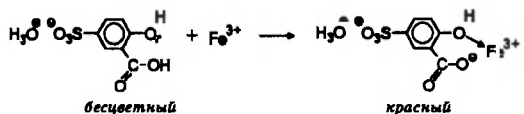
Индикатором на ионы Fe^{3+} может быть либо гексацианоферрат(II) калия (синий осадок), либо роданид калия (красное окрашивание).

К сожалению, и гексацианоферраты, и роданиды не лучшие индикаторы на ионы железа. Гексацианоферраты малочувствительны, так как окрашенное вещество, получающееся при взаимодействии их с ионами железа, не распределяется равномерно по всему раствору, а собирается в хлопья. Интенсивность окраски, появляющейся при взаимодействии ионов Fe^{3+} и SCN^- , зависит от множества условий, так как в таком растворе сосуществуют в равновесии несколько комплексных соединений с немного различной окраской: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Если в качестве реагента использовать роданид калия, то за счет гидролиза последнего в растворе созда-

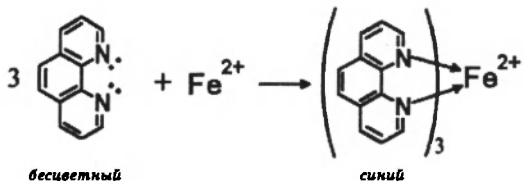
ется слабощелочная среда и ионы железа могут выпасть в осадок в составе основных солей.

Органические металлоиндикаторы образуют с ионами соответствующих металлов комплексные соединения, окраска которых отличается от окраски исходных соединений. Как правило, для образования требуемых комплексов необходима определенная кислотность среды.

Среди органических металлоиндикаторов есть и индикаторы на ионы железа. Чаще всего используют сульфосалициловую кислоту (на Fe^{3+})

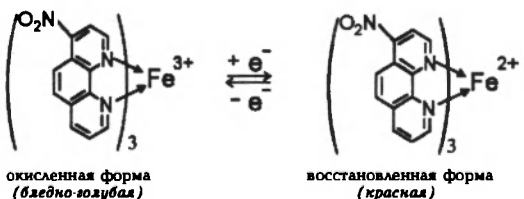


и фенантролин (на Fe^{2+})



Сульфосалициловая кислота обеспечивает и требуемое подкисление раствора, поэтому она «чувствует» не только ионы Fe^{3+} , но и коллоидные частицы основных солей железа(III).

Кроме pH любой раствор характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом (Eh). Чем он больше, тем более окислительная среда в растворе. Для определения Eh применяют редокс-индикаторы. Аналогично pH-индикаторам редокс-индикаторы, окисляясь или восстанавливаясь при определенном Eh, меняют свою химическую форму. Окраска у окисленной и восстановленной форм различается. Один из редокс-индикаторов, меняющих окраску в окислительной среде, — это комплекс нитрофенантролина с железом:



Широко известная синька (метиленовая синь) — тоже редокс-индикатор, потенциал перехода которого, однако, зависит от рН среды.

В химии индикаторы применяют чаще всего для определения конечной точки титрования. Если нужно определить содержание какого-либо компонента в растворе, в него вводят соответствующий индикатор и добавляют титрант — вещество, способное полностью связать определяемый компонент, при этом процесс связывания не должен сопровождаться побочными реакциями. Когда определяемого вещества в растворе не остается, индикатор изменяет свою окраску. Так как концентрация титранта известна (готовят специально), можно рассчитать, сколько титранта пошло на связывание с определяемым компонентом, и по уравнению реакции рассчитать количество последнего. Если известен объем его раствора, можно определить концентрацию.

К индикаторам, используемым в титровании, предъявляются специфические требования. Переход их окраски должен быть резким и быстрым, а окраска разных форм должна заметно различаться. Даже в таком простом случае, как титрование щелочи кислотой или наоборот, не все оказывается просто. Если использовать метиловый оранжевый, то, во-первых, переход его окраски очень трудно уловить, а во-вторых, этот переход происходит при некотором избытке кислоты.

Переход окраски фенолфталеина заметен намного лучше и происходит гораздо ближе к $\text{pH} = 7$, чем переход метилового оранжевого. Однако при $\text{pH} = 8,2$, когда этот переход начинается, с щелочью реагирует углекислый газ, находящийся в воздухе, и при энергичном встряхивании раствора, в котором находится очень небольшой избыток щелочи, малиновая окраска исчезает. Поэтому желательно использовать индикаторы с интервалом pH перехода в районе $5 - 7$ и заметным переходом окраски. А чтобы переход окраски был заметен, он должен происходить между

тами, при наложении которых образуется белый. Например, из желтого — в синий, из зеленого — в пурпур или из красного — в сине-зеленый. Поэтому наилучшие индикаторы для кислотно-основного титрования — гематоксилин и бромтимоловый синий.

Концентрацию ионов металлов тоже можно определять титрованием. Обычно в качестве титранта используют этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА), который связывает ионы металлов в соотношении $1 : 1$. Но проблема выбора индикатора усложняется еще сильнее. Во-первых, большинство индикаторов образуют окрашенные соединения с ионами металлов только при определенных значениях pH среды. ЭДТА при тех же pH может не реагировать с этими ионами. Во-вторых, комплексы ионов металлов с индикаторами должны быть менее прочными, чем их комплексы с ЭДТА. Но даже если это условие выполняется, извлечение ионов металла из комплекса с индикатором может происходить медленно, а это значит, что переход окраски будет размыт во времени. В-третьих, если брать много индикатора, то переход будет размыт, а если мало — незаметен. Поэтому, несмотря на то что существуют десятки индикаторов на ионы металлов, при титровании используют единицы.

В настоящее время химические индикаторы все более и более совершенствуются. Разрабатывают pH -индикаторы с узким интервалом перехода, чувствительные и селективные металлоиндикаторы. Большая и до сих пор не решенная проблема — индикаторы на анионы (в первую очередь на SO_4^{2-}). Успешно используют смеси нескольких индикаторов. К сожалению, синтез хороших индикаторов — процедура очень сложная, и ее усовершенствование — одно из направлений работы химиков.

Литература

Артамонов В.И. Зеленые оракулы. М.: Мысль, 1989.

Индикаторы / Под ред. Э.Бишоп; Пер. с англ. Т. 1, 2. М.: Мир, 1976.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.