

INDICATORS

Edited by

EDMUND BISHOP

Department of Chemistry, University of Exeter

PERGAMON PRESS

Oxford · New York · Toronto
Sydney · Braunschweig
1972

ИНДИКАТОРЫ

ТОМ 1

Редактор Э. Бишоп

Перевод с английского

И. В. Матвеевой

Под редакцией

доктора хим. наук **И. Н. Марова**

Издательство «Мир»

Москва 1976

Фундаментальное справочное руководство по типам индикаторов, используемых в аналитической химии. Обобщены данные по всем основным группам индикаторов — кислотно-основным, металлохромным, окислительно-восстановительным, флуоресцентным, люминесцентным и др. Кроме огромного фактического материала, сведенного в таблицы, в книге имеется теоретическая часть, где рассматриваются вопросы теории действия индикаторов.

Книга является энциклопедией для любой лаборатории аналитической химии.

В русском издании выходит в 2 томах.

Редакция литературы по химии

ИБ 27

ИНДИКАТОРЫ

Том

Редактор Г. И. Авраменко

Художник Н. Г. Влинов

Технический редактор В. П. Сизова
Сдано в набор 5/VII 1976 г. Подписано к печати 23/XI 1976 г. Бумага тип. № 1 60×90^{1/16}
16,50 бум. л. 31 печ. л. Уч.-изд. л. 30,94. Изд. № 3/8520. Цена 2 р. 47 к. Зак. 850.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

И-20506-108
041(01)-76 108-76 © Перевод на русский язык, «Мир», 1976

Предлагаемая вниманию советского читателя книга является одним из томов Международной серии монографий по аналитической химии и посвящена индикаторам, которые чрезвычайно широко используются в аналитической химии. В книге рассмотрены практически все вопросы, связанные с применением индикаторов. Она является одновременно и руководством, и справочником по индикаторам, и, несомненно, это ценное издание будет настольной книгой во многих лабораториях.

Общий научный уровень этого коллективного труда весьма высок, хотя нельзя не отметить отдельные, правда, не слишком значительные, недостатки в отдельных главах. Так, в частности, глава «История индикаторов», представляющая собой очерки различных периодов истории индикаторов, в основном ранних, очень интересна, однако, по нашему мнению, было бы целесообразно представить в ней и развитие представлений об индикаторах вплоть до самого последнего времени.

Теория и принципы действия индикаторов обстоятельно рассмотрены в гл. II, написанной профессором Бишопом — редактором английского издания этой книги. Кроме теории титриметрического анализа в ней детально обсуждаются вопросы, связанные с концентрационными переменными и их влиянием на точку эквивалентности, а также факторы, определяющие правильный выбор индикатора и ошибки титрования. Большое достоинство этой главы состоит в том, что автор уделил самое серьезное внимание испытанию индикаторов или их проверке. Как известно, многие выпускаемые промышленностью индикаторы часто содержат примеси, содержание которых может изменяться от партии к партии, а также может быть различным для одних и тех же индикаторов, производимых разными фирмами. Поэтому при использовании индикатора, а также при определении его характеристик необходимо провести проверку индикатора как индивидуального химического соединения.

В последующих главах разбираются различные типы индикаторов, а именно, индикаторы, используемые при кислотно-основных титрованиях в водных и неводных растворах, металлохромные, окислительно-восстановительные, флуоресцентные, хемилюминесцентные и некоторые другие типы.

Титрование в неводных средах (гл. IV) за последние годы все шире используется в аналитической практике, что обусловлено большими возможностями этого метода для определения функциональных групп в органических соединениях. К сожалению этого материала имеет в основном описательный характер, поскольку теория титрования в неводных средах пока разработана еще недостаточно.

Теория действия металлохромных индикаторов (гл. VI) рассмотрена с позиций координационной химии, в частности, в рамках теории комплексообразования в растворах, т. е. в основном по аналогии с теорией действия кислотно-основных индикаторов. В таком же аспекте составлены и таблицы для металлохромных индикаторов, где приведены структурная формула и константы диссоциации индикатора, перечень ионов металлов, которые можно определять с данным индикатором, а также константы устойчивости соответствующих комплексов. Классификация металлохромных индикаторов дана на основе хромоформных группировок, определяющих изменения окраски. Нельзя не высказать сожаления по поводу отсутствия в этой главе раздела, в котором бы обсуждалась связь между электронным строением индикатора и механизмом его действия.

Значительное место в книге занимают окислительно-восстановительные индикаторы (гл. VIII). Теоретический подход основан на формальных окислительно-восстановительных потенциалах и зависимости их от кислотности среды. Механизм действия окислительно-восстановительных реакций индикаторов почти не рассмотрен или рассмотрен умозрительно, что определялось состоянием вопроса во время подготовки английского издания. Современные методы исследования окислительно-восстановительных реакций, такие, как скоростная спектрофотометрия и электронный парамагнитный резонанс, тогда еще не были широко распространены. Однако ссылки на такие принципиально новые работы уже имеются в книге.

Оригинальна гл. VII, посвященная адсорбционным индикаторам, авторы которой предложили теорию этого класса индикаторов и объяснили механизм их действия.

В монографии весьма полно представлена библиография по индикаторам — общее число литературных ссылок превышает полторы тысячи.

В настоящем издании названия индикаторов даны согласно имеющимся ГОСТ'ам на красители, а также номенклатуре, используемой в монографии К. Венкатамарана («Химия красителей», тт. I, II, Л., Госхимиздат, 1956—1957 гг.).

Наибольшую ценность книге придает огромное количество таблиц, содержащих не только формулы индикаторов и их названия (в том числе и синонимы), но и основные сведения об их свойствах, что значительно упрощает выбор индикатора для всех, кто занимается разработкой новых аналитических методов или использует их в своей работе.

И. Маров

Эта книга, в сущности, является не монографией, а серией монографий, каждая из которых представляет собой достаточно полное описание отдельных групп индикаторов. Изложение свободно от какого бы то ни было единообразия: каждому автору предоставлялась полная свобода в изложении темы; требовалось только, чтобы обзор делался по данному вопросу возможно полнее, независимо от содержания других глав за предельно короткое время. При столь широких возможностях действия удивительно, что содержание отдельных глав перекрывается очень незначительно. Единственной попыткой ввести единообразие было включение главы о теории титриметрических процессов и использовании визуальных индикаторов для установления конечной точки; эта глава изложена в общих чертах, насколько позволяли многообразие темы: специфические теории включены по усмотрению автора в отдельные монографии. Считалось также, что надо включить в эту книгу описание раннего периода истории индикаторов.

Книга оказалась настолько объемной, что некоторым авторам пришлось тщательно переработать первоначальный текст, чтобы довести его до настоящего вида. Из-за этой задержки издатель принимает всю вину на себя и искренне извиняется перед авторами и читателями за причиненное неудобство, а также благодарит авторов, которые с таким терпением это перенесли. Кроме того, издатель приносит свои извинения читателям в том, что при переработке части Б гл. VIII он не смог, несмотря на все усилия с его стороны, получить доступ к последнему, уже вышедшему второму изданию «Британского указателя красителей», а поэтому торговые препараты красителей идентифицированы согласно нумерации первого издания. Издателю известно о подготовке нового издания указателя и о скором его выходе в свет. Тогда будущее издание этой книги будет соответственно дополнено. Единственное вмешательство издателя в отдельные главы, кроме внесения единообразия в оформлении ссылок, сводится к терминологии и единицам, где, не внося существенных исправлений в рукописи авторов, были приняты термины ЮПАК и СИ: повсюду в тексте концентрации в моль/л были обозначены символом М. Издатель хотел бы выразить благодарность главному издателю этой серии и особенно проф. Р. Белчеру за их интерес, терпение и руководство в процессе работы над этой книгой.

Э. Бишоп

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ox	окислитель
Red	восстановитель
Ind	индикатор
ind	индикатор
trans	точка перехода
eq. pt	точка эквивалентности
end-pt	конечная точка
v_{end}	конечный объем израсходованного титранта
v_i	объем титранта, израсходованного в точке эквивалентности
v_{error}	ошибка, выраженная объемом титранта
K_w	ионное произведение воды
K_A	константа диссоциации индикатора-кислоты
K_B	константа диссоциации индикатора-основания
S	растворитель или какое-нибудь протофильное основание
K_{MInd}	константа устойчивости комплекса металла с индикатором
infl	точка перегиба
C. I.	(сокращения в таблицах) <i>Colour Index II</i> , Society of Dyers and Colourists, 1956
PЗЭ	(сокращения в таблицах) редкоземельные элементы.

ГЛАВА I

ИСТОРИЯ ИНДИКАТОРОВ

Е. Ранке-Мадсен

Слово *индикатор* происходит от латинского «*indicare*», что означает «показывать», «обнаруживать», и поэтому его можно применять к любой реакции или прибору, которые могут дать химику определенную информацию. Однако в аналитической химии этот термин употребляется в довольно четко определенном смысле. При титровании необходимо располагать таким средством, которое указывало бы, что к титруемому веществу добавлено эквивалентное количество титранта. Такое *указание* можно получить различными путями: 1) это может быть явление, происходящее в конце самого процесса титрования и наблюдаемое визуально (или в общем случае постигаемое органами чувств); 2) это может быть какое-либо другое изменение в титруемой системе, которое можно обнаружить при помощи физических методов измерения, или 3) это может быть изменение, происходящее с каким-либо посторонним веществом в точке эквивалентности, обнаруживаемое зрительно или другими органами чувств*. *Индикатором* в данном случае называется постороннее вещество. Индикаторы можно применять не только для установления конечной точки титрования, но и для количественного (в колориметрии), и качественного анализов.

Все виды титрования основываются на донорно-акцепторных процессах, в которых донорами или акцепторами могут быть как электроны, так и другие частицы, в частности, протон H^+ . В зависимости от природы обмениваемых при титровании частиц требуются индикаторы различного типа. Сам индикатор часто (хотя и не всегда) представляет собой донорно-акцепторную систему для той же частицы. Поскольку особо важным процессом является протонный обмен, кислотно-основное титрование почти всегда рассматривается как отдельный класс, поэтому *кислотно-основные*

* В принципе могут быть использованы и другие ощущения, кроме зрительного. Так, хорошие результаты получены в опытах с индикаторами, действующими на обоняние [47].

индикаторы также составляют отдельную группу индикаторов. С исторической точки зрения это самая старая группа индикаторов. В тех случаях, когда используют термин «индикатор», не давая никакого дополнительного пояснения, всегда имеется в виду кислотно-основной индикатор. Однако существуют и другие типы индикаторов: окислительно-восстановительные индикаторы («редокс»-индикаторы) для тех процессов, в которых происходит обмен электронами, ряд других индикаторов для донорно-акцепторных процессов, в которых обменивающимися частицами являются частицы, отличные от протонов и электронов.

РАННИЕ ОБЗОРЫ ПО ИСТОРИИ ИНДИКАТОРОВ

Вопрос, касающийся типов индикаторов, частично затронут в некоторых статьях, посвященных специально истории индикаторов, а также частично и очень бегло в книгах или статьях по индикаторам, аналитической химии или истории химии.

В 1935 г. Брокмен [10] в коротком обзоре рассматривает главным образом кислотно-основные индикаторы, лишь вскользь упоминая окислительно-восстановительные индикаторы, тогда как Сабадвари [57] обсуждает только первые. Истории индикаторов уделено соответствующее место в книге Сабадвари по истории аналитической химии [51]. Очерк по истории индикаторов, описываемой в связи с развитием титриметрии [58], содержится в книге «Развитие титриметрического анализа до 1806 года» [46]. Другие статьи и книги по этому вопросу будут указаны ниже*.

Данная глава посвящена раннему периоду истории возникновения кислотно-основных индикаторов. Более поздний период в основном настолько тесно связан с пониманием теории поведения индикатора, что его целесообразнее рассмотреть в специальных разделах. Появление других типов индикаторов относится к недавнему времени**, и поэтому о них ничего не говорится в этой главе.

* За последние годы появился и ряд более новых работ [64, 65].

** Такое утверждение, по-видимому, не совсем правильно в отношении окислительно-восстановительных индикаторов, и, конечно, это утверждение неточно, если вспомнить, что в истории этих индикаторов говорится об изменениях окраски, которые происходят в титруемом растворе или титранте в ходе окислительно-восстановительного титрования. В старейшем окислительно-восстановительном методе Декрузаля для определения силы «выбедивающей воды» (хлорной воды) [3], датированном 1787 или 1788 г. (см. также [46]), индикатором служило изменение окраски титранта, представляющего собой 1%-ный раствор индиго.

РАННИЙ ПЕРИОД ИСТОРИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Первый титриметрический анализ [46] был выполнен в 1729 г. Жоффруа [20], а в 1767 г. первым применил индикатор Льюис, используя в титриметрическом анализе лакмус [29]. Поэтому до 1767 г. история индикаторов ограничивается вопросами, связанными с открытием и изучением их химических свойств, а также с аналитической точки зрения с использованием их в качественном анализе.

Принято считать, что Роберт Бойль первым предложил использовать экстракты некоторых растений в качестве индикаторов, поскольку их окраска изменяется при действии кислоты или щелочи. Однако это утверждение вряд ли можно поддерживать, даже если не имеется сомнения в том, что именно благодаря описанию индикаторов Бойлем в его книге «Опыты и рассуждения о цветах» [8] в 1664 г. стали известны замечательные свойства растительных экстрактов. Лучше считать Бойля первым, кто их описал. Уже в 1671 г. Листер [30] ссылается на Бойля в статье, где описывается ряд различных индикаторов. Однако еще до Бойля было известно, что некоторые растительные материалы изменяют окраску при действии соответствующих веществ. Сам Бойль пишет, что Гассенди наблюдал изменение окраски красных роз при обработке серной кислотой и карбонатом калия. После описания опыта с экстрактом лепестка розы Бойль пишет: «Я отчасти помню, что это были опыты Гассенди; в этом меня убедил мой друг, который недавно переписал их из книги Гассенди; на это я и ссылаюсь, так как у меня нет этой книги под рукой». Гассенди жил с 1592 по 1655 г. а книга, на которую ссылается Бойль, называется «*Opera omnia*» и написана на латинском языке (т. 1, стр. 367, 1658 г.); (см. также [43]).

Пока нельзя точно сказать, когда впервые были описаны индикаторные свойства растительных веществ. Одним из индикаторов, упоминаемых Бойлем [8], была древесина цезальпинии бразильской, которая широко использовалась в качестве красителя. Те, кто с нею работал, не могли не заметить, что она дает различные окраски при добавке различных веществ. Алессиньо Пьемонтский, известный также под именем Хиеронимус Розелло (1520—1566), опубликовал в Венеции в 1555 г. книгу с многими рецептами красителей и подобных им веществ. Книга была переведена на несколько языков, и новые издания ее появлялись в течение XVI и XVII вв. Вот отрывок перевода датского издания, вышедшего в 1648 г. ([44], стр. 19—20):

«Для того чтобы получить различные краски из древесины цезальпинии бразильской, возьмите древесину и кипятите ее в воде до тех пор, пока цвет ее не станет хорошим и красивым. Снимите

с огня и разделите на четыре части. Одну порцию храните так, как она есть, ибо она ярко-красная; к следующей порции примешайте известковой воды, если вы хотите получить чистый красновато-бурый цвет; к третьей порции примешайте щелок (едкую щелочь), если хотите получить яркий фиолетово-бурый цвет. Затем примешайте квасцов к четвертой порции, и вы получите великолепный темно-коричневый цвет».

В других местах Пьемонтский также упоминает об использовании древесины цезальпинии бразильской для получения различных цветов.

Кроме того, Валентин Больц фон Руфх издал в 1566 г. книгу о получении красителей [7] и в нескольких местах упоминает о красном экстракте из древесины цезальпинии бразильской и о красновато-буrom цвете, который образуется при добавлении мела.

И Пьемонтский, и Больц фон Руфх неоднократно указывали на использование различных ягод для получения красителей, однако из этих работ не ясно, наблюдалось ли изменение цвета при работе с растительными экстрактами.

Несомненно, что качество древесины цезальпинии бразильской различалось, а концентрация веществ, обладающих индикаторными свойствами, зависела от глубины процесса окисления. Бойль [8] говорит, что экстракт цезальпинии бразильской становится желтым в кислых жидкостях, а в щелочных — красным. За последние годы Битск и Мориц [5] показали, что этот экстракт изменяется от бесцветного ($\text{pH} < 3$) до желтого ($\text{pH} < 6$), затем после ряда смешанных окрасок становится фиолетовым ($\text{pH} > 8$) и наконец розовым ($\text{pH} > 11$).

Изменение цвета наблюдалось не только у красителей, но и у лекарств, полученных из растительных экстрактов. Так, при беглом просмотре книги Вильяма Лэнгхем «Сад здоровья» (1633 г.) [28] можно найти упоминания о множестве лекарств, полученных из растений, к которым во многих случаях добавляли уксус. Лэнгхем и его предшественники не могли не заметить, что при приготовлении лекарств меняется их цвет (хотя этому факту и не придавали значения). В одном месте Лэнгхем все же пишет: «Если бросить цветы цикория на муравейник, они вскоре станут красными, как кровь» [28].

Способность муравьиной кислоты изменять синюю окраску цветов на красную, по-видимому, наблюдали и другие авторы. Так, Джон Врей в письме от 13 января 1670 г., адресованном издателю «Философских трудов» в Лондоне [63], цитирует Лэнгхем и добавляет: «Надо отметить, что Лэнгхем не был первым, наблюдавшим или сообщавшим о своем наблюдении; я нашел, что об этом говорил Хиеронимус Трагус, а до него на это обратил внимание Отто Брунсфельс по указанию Иоханнеса Баухинуса». Однако потребовалось бы более тщательное исследование, чтобы опреде-

лить, кто первым наблюдал замечательное действие муравьиной кислоты на синие цветы: Хиеронимус Трагус (1498—1554), известный также под именем Хиеронимуса Бока, или Отто Брунсфельс (1488—1534). По сведениям Рота [51], Брунсфельс начал ботанические исследования позже и переписывался с Бокком, которого он посетил в Хорнбахе в 1533 г.

Подробное изучение аналитической химии минеральных вод дает много примеров, характеризующих ранний период использования индикаторов. Согласно Рату [48, 49], описание целебных минеральных вод до XVI в. не содержит данных аналитического характера, и первоначально анализы основывались на кристаллизации и выпаривании. Рат указывает [49], что Либавий в 1597 г. применил химический реагент, экстракт дубильного орешка, но об индикаторах он упоминает впервые в связи с Бойлем.

Дебус [12, 13] обратил внимание на книгу Эдуарда Йордена «Слово о природных банях и минеральных водах», изданную в 1631 г. и затем переиздававшуюся в 1632, 1633, 1668 и 1673 годах. Йорден говорит:

«Существует другой способ осаждения, посредством которого из раствора выпадают в осадок минеральные вещества; этот способ состоит в добавлении некоторого вещества, противоположного по свойствам. Такое вещество бывает двух видов: или соли (такие, как винный камень, зола мыла, зола водорослей, моча и т. д.), или кислые растворы (такие, как уксус, лимоны, серная кислота, сера и т. д.). Я заметил, что соли способствуют появлению синего цвета, а кислые растворы — красного. Например, если взять кусочек ярко-красной ткани и погрузить в раствор винной кислоты (самый крепкий из этого вида), он сразу же станет синим; если снова опустить в серную кислоту, он вновь становится красным» [24]. В связи с этим Дебус говорит: «Это описание, возможно, является самым ранним прямым указанием на кислотно-основной цветной индикатор». Здесь надо сделать оговорку, что, вероятно, дальнейшие исследования откроют еще более раннее понимание этого явления, но в какой-то мере Дебус прав.

Дебус упоминает также о работе Томаса Уиллиса «О ферментации», изданной в 1659 г., которая стала известна ему в переводе на английский язык в 1684 г. под названием «Практика по физике» [62]. Вот выдержка из этой книги:

«Голубого цвета настойка фиалок при добавлении серной кислоты становится пурпурного цвета; если теперь добавите несколько капель нашатырного спирта, пурпурный цвет поменяется на зеленый. При экстрагировании водой древесины цезальпинии бразильской получается очень приятная настойка, подобная темно-красному вину; если вы добавите в нее немного перегнанного уксуса, жидкость станет светлой, как белое вино; несколько капель раствора винной кислоты возвращает ей темный пурпурный цвет; затем,

если размешать с серной кислотой, становится бледно-желтой, похожей на испанское вино; если вы добавите соль свинца, которая стала раствором вследствие поглощения влаги из воздуха, смесь становится белой, как настоящее молоко».

Дебус добавляет: «Жан Бегэн сообщает, что в присутствии серной кислоты цвет лепестков розы усиливается, а экстракт фиалок изменяет свою окраску», и ссылается на работы Бегэна в 1624 и 1669 гг. Дебус указывает также, что Томас Браун в работе «*Pseudoxia Epidemica*», изданной в 1646 г., показал, что растительные экстракты имеют свойства, близкие к свойствам индикаторов: «Итак, раствор соли на синей бумаге превращает ее в красную. А от действия винной или серной кислоты экстракт фиалок становится малиновым» [53].

РОБЕРТ БОЙЛЬ И ИНДИКАТОРЫ

Как уже говорилось, Бойль был первым, кто сообщил об индикаторах, и сам он широко их использовал. Деятельность Бойля в этой области упоминается во многих источниках, как, например, в работах Иергенсена [25], Сабадвари [56], Партингтона [43] и Боас [6]. Мы опишем наиболее важные из растительных экстрактов, с которыми работал Бойль и о которых он говорит в своей книге «Опыты и рассуждения о цветах», написанной в 1664 г. [8]. Первым примером является «*Lignum nephriticum*» (опыт XX, стр. 44—47):

«Взять *Lignum nephriticum* и нарезать ножом на тонкие пластинки; пригоршню этих пластинок залить двумя, тремя или четырьмя фунтами чистой ключевой воды; оставить для экстракции на ночь; но если вы торопитесь, достаточно и более короткого времени. Слить настоянную воду в прозрачный стеклянный пузырек; если посмотреть через пузырек на свет, экстракт выглядит окрашенным... почти в золотой цвет..., но если держать пузырек и наблюдать на отраженном свете, так чтобы глаз был между окном и пузырьком, жидкость покажется темного, приятного вишневого цвета...» И далее:

«...если налить в маленький пузырек, заполненный водным экстрактом, немного уксуса, то, согласно моим ожиданиям, моментально исчезал вишневый цвет; но я был обманут в своем ожидании, что также изменится и золотой цвет, ибо, как бы я ни помещал пузырек на свет или против света, я видел, что жидкость всегда была желтоватой и никакой другой. Поэтому я предположил, что кислые соли уксуса способны изменить вишневый цвет жидкости, а соли серы оказывают противоположное влияние: могут подавить соленые частицы уксуса и нарушить их действие; помещая между окном и пузырьком и добавляя в ту же жидкость несколько капель винной кислоты *per deliquium* (как говорят хи-

мики), я с удовольствием наблюдал, что сразу после распределения этой жидкости водный экстракт восстанавливал первоначальный вишневый цвет...»

И еще:

«...в результате опытов, проводимых нами до сих пор, жидкости, которые вообще являются сильными кислыми солями, могут разрушать синий цвет экстракта нашей древесины, а те жидкости, содержащие без разбора соли серы (под ними я понимаю мочевые и летучие соли животных веществ, а также щелочные или устойчивые соли, получаемые путем озоления), обладают способностью восстанавливать его».

По мнению Бойля [8], флуоресценция впервые наблюдалась в связи с *Lignum nephriticum* [22], и это явление было описано Николасом Монардесом в 1565 г. Иергенсен [25], который также считал, что это наиболее ранний пример флуоресценции, воодушевил Мюллера [38] предпринять тщательные исследования, продолжавшиеся в течение нескольких лет с *Lignum nephriticum*. Это изучение привело к заключению, что *Lignum nephriticum* происходит от мексиканского вида *сандалявого* дерева. Затем Партингтон [42] провел дальнейшее тщательное изучение. Замечательно, что первый индикатор, описанный Бойлем, был, по-видимому, флуоресцентным индикатором, а применяться такой вид индикаторов стал только в 1926 г. [32, 50].

В опыте XX (стр. 53) Бойль рассматривает еще один индикатор:

«Взять хороший сок фиалок, добавить каплю на белую бумагу (для того чтобы изменение окраски было более четким, опыт надо проводить с малыми количествами) и на эту жидкость нанести 2—3 капли раствора соляной кислоты или уксуса или какой-либо другой очень кислой жидкости, тогда вы увидите, что сок фиалок сразу станет красным».

Это, как было показано [46], по-видимому, первая капельная реакция, описанная за 250 лет до Файгля [17].

Бойль продолжает:

«...и способ, вызывающий такое изменение, не был неизвестен другим лицам, которые наблюдали такое же явление с помощью раствора серной кислоты или с соком лимона, но без всякого основания приписывали этот эффект некоторому специфическому свойству этих двух жидкостей, тогда как (как мы уже показали) любая кислота превращает окраску сока фиалок в красную. Но, принимая во внимание этот опыт, позвольте мне добавить то, что (это я точно знаю) до сих пор не наблюдалось. Когда мы впервые это обнаружили, это показалось странным даже тем, кто интересовался природой цвета, а именно: если вместо соляной кислоты или уксуса капнуть на сок фиалок винной кислотой *per deliquium* или таким же количеством раствора золы и растереть пальцем, то

вы увидите, что синий цвет сока станет моментально зеленым; то же можно сделать и с различными другими жидкостями, о чем мы уже имели случай сообщить вам».

Бойль считает, что, так как сок из фиалок легче получать, чем *Lignum nephriticum*, им можно заменить последний в исследованиях природы преобладающих солей в растворе. Сок фиалок становится то красным, то зеленым; однако Бойль добавляет:

«...хотя одна из этих солей, обладающих противоположным действием, нарушает действие другой, еще ни одна из них не восстановила природный синий цвет сока; но каждая из них изменяет цвет на тот, который она сама (если так можно сказать) вызывает...»

Опыт XXI (стр. 53—54) описан так:

«Существует растение, цветы которого обычно называют васильком, более известное пахарям как злаковый сорняк, оттого что он растет среди злаковых. Ботаники называют это растение *василек синий*».

Бойль описывает, как экстракт этих цветов становится красным в кислом растворе и зеленым в щелочном. В опыте XXV (стр. 55—56) Бойль наблюдает, что многие другие цветы ведут себя подобно фиалкам и васильку, их экстракты тоже становятся красными от кислот и зелеными от щелочей, включая «зрелые ягоды бирючины», и добавляет: «Я нашел, что этот опыт можно проводить с таким множеством других ягод, цветов, цветков деревьев и других частей растений, но ни моя память, ни мой досуг не смогут послужить мне в том, чтобы их перечислить».

В опыте XXVI (стр. 56) Бойль переходит к исследованию цветов, «которые всегда и по своей природе имеют красный цвет». Он пишет: «И соответственно я провел опыты с экстрактом цветов гвоздики, прозрачным выдавленным соком из сочных ягод *Spina Cervina* (крушины), с красными розами, экстрактом древесины цезальпинии бразильской и различными другими растениями...»

Опыты показали, что кислоты не влияли на окраску, хотя иногда цвет становился более ярким, тогда как щелочи в большинстве случаев давали зеленый, а иногда зеленоватый цвет.

В опытах XXVII и XXVIII (стр. 56—57) Бойль исследует различные белые и желтые цветы, но находит, что окраска их изменяется слабо или совсем не изменяется от действия кислот и оснований. В опыте XXXVII (стр. 61) описаны различные растительные экстракты и, в частности, подчеркивается, что экстракт цезальпинии становится желтым от действия кислоты и красным от щелочей. В опыте XXXIX (стр. 62—64) сначала дается следующее указание: «Взять сухие бутоны или цветы гранатника (торговое название которого *Balaustiums*), и тогда экстракт из них будет ярко-красный в кислоте и темно-зеленый в щелочи». Затем следует описание опыта Гассенди с лепестками красной розы, и наконец

рассматриваются древесина кампешевого дерева и ее индикаторные свойства.

Бойль описывает еще другие индикаторы совершенно различного типа. Это ион $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, неорганический индикатор, в противоположность всем другим, органическим, которые упоминались ранее. В опыте XLI (стр. 68) Бойль пишет: «Я взял раствор мочи после ферментации и с определенным соотношением меди, внесенной малыми порциями, получил раствор очень приятного синего цвета; и когда я увидел, что цвет такой, который был нужен..., то смог, размешивая с несколькими каплями крепкой серной кислоты, уничтожить темную окраску и сделать раствор подобным обычной воде».

Этот пример неорганического индикатора часто упоминают в монографиях по аналитической химии [11]. Другие неорганические индикаторы [35] были предложены для специальных видов титрования [2], и это продолжается вплоть до наших дней.

ЛАКМУС

В опыте XXXVI [8] Бойль упоминает «пигмент, хорошо известный в продаже под названием турнесоль», но не рассматривает индикаторные свойства этого красителя. Он ссылается и цитирует ботаника Джона Паркинсона, который опубликовал в 1640 году «*Theatrum Botanicum*» [41], и рассматривает *Heliotropium Turnesole*, упоминая между прочим «*Heliotropium tricoccum*, окрашивающий турнесоль». Относительно плодов этого растения он пишет:

«...но эти плоды... дают... сок, который при нанесении на бумагу или материю имеет сначала свежий ярко-зеленый цвет, но неожиданно изменяется на пурпурный; если материал замочить в воде и отжать, вода окрасится в ясный винный цвет; существуют также виды красителя (их обычно называют «турнесоль») у аптекарей, в бакалейных лавках и в других местах, которые служат для окраски желе или других вещей, кто как хочет».

Хотя Бойль не использовал «турнесоль» в качестве индикатора, этот краситель вместе с соком фиалок стал вскоре самым обычным индикатором при исследовании минеральных вод. Их использовал, например, Дюкло в 1670—1671 гг. [15], и, может быть, он был первым, кто применил «турнесоль» в химических опытах. Пьер Поме [45] пишет в 1694 г., что «турнесоль флага» является красителем, получаемым из *Heliotropium Tricoccum*, и добавляет: «Как только иному незначительно малое количество кислоты, он становится красным, и поэтому, если кто хочет узнать, содержится ли в чем-нибудь кислота, его можно использовать». Немецкий ученый Валентин [58] назвал краску, получаемую из *Heliotropium Tricoccum*, лакмусом. Этот индикатор, называемый по-английски *litmus*, по-

французски *tournesol*, а по-немецки *lackmus*, тогда еще не получали, как позже, из экстракта некоторых видов лишайников.

В 1712 г. Нисоль [40] описал способ получения лакмуса в Галарге, вблизи Монпелье. Сырьем служил *Heliotropium Tricoccum*, хотя Нисоль предпочитал называть его *Ricinoides ex qua paratur Tournesol Gallorum*, а крестьяне, собиравшие его, называли *Maurelle*. Однако Нисоль показал, что лакмус, получаемый в других местах, включая Голландию, должен добываться из других растений. В 1754 г. Монте [36] описывает получение лакмуса в Гран-Галарге из растения, указанного Нисолем, и добавляет: «Линней называет это растение *croton foliis rhombeis repandis, capsulis pendulis, caule herbaceo*». Он дополнительно сообщает, что краска, получаемая в Гран-Галарге, отсылается в Голландию, где ее каким-то образом улучшают.

Фербер в своей книге [18], вышедшей в 1778 г., ссылается на Монте, но добавляет, что, когда он посетил предприятие в Амстердаме, единственным сырьем для производства красителей был тогда лишайник *Lichen roccella*. Хотя не имеется достаточно сведений о производстве лакмуса в XVIII в., вероятно, его получали первоначально из гелиотропа, а потом по мере роста производства стали получать также из лишайников. Следовательно, нельзя точно утверждать, какой краситель имеется в виду, когда речь идет о статье XVIII в. с упоминанием о лакмусе. Позднее его стали производить исключительно из лишайников. Получаемый из них бесцветный экстракт дает после соответствующей обработки красную краску, известную каждому химику под этим названием. В статье Бекена и др. [1] в 1961 г. говорится, между прочим, что еще спорен вопрос, можно ли считать лакмус природным красителем; скорее это краситель, получаемый из природных материалов после соответствующей обработки.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНДИКАТОРОВ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Как уже говорилось, Йорден [24] и Дюкло [15] использовали индикаторы в анализе минеральных вод. Бойль тоже в его хорошо известном описании анализа минеральных вод [9] использовал индикаторы, а с конца XVII в. применение различных типов индикаторов (особенно из фиалок) становится главным в этих исследованиях. В качестве примера можно привести анализ минеральных вод из 250 мест, проведенный Ратти в 1757 г. [52], или работу Гюбели-Литшера в 1948 г. [21]. В многочисленных других химических исследованиях индикаторы использовались с качественной целью почти с одного и того же времени, а именно с XVIII в. Количество опубликованных работ, посвященных одному или более индикаторам, огромно, и ссылки на них невозможно перечислить.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНДИКАТОРОВ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

При первых кислотно-основных титрованиях в качестве основания использовали поташ (K_2CO_3), а конечную точку устанавливали по прекращению выделения газа [46]. Первым известным титриметрическим анализом явилось сравнение различных видов уксуса, проводимое Жоффруа в 1729 г. [20]. Использование индикаторов для установления конечной точки впервые встречается в 1767 г. в работе Льюиса [29], хотя до этого индикаторы уже использовались и естественно привели к мысли об их применении в титриметрическом анализе.

Так, Бойль [8] указывает, что можно взять экстракт из *Lignum nephriticum* и добавлять по каплям уксус или какую-нибудь другую кислоту, после чего можно восстановить прежнее состояние, добавляя основание. Он отмечает: «...и следовательно, я могу себе позволить судить о силе жидкостей, исследуемых в этом опыте, по количеству их, необходимому для исчезновения или восстановления вишневого цвета нашего экстракта». А в 1727 г. Нейман [39] пишет (вольный перевод с немецкого):

«Затем я смешиваю щелочную соль с кислой солью до тех пор, пока после прекращения выделения пузырьков и удаления воды, которая служит только как средство переноса раствора, добавленный экстракт фиалок больше не изменит окраску на красную или зеленую. Новая смесь называется *Sal medium*, *Sal salsum*, *Sal neutrum* или *Sal enixum*». Ясно, что в этом случае речь идет скорее о титриметрическом синтезе, а не о титриметрическом анализе.

Цель аналитических работ Льюиса [29] становится ясной из заглавия его работы «Опыты и наблюдения над американским поташем. Простой метод определения его качества». Это прекрасное исследование хотя не было замечено современниками Льюиса и не оказало влияния на развитие титриметрии [46], все же подтверждает приоритет Льюиса в титриметрическом анализе в отношении: 1) применения цветных индикаторов; 2) абсолютного определения (тогда как более ранние случаи титриметрии давали только сравнительные данные) и 3) использования стандартного раствора, в котором определенное количество титрующего вещества всегда соответствует определенному количеству титруемого вещества. Мы ограничимся использованием цветных индикаторов. Льюис не признает «прекращение выделения пузырьков газа», а предпочитает «изменение окраски, вызванное в некоторых растительных соках или на бумаге, пропитанной таким соком». Применение им индикаторов станет ясным из следующего отрывка, в котором говорится, что красящее вещество синей сахарной бумаги, вероятно, лакмус [18, 29]:

«Лучшего сорта фиолетово-синяя бумага, используемая для

упаковки сахара, довольно хорошо отвечает этой цели; цвет ее изменяется на красный от слабых кислот, а затем становится синим или фиолетовым от слабых оснований. То, что я, собственно, использовал и нашел очень удобным, это толстая писчая бумага, окрашенная с одной стороны в синий цвет экстрактом лакмуса или орседем, а с другой стороны — в красный смесью того же экстракта с таким разбавленным раствором кислоты, чтобы ее было достаточно для получения красного цвета. Щеткой, погружаемой в соответствующие жидкости, смачиваю бумагу два-три раза, после каждого раза подсушиваю, пока она не приобретет нужный цвет, а затем нарезаю на полоски шириной четверть дюйма или меньше; край одной полоски опускаю в исследуемую жидкость, при этом красная сторона становится синей в щелочном растворе, а синяя сторона становится красной, когда преобладает кислота. Если кислота или основание находится в большом количестве, бумага моментально изменяет свою окраску при погружении в жидкость; при небольшом избытке изменение менее быстро. И использованную часть бумаги надо отрезать перед новым опытом».

В 1777 г. Венцель издал «Учение о превращаемости тел» [61], где он описал титриметрический синтез, а не анализ, и из тринадцати глав экспериментальной части в последних четырех речь идет об использовании цветных индикаторов (лакмуса и экстракта из фиалок). Так как эта книга широко читалась, она, несомненно, послужила дальнейшему расширению области применения индикаторов и введению их в титриметрический анализ (см. также [46]).

Гитон-де Морво [37] в 1782 г. применял лакмус, куркум и фернамбук для титриметрического аналитического определения солей кальция и свинца (в других солях) путем титрования карбонатом калия, причем на избыток этого реагента указывало изменение окраски индикатора. С этого времени индикаторы находят признание в кислотно-основных титрованиях, описанных в химической литературе. В 1780—1790 гг. число их было сравнительно небольшое, но значительно возросло за следующее десятилетие [46]. С начала XIX в. иногда появлялись сообщения об определении конечной точки по «прекращению выделения газа», но теперь наиболее часто используются цветные индикаторы. Так, Воклен [59] в 1801 г. работает с лакмусом и экстрактом фиалок; Вельтер применяет лакмус, редис или мальву (как заметил Бертолле в 1804 г. [4]). В 1802 г. Гермшtedт использовал лакмус и куркум [23]. Наконец, Декрузиль [14] в его эпохальном произведении по истории титриметрии, написанном в 1806 г., также использует фиалки.

РАЗНОВИДНОСТИ ИНДИКАТОРОВ

Из сказанного ясно, что в качестве индикаторов было предложено очень много растительных экстрактов. Еще в работах Бойля

многие из них получили название, и число их с тех пор значительно увеличилось. Почти невозможно их все перечислить, но достаточно будет нескольких примеров.

Джеймс Уатт, интересовавшийся химией, написал в 1784 г. трактат о кислотах и основаниях [60] и указал в нем пользу от добавления лакмуса или «экстракта лепестков ярко-красной розы, голубого ириса, фиалок и других цветов». Он говорил, что бумага, пропитанная экстрактом красных роз, не была прочной и давала неудовлетворительные результаты, когда он пытался использовать ее в некоторых опытах. «Итак, — пишет он, — я был вынужден искать какой-нибудь заменитель из числа немногих произрастающих растений; из них красная капуста (*Brassica rubra*) дает лучшие результаты».

Лампадий [27] в своей книге «Руководство для анализа минеральных веществ», вышедшей в 1801 г., пишет, что многие различные растительные краски применяются в химическом анализе и при этом некоторые из них более чувствительны, чем другие. Среди более чувствительных он называет лакмус, куркум, фернамбук, бурую капусту, алканну, цветы ревеня, фиалки, аквилегию и красные розы.

В XIX в. было обнаружено, что изменение окраски различных индикаторов не всегда совпадает. Так, Фонтана [19], ссылаясь на лакмус и экстракт фиалок, пишет в 1775 г.: «Вода, подкисленная воздухом (двуокисью углерода), не вызывает покраснения экстракта фиалок, потому что она недостаточно кисла, хотя она превращает лакмус в красный, так как для этого достаточно совсем небольшого количества кислоты. Все химические опыты подтверждают этот факт, и я наблюдал, что можно добавить так много воды к небольшому количеству серной кислоты, что этот раствор уже не будет вызывать покраснения экстракта фиалок, хотя он еще превращает раствор лакмуса в красный».

Бергман высказал те же мысли в 1775 г. [54], наблюдая различие в реакции синих соков растений на кислоты: азотная кислота может изменить синюю окраску лакмуса на красную, а уксусная кислота не может; «воздушная кислота» (двуокисью углерода) изменяет цвет лакмуса, но не действует на экстракт фиалок. И Бергман добавляет, что если исследовать чувствительность всех синих соков, то, по-видимому, можно получить средство для определения относительной силы кислот.

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ИНДИКАТОРОВ В XIX в.

С начала XIX в. и особенно после 1806 г. алкаиметрия, а следовательно, и ацидиметрия* уже были известны и применялись в

* В старой химии «алкаиметрией» называли определение оснований с помощью кислоты как титранта, а «ацидиметрией» — определение кислоты с помощью щелочи как титранта.

качестве аналитических методов. Для определения конечной точки применялись цветные индикаторы различного вида. Экстракт фиалок постепенно перестали использовать, тогда как широкое применение получили главным образом лакмус и куркума. Фарадей [16], например, рассматривает индикаторы в своей книге «Химическая практика, руководство для студентов-химиков» в главе «Цветные реакции — нейтрализация». Он обсуждает способность кислот и оснований вызывать «изменение окраски некоторых растительных пигментов» и говорит: «Единственным веществом такого рода, удерживаемым в растворе, является кислый экстракт красной капусты», — и добавляет: — «Использование реактивной бумаги имеет колоссальные преимущества по сравнению с жидкостями; в основном две бумаги по применению и чувствительности превосходят остальные: это лакмусная и куркумная реактивные бумаги». Последнюю он считает «бумагой, окрашенной в желтый цвет соком из цветов ревеня».

Первое руководство по титриметрическому анализу было написано Шварцем [55] в 1850 г. под заглавием «О количественном анализе». Шварц рекомендует лакмус для алкаиметрии, но неуверен насчет использования его в ацидиметрии, если титровать раствором карбоната, поскольку трудно заметить переход окраски из красной в синюю. Он предлагает вместо этого «раствор соли трехвалентного железа и галловой кислоты», который становится темно-фиолетовым от добавки щелочи.

Немного позже вышедшая книга Мора [35] в 1855—1856 гг. «Учебник химико-аналитических титриметрических методов» в большей степени отражает развитие титриметрии, чем книга Шварца. В ней имеется глава «Растительные пигменты», в которой Мор рассматривает различные растительные вещества..., из которых наиболее важным и полезным является лакмус... Другие авторы вместо лакмуса используют экстракт древесины кампешового дерева или цеазальпинии бразильской.

Недостатком многих из предложенных растительных экстрактов является их ограниченная устойчивость. Кроме того, они никогда не состоят из одного точно определенного вещества. Поэтому в истории индикаторов большое значение имеет введение в практику синтетических индикаторов.

Лук [31] в 1877 г. применил фенолфталеин для титрования кислот и оснований, и примерно в это же время, когда в 1878 г. Миллер [34] предложил использовать тропеолин 00, стали применять в качестве индикаторов азокрасители. Лук ссылается на несколько более ранних предложений относительно замены лакмуса и между прочим упоминает о флуоресценции. Этот индикатор рекомендовал в 1876 г. Крюгер [26], который описал его флуоресцентные свойства. Флуоресценин является, подобно *Lignum nephriticum*,

предшественником фактического введения в практику флуоресцентных индикаторов в 1926 г. [32, 50].

Появление синтетических индикаторов дало толчок для развития лучших индикаторов и получения более точных определений. В качественном анализе до сих пор еще используются некоторые из старых растительных экстрактов, особенно лакмус и куркума. Все еще продолжают поступать предложения по применению в качестве индикаторов растительных экстрактов. За последние годы в журнале *Chemical Abstracts* собраны сведения примерно о тридцати различных растительных экстрактах, которые предлагается использовать как индикаторы. Некоторые из них были известны еще нашим предкам и теперь открыты вновь, как, например, экстракт краснокочанной капусты, предложенный Джеймсом Уаттом, который еще Фарадей нашел пригодным для использования в качестве индикатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beecken H. et all., *Angew. Chem.*, **73**, 665-673 (1961).
2. Belcher R., Wilson C. L., *New Methods in Analytical Chemistry*, London, 1956.
3. Berthollet C. L., *Ann. Chim.*, **2**, 151-190 (1789).
4. Berthollet C. L., Berthollet A. B., *Eléments de l'art de la teinture*, 2nd ed., Vol. I, Paris, an XIII, 1804.
5. Bliskei J., Moritz P., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **11**, 359-363 (1957).
6. Boas Marie, Robert Boyle and Seventeenth-Century Chemistry, Cambridge, 1958.
7. Boltz von Rufach V., *Illuminirbuch künstlich alle Farben zu machen und bereiten* (1566); «En Ny oc Konstrig Illuminer-Bog», Kjøbenhavn, 1648.
8. Boyle Robert, *Experimental History of Colours*, London, 1664; *The Werks of the Honourable Robert Boyle*, Vol. II, London, 1744.
9. Boyle Robert, *Short Memoirs for the Natural Experimental History of Mineral Waters*, London, 1684-1685.
10. Brockman C. J., *Chem. Rev.*, **16**, 53-55 (1935).
11. Charlot G., Bézier D., *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, 2nd ed., Paris, 1949.
12. Debus A. G., *Ambix*, **10**, 29-36 (1962).
13. Debus A. G., *Chymia*, **8**, 41-61 (1962).
14. Descroizilles F. A. H., *Ann. Chim.*, **60**, 17-60 (1806).
15. DuClos S., *Mém. Acad. Roy. Sci. Paris (Depuis 1666, jusqu'à 1699)*, **4**, 43-61 (1731).
16. Faraday M., *Chemical Manipulation, being Instructions to Students in Chemistry*, London, 1827.
17. Feigl F., *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, Leipzig, 1931.
18. Ferber J. J., *Neue Beiträge zur Mineralgeschichte verschiedener Länder*, Vol. I, Mienau, 1778.
19. Fontana F. J., *Physique*, **6**, 280-289 (1775).
20. Geoffroy C. J., *Mém. Acad. Roy. Sci. Paris*, 68-78 (1729).
21. Gübeli-Litscher O., *Chemische Untersuchung von Mineralwässern*, Innsbruck, 1948.
22. Harvey E., *A History of Luminescence*, Philadelphia, 1957.
23. Hermbstädt S. F., *Grundriss der Färbekunst*, Berlin and Stettin, 1802.

24. Jorden E., A Discourse of Naturall Bathes and Minerall Waters, 2nd ed., London, 1632.
25. Jørgensen S. M., Det kemiske Syrebegrebs Udviklingshistorie indtil 1830, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter. naturv. og matematisk Afd., 8. Række II, 1, København, 1916.
26. Krüger F., Ber. deut. chem. Ges., 9, 1572 (1876).
27. Lampadius W. A., Handbuch zur chemischen Analyse der Mineralkörper, Freyberg, 1801.
28. Langham W., The Garden of Health, 2nd ed., London, 1633.
29. Lewis W., Experiments and Observations on American Potashes. With an easy method of determining their respective Qualities, London, 1767.
30. Lister M., Phil. Trans., 6, 2132-2136 (1671).
31. Luck E., Z. anal. Chem., 16, 332-333 (1877).
32. Mellet R., Bischoff M.-A., Compt. Rend., 182, 1616-1619 (Séance du 28 juin 1926) (1926).
33. Meyer I. C. F., Crell Neuesten Entd., 10, 67-84 (1783).
34. v. Miller W., Ber. deut. chem. Ges., 11, 460-461 (1878).
35. Mohr F., Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode, Vols. I-II, Braunschweig, 1855-1856.
36. Montet J., Mém. Acad. Roy. Sci. Paris, 1754, 687-705 (1759).
37. Guyton de Morveau L. B., Nouv. Mém. Acad. Dijon, II, 1-16, 16-26 (1782).
38. Möller H.-J., Arch. Pharm. Chém., 19, 369-395; 404-413; 427-438; 457-469 (1912).
39. Neumann C., Lectiones Chymicoe von Salibus Alkalino-Fixis und von Camphora, Berlin, 1727.
40. Nissolle, Mém. Acad. Roy. Sci. Paris, 1712, 336-341 (1714).
41. Parkinson John, Theatrum Botanicum, The Theater of Plants, London, 1640.
42. Partington J. R., Ann. Sci., 11, 1-26 (1955).
43. Partington J. R., A History of Chemistry, Vol. II, London, 1961.
44. Pedemontano Alexio, En liden dog konstig Bog om adskillige slags Farfve oc Bleck, Kiøbenhaffn, 1648.
45. Pomet P., Histoire Generale des Drogues, Paris, 1694.
46. Rancke-Madsen E., The Development of the Titrimetric Analysis till 1806, Copenhagen, 1958.
47. Rancke-Madsen E., Krogh J. A., Acta Chem. Scand., 10, 495-499 (1956).
48. Rath Gernot, Med. Monatsschr., 3, 539-541 (1949).
49. Rath Gernot, Sudhoff's Arch., 41, 1-9 (1957).
50. Robl R., Ber. deut. chem. Ges., 59, 1725-1726 (1926).
51. Roth F. W. E., Botanische Zeitung, 58, 191-232 (1900).
52. Rutty J., A Methodical Synopsis of Mineral Waters, London, 1757.
53. Sayle Charles, The Works of Sir Thomas Browne, Vols. I—III, London, 1912.
54. Scheffer H. T., Chemiske Föreläsningar, Edited with notes by T. Bergman, Uppsala, 1775.
55. Schwarz H., Ueber die Massanalysen, Braunschweig, 1850.
56. Szabadvry F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 20, 253—259 (1959).
57. Szabadvry F., Az analitikai kémia módszereinek kialakulása, Budapest, 1960.
58. Valentini M. B., Museum Muscorum, Frankfurt-a.-M., 1704.
59. Vauquelin L. N., Ann. Chim., 40, 273—288 (An. X), (1801).
60. Watt James, Phil. Trans., 74, 419-422 (1784).
61. Wenzel C. F., Lehre von der Verwandtschaft der Körper, Dresden, 1777.
62. Dr. Willis's Practise of Physick. Being the whole Works of that Renowned and Famous Physician, London, 1684.
63. Wray John, Phil. Trans., 5, 2063-2066 (1670).
64. Baker, Albert A., Chymia, 9, 147-167 (1963).
65. Szabadvry F., J. Chem. Ed., 41, 285-287 (1964).

ГЛАВА II

ТЕОРИЯ И ПРИНЦИПЫ ВИЗУАЛЬНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Е. Бишон

ВВЕДЕНИЕ

Для правильного применения индикаторов необходимо, во-первых, знать природу и действие самих индикаторов, а также знать титриметрические методы, в которых их будут использовать. Во-вторых, нужно располагать количественными данными о равновесии, кинетике, спектральных свойствах, строении и чистоте индикатора. Самого по себе этого еще недостаточно: необходимо располагать сведениями о количественной стороне равновесия и кинетики титруемой системы, а также должны быть изучены взаимодействия между индикатором, титруемой системой и средой, в которой проводится титрование. Для понимания предмета и систематического рассмотрения его вводят различные виды классификации. В данной главе этот вопрос будет рассмотрен в общих чертах, а следующие главы будут посвящены более конкретным аспектам главных групп индикаторов.

Природа и действие индикаторов

Индикатор можно определить в общих чертах как вещество, которое указывает на состояние системы относительно избранного компонента, или на степень равновесия системы, или на момент (точку), в который система достигает требуемого состояния. Такой индикатор обладает чувствительностью, избирательностью и является специфическим реагентом для частиц данного вида. В титриметрии этими частицами являются обычно титрируемое соединение или реагент, которым титрируют. При взаимодействии с такими частицами индикатор подвергается некоторому заметному и четко определяемому визуальному изменению, например исчезновению первоначальной окраски, флуоресценции, люминесценции или образованию мути в растворе.

Благодаря своим свойствам индикаторы, особенно индикаторы, присоединяющие ионы, а также окислительно-восстановительные индикаторы комплексов металлов, которые представляют собой

чувствительные визуальные реагенты для данного вида частиц, используются также в спектрофотометрии, флуориметрии, нефелометрии и других оптических методах анализа. При применении индикаторов в этих и других методах, в которых возможно прямое измерение с помощью калибровочной кривой, точность определения ограничивается 2—4%. В то же время при использовании индикатора в титровании точность может быть лучше 0,01% при условии, что индикатор правильно выбран и титрование проведено на соответствующем уровне. Эти два условия составляют главную основу титриметрии с использованием визуальных индикаторов, и в дальнейшем изложении они будут подробно рассмотрены.

Сущность титриметрии

В весовом анализе к исследуемому образцу добавляют в избытке реагент приблизительно известной силы, а образовавшийся осадок обрабатывают определенным образом и взвешивают. Наоборот, в титриметрическом анализе к образцу приливают реагент точно известной силы и в таком количестве, чтобы протекла стехиометрическая реакция с образцом; избыток реагента здесь не используется, если не нужно строить кривые титрования. Чтобы определить точное стехиометрическое количество добавляемого реагента, нужно располагать некоторым вспомогательным средством. Для этой цели можно воспользоваться любым свойством раствора или специально добавленного реагента (индикатора), которое заметно изменяется в нужной точке и которое можно экспериментально обнаружить. При титровании имеются две точки, которые нужно четко различать. *Точка эквивалентности* является точкой, в которой добавленное теоретическое количество титранта соответствует точной стехиометрии реакции. В *конечной точке* титрования индикаторная система претерпевает изменение. Обе эти точки могут существенно различаться. Точку эквивалентности можно определить исходя из теории титриметрии, а конечную точку — на основе теории индикаторов и титриметрии. Теоретические исследования должны способствовать выбору условий титрования и индикаторной системы таким образом, чтобы обе точки совпали. Если это окажется экспериментально невыполнимым, например из-за ограниченного выбора индикаторов, то в результате теоретических исследований можно определить соотношение между обеими точками для оценки ошибки титрования.

Теоретический подход

Имеются следующие направления теоретического подхода, весьма полезные для понимания титриметрии и поведения индикаторов, для разумного и правильного применения индикаторных методов и при разработке новых индикаторов:

1) Изучить равновесия реакции титрования и индикаторной реакции, а также воздействие на них некоторых параметров, оказывающих существенное влияние и зависящих от условий эксперимента; определить оптимальные рабочие условия и характеристики подходящего индикатора. Этот вопрос поддается обобщенной трактовке и будет кратко рассмотрен.

2) Определить скорость, с которой достигается равновесие реакции титрования и индикаторной реакции. Эту проблему трудно рассмотреть в общем виде. О ней следует сказать вторично. *Очень важно*, что при медленной реакции титрования конечная точка проявляется раньше и нечетко и, кроме того, возможно протекание побочных реакций; а в случае медленной индикаторной реакции следует опасаться перетитрования. Если учесть, что скорости реакций пропорциональны концентрациям и что в области точки эквивалентности концентрации реагирующих частиц обязательно низкие, а также низки и концентрации индикатора, то становится ясно, что вопросы кинетики имеют здесь большое значение.

3) Количественно рассмотреть тип сигнала, связанного с изменением индикатора. Например, длины волн возбуждения и излучения, квант действия флуоресцирующих индикаторов или же длину волны максимума поглощения, коэффициента молярной экстинкции и степень гипсохромного и bathохромного сдвига цветных индикаторов следовало бы изучать одновременно с влиянием условий титрования на эти параметры.

4) Изучить структуру индикатора и механизм его реакции; показать, в каких случаях можно применять индикатор и как следует регулировать условия эксперимента, чтобы совместить конечную точку с точкой эквивалентности. Влияние модификации структур индикатора на его поведение может указать на то, как создать новые индикаторы, удовлетворяющие требуемым условиям. Обычно, например, если кислотно-основной индикатор изменяет окраску при слишком высоком значении pH, заместитель в молекуле индикатора, повышающий его ионизацию, смещает область изменения окраски к более приемлемым значениям pH. Подобным образом адсорбционный индикатор, зависящий от осаждения, проявит сигнал при более низких значениях pH, если в его молекулу ввести заместитель, который повысит растворимость соли с металлом M или превратит индикатор в более сильную кислоту. Этот и предыдущие методы изучения индикаторов лучше разработаны для отдельных групп индикаторов, чем в общем виде.

ВЫПОЛНЕНИЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В титриметрическом анализе к исследуемому раствору добавляют стандартный реагент из бюретки, по которой замеряют его объем, или из взвешиваемой бюретки при весовом определении

количества титранта. Стандартный реагент можно также получать кулонометрически из промежуточного продукта, содержащегося в исследуемом растворе.

Кинетически быстрые реакции позволяют проводить *прямое титрование* образца титрантом. В других случаях надо добавлять избыток титранта, чтобы обеспечить количественное протекание реакции, и выждать некоторое время, чтобы реакция закончилась. Затем избыток первого титранта оттитровывают вторым титрантом, концентрация которого относительно первого титранта точно известна. Этот метод называется *обратным титрованием*, и именно при втором титровании определяется конечная точка; здесь следует обратить внимание на то, чтобы продукт реакции не взаимодействовал со вторым титрантом. Другой важный метод, известный под названием *обратного титрования двойного избытка*, требует только одного стандартного титранта. В этом случае к образцу добавляют в избытке титрант, проводят реакцию, затем приливают аликвотную часть второго реагента (который не обязательно должен быть стандартным раствором) в избытке по отношению к количеству, необходимому для реакции с избытком первого титранта, и наконец оттитровывают избыток второго реагента раствором первого титранта, не заполняя вновь бюретку. Аликвотную часть второго реагента титруют первым титрантом в тех же условиях. Затем объем титранта, израсходованный на холостой опыт, вычитают из общего объема первого титранта и находят объем титранта, прореагировавшего с образцом. В этом случае для определения конечной точки имеет значение титрование второго реагента; следует учитывать, происходит ли взаимодействие второго реагента с продуктом реакции образца.

Обычно для определения конечной точки всех этих процессов применяют индикаторы. Изменение индикатора можно наблюдать *визуально*, иногда с помощью облучения УФ-светом (в случае флуоресцирующих индикаторов), на подходящем фоне (в случае турбидиметрических индикаторов) или же путем сравнения со стандартной окраской раствора индикатора той же концентрации, доведенного до условий точки эквивалентности (если изменение окраски индикатора не резкое или не контрастное). Кроме того, конец реакции можно регистрировать фотоэлектрически (при этом способе улучшается чувствительность и снижается утомляемость оператора) или спектрофотометрически (для большей избирательности и чувствительности; для расширения используемой области спектра). В последнем способе широко применяются характеристики спектров поглощения реагирующих веществ и продуктов, а также можно не прибегать к добавке индикатора. Имеется монография о фотометрических методах определения конечной точки реакции, написанная Хидриджем [1].

Для проведения титриметрических процессов необходимо

главным образом, чтобы два вещества взаимодействовали друг с другом количественно и чтобы можно было установить точку эквивалентности каким-либо эффективным способом. Так, например, реакцией между двумя металлами в расплаве можно с использованием титриметрической процедуры получить сплав стехиометрического состава [2]; для этого вносят небольшие взвешенные количества одного металла к расплаву известного веса другого металла до тех пор, пока не изменятся резко физические показатели. Однако в нашем обзоре внимание будет направлено на обычные методы при работе с растворенной фазой. Указанные выше требования могут быть выполнены более точно: для успешного титрования необходимы минимальное значение Q (эта величина определяется и обсуждается ниже), точный выбор индикатора и подходящая скорость реакции. Например, еще недостаточно, чтобы константа равновесия реакции была высокой — титрование 0,1М растворами реагентов с точностью до 1% может быть вполне удовлетворительным; однако оно может не удалиться, если понизить концентрацию до 0,001М или если требуется повысить точность до 0,01%. Аналогично титрование можно улучшить, создав соответствующие условия. Более того, титрование можно провести успешно на основе данных о равновесии реакции. Однако практически титрование может оказаться невыполнимым из-за низкой скорости реакции или высоких значений энергии активации: например, реакция между церием(IV) и мышьяком(III) имеет условную константу равновесия 10^{32} в 1М серной кислоте, но, как хорошо известно, скорость этой реакции пренебрежимо мала в отсутствие катализатора. Невозможно делать какие-то выводы о кинетических аспектах, за исключением того, что реакции должны быть быстрыми или ускоряться либо под действием катализатора при отсутствии нежелательных эффектов, либо в результате применения одного из методов с избытком реагента. Установление условий титрования и выбор индикатора будут рассмотрены ниже.

КЛАССИФИКАЦИИ

Классификации не только помогают при логической обработке данной темы, но благодаря целому ряду критериев могут стимулировать идеи, позволяя выявить связи, которые иначе были бы упущены. Хотя уже создано несколько классификаций, возможно дальнейшее усовершенствование их или предложение новых классификаций.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Реакцию можно классифицировать по ее экспериментальному выполнению, т. е. по тому, идет ли она с достаточной скоростью, чтобы можно было проводить прямое титрование, или же по то-

му, насколько адекватны изменения концентрации при прохождении через точку эквивалентности. Можно также классифицировать реакции на основе их природы и сложности.

Кинетика и механизм

Быструю реакцию титрования можно определить как реакцию, которая достигает равновесия за время смешивания после добавления небольшой порции титранта. Тогда прямое титрование не составляет проблемы. **Умеренной** реакцией называется такая, которая достаточно быстро достигает равновесия под влиянием небольшого избытка титранта; это позволяет применять один из методов титрования с избытком и получать некоторую экономию времени. **Медленная** реакция не доходит до состояния равновесия в течение приемлемого отрезка времени даже в том случае, когда ее константа равновесия отвечает всем требованиям. Скорости реакций зависят от условий, которые поэтому надо контролировать. Быстрая реакция с высокой константой равновесия может стать медленной в области точки эквивалентности просто из-за того, что концентрация там очень низкая, а возможности введения дополнительных инкрементов титрования точно в этой области весьма ограничены. Иногда можно использовать медленную реакцию при добавлении подходящего катализатора. Если известен точный механизм реакции, в частности стадия, определяющая скорость, то можно применять специальные средства для ускорения реакции путем создания соответствующих условий. Например, реакция окисления мышьяка(III) броматом зависит от концентрации водородных ионов не потому, что в этой реакции участвуют ионы водорода [реакция нулевого порядка в отношении мышьяка(III)], а из-за того, что активным окислителем является бром или хлористый бром, а реакция образования активного окислителя включает медленную стадию с зависимостью второго порядка от концентрации ионов водорода. К тому же это зависимость первого порядка от концентрации бромид-ионов, так что повышение концентрации ионов водорода или бромид-иона ускоряет реакцию и она становится удобной для практического применения [3]. Можно было бы классифицировать реакции по их механизму, но это выходит далеко за рамки этой книги; изучение кинетики и механизма имеет большое практическое значение и дает очень ценную информацию относительно контроля условий в титриметрии [4–6].

Для классификации можно использовать обратимость реакции, но понятия «обратимая» и «необратимая» — качественные термины, и обычно им дают самое различное толкование; поэтому их произвольное применение может только внести путаницу. Однако, хотя между такими реакциями не существует четкого разграничения, можно подразделить реакции на обратимые, частично обра-

тимые и необратимые. Направление *обратимой* реакции можно варьировать путем небольшого изменения условий, как, например, при окислении железа(II) и восстановлении железа(III) или при ионизации уксусной кислоты и протонировании ацетат-иона. *Частично обратимая* реакция требует значительного варьирования условий для того, чтобы изменилось направление реакции, например при окислении мышьяка(III) и восстановлении мышьяка(V). *Необратимую* реакцию нельзя сделать обратимой простым изменением условий; примером такой реакции является окисление гидразина до азота или гидролиз цианхлорида до цианистоводородной кислоты.

Пригодность

Если кинетика реакции позволяет достигнуть равновесия за приемлемое время, то, исходя из равновесного состояния, можно оценить в практическом отношении качество титрования (*Q*- или *Q*-функцию) в зависимости от экспериментальных условий, таких, как концентрации и объемы реагентов, требуемая точность, размер порции добавляемого титранта, стехиометрия, константы равновесия и т. п. Это будет объяснено и развито в следующем разделе, а пока что можно классифицировать экспериментальные условия и выбор реакции в соответствии с точностью определения конечной точки.

а) *Благоприятные условия*: правильно выбранный индикатор полностью изменяется, а требуемая точность обеспечивается автоматически.

б) *Неблагоприятные условия*: правильно выбранный индикатор изменяется лишь частично, а определение конечной точки с нужной точностью достигается умелой интерполяцией.

в) *Предельные условия*: не наблюдается заметного изменения индикатора, титрование провести не удастся.

Сложность равновесий

Математическая обработка одинакова в основном для всех равновесий в титриметрии. Эта обработка по существу касается изменений концентраций титранта, титруемого раствора и продукта (или продуктов) реакции, а точнее, их активностей во время титрования и особенно в области, близкой к точке эквивалентности. Другие частицы, как ионы водорода или гидроксильные ионы, могут вступать в реакцию, но их концентрация обычно поддерживается по возможности почти постоянной в условиях либо высокой концентрации, либо при добавлении в раствор буфера. Таким образом, их влияние рассматривается отдельно или же включается в условные константы равновесия (ср. гл. VI и VIII). Мате-

матическая обработка изменяется только лишь по степени сложности: во-первых, в зависимости от числа различных продуктов реакции, которых может быть два, один или фактически ни одного, а во-вторых, в соответствии со стехиометрическими коэффициентами реакции



для которой концентрационная константа равновесия

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2)$$

В классификацию по числу участвующих в реакции различных частиц или по числу фактических продуктов реакции входят три группы.

1. *Четыре частицы, два продукта.* Это наиболее общая группа, и в качестве примера можно привести окислительно-восстановительное титрование с образованием растворимых продуктов. В числителе уравнения (2) имеются два члена. Другие группы по существу являются упрощенными случаями этой группы.

2. *Три частицы, один продукт.* К этой группе относятся реакции комплексообразования с растворимыми продуктами реакции, а также реакции со слабой кислотой или слабым основанием. Это наиболее общая из реакций присоединения ионов, в числителе уравнения (2) имеется только один член.

3. *Две частицы, продукт не имеет значения.* Сюда относятся реакции осаждения и реакции сильной кислоты с сильным основанием; при этом продукт реакции или выводится из системы, так как выпадает в осадок, или увеличивает собой объем растворителя, который имеется в большом избытке. Числитель уравнения (2) становится равным 1, а K , константа образования, является обратной величиной произведения растворимости осадка или ионного произведения растворителя.

Нужно заметить, что если $a=b=c=d=1$, то K для группы (1) — безразмерная величина, для группы (2) — линейная ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$) и квадратичная ($\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$) для группы (3). Для всех групп в области точки эквивалентности имеем дело с квадратным уравнением, если учитывается обратное направление реакции (1). Однако расчеты упрощаются до линейного вида на большом расстоянии от точки эквивалентности для используемых реакций.

Классификация по значениям стехиометрических коэффициентов a , b , c и d указывает на сложность расчетов, на порядок прямой и обратной реакций и на симметричность продукта в реакциях присоединения ионов. При увеличении любого из коэффициентов на единицу уравнения порядок реакций и асимметричность возрастают на один порядок. Реакция присоединения ионов с образованием,

например, продукта B_2A_3 дает уравнение пятого порядка, прямая реакция будет также пятого порядка, а обратная реакция — первого порядка.

Тип реакции

Хотя все реакции в своей основе подобны и рассматриваются с помощью одинакового математического аппарата, поведение систем значительно изменяется с уменьшением влияния продуктов реакции, что отражено в предыдущей классификации. Поэтому вполне оправдано подразделение реакций на группы в зависимости от типа реакции. Этот способ подразделения на группы прост и по существу такой же, как и способ, основанный на числе участвующих в реакции частиц. Заметные изменения в поведении системы происходят вследствие изменения стехиометрических коэффициентов реакции. На основании этих дополнительных причин заслуживает, таким образом, внимания классификация, указанная в предыдущем разделе.

В первую очередь можно подразделить реакции на две главные группы: окислительно-восстановительные реакции и реакции присоединения ионов. Их можно также назвать реакциями переноса электрона и соответственно переноса иона, но эти термины употребляются в более узком смысле, и поэтому предпочтительна первая терминология. Обе группы подразделяются далее в зависимости от стехиометрической сложности, типа образующегося продукта, «обратимости» окислительно-восстановительных процессов и пр.

А. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

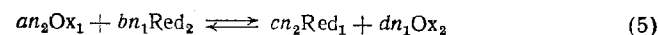
Суммарная реакция между окислителем



и восстановителем



имеет следующий вид:



В данном случае удобна классификация по стехиометрическим коэффициентам и числу электронов (см. гл. VIIIБ) [7, 8].

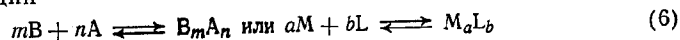
1) Неоднородные коэффициенты. Если $a \neq c$ и (или) $b \neq d$, кривые титрования несимметричны и зависят от концентрации.

2) Однородные коэффициенты. Если $a=c$ и $b=d$, но $n_1 \neq n_2$, зависимость от концентрации отсутствует, но кривые титрования несимметричны.

3) Симметричные коэффициенты. Если $a=b=c=d=1$ и $n_1=n_2$, кривые титрования симметричны и не зависят от концентрации.

Б. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ

Для реакций



ход кривых титрования всегда зависит от концентрации и симметричен только при $m=n$ или $a=b$ и при кулонометрическом генерировании используемого титранта. Эти реакции можно сгруппировать по свойствам получаемого продукта, а затем подразделить дальше на классы:

1. Растворимый продукт переменной концентрации. Продукт представляет собой растворимый комплекс, концентрация которого изменяется по мере титрования.

а) Реакции с моодентатными лигандами, такими, как галогениды (меркуриметрия), цианиды (цианометрия), аммиак и др.

б) Реакции с хелатообразующими или полидентатными лигандами, такими, как ЭДТА и другие подобные соединения.

в) Титрование слабыми кислотами или слабыми основаниями.

2. Продукт с фактически постоянной концентрацией. Концентрация продукта может быть постоянной из-за образования его в большом избытке или вследствие того, что получается нерастворимый продукт. Если меняется ионная сила системы, активность его не будет постоянной, но изменения активности будут небольшими.

а) Образование молекул растворителя. Сюда относятся титрование сильной кислотой сильного основания в водной среде, а также подобные реакции в других средах, таких, как жидкий аммиак.

б) Образование умеренно растворимых молекул. В данном случае может служить примером аргентометрия.

Для реакций группы (а), проводимых в концентрированных растворах или в растворителях, ионы которых не участвуют в реакции, и для реакций группы (б), проводимых в растворах таких концентраций, при которых вместо осаждения происходит ассоциация ионов [9, 10], концентрация полученного продукта больше не будет постоянной, и поэтому такие реакции переходят в группу Б1.

ИНДИКАТОРЫ

Некоторые из классификаций титриметрических реакций можно применить к индикаторам, поскольку индикатор почти всегда участвует в подобной реакции, занимая место титранта или титруемого вещества.

Скорость реакции индикатора имеет большое значение, особенно в связи со скоростью реакции титрования. Если реакция индикатора

быстрая, конечная точка проявляется рано и нечетко, тогда как при медленной реакции индикатора приходится дожидаться некоторое время, чтобы наступило равновесие после добавки каждой порции титранта вблизи конечной точки, иначе будет перетитрование. Скорость реакции индикатора (если известен механизм реакции индикатора) можно регулировать путем создания соответствующих условий. Классификацию, основанную на механизме реакции, полезно распространить на спектральные характеристики индикаторов. Так, комплексы с переносом заряда, такие, как трис-о-фенантролилат железа (II) или многие мезомеры (при получении солей Вурстера в присутствии индикаторов бензидина и нафтидина) дают значительно более интенсивные окраски (коэффициент молярной экстинкции $1 \cdot 10^4$ — $3 \cdot 10^4$), чем сочетания хромогена с хромофором. Желательно, чтобы индикаторы были обратимыми, хотя необратимые индикаторы также ценятся в некоторых случаях применения (ср. гл. VIIIБ), особенно если необратимая реакция индикатора не слишком быстра и индикатор используется с необходимой предосторожностью при быстрой реакции титрования.

Классификацию реакций по значениям можно в дальнейшем упорядочить в соответствии с интервалом перехода индикатора. Обычно это незначительная поправка, но смешанные индикаторы и особенно смеси индикаторов с красителем (ср. гл. III) могут иметь узкие интервалы перехода, что повышает их пригодность при «неблагоприятных» условиях титрования. Очевидно, к реакции индикатора с титрантом или титруемым веществом можно применить классификацию, основывающуюся на сложности равновесий. При этом следует обращать внимание на стехиометрию в связи с получающимся интервалом перехода и резкостью изменения окраски.

Типы реакций

Классификация по типу реакций в равной мере целесообразна и для индикаторов, на основе которой эта книга подразделена на главы. Вкратце это выглядит так:

А. Окислительно-восстановительные индикаторы.

Б. Индикаторы присоединения ионов.

1. Металлохромные индикаторы.

2. Кислотно-основные индикаторы: а) для водных сред; б) для неводных сред.

3. Осадкообразующие индикаторы. Адсорбционные индикаторы.

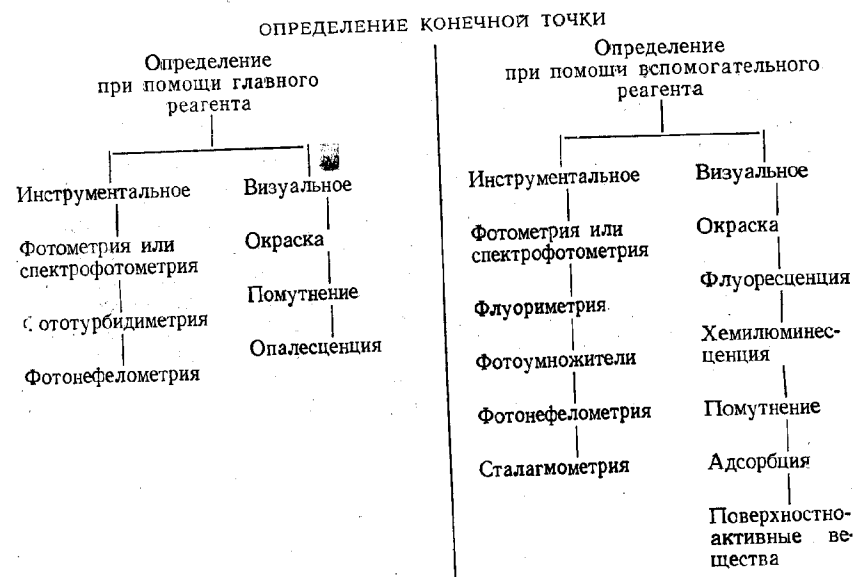
Все индикаторы присоединения ионов в общем смысле имеют одинаковую природу, ион водорода занимает место ионов металла

при переходе от металлохромных к кислотно-основным индикаторам, и фактически все индикаторы в некотором роде реагируют на ион водорода.

Природа и происхождение сигнала индикатора

Классификация, используемая в этой книге, основывается на природе сигнала или изменении, вызванном индикатором, и на методе, применяемом для наблюдения за этим изменением (визуальном или инструментальном) (см. табл. II.1). Методы определения

Таблица II.1



конечной точки с помощью главного реагента в дальнейшем не будут рассматриваться. Наиболее известными примерами таких реагентов являются, по-видимому, перманганат и дицианоаргентат серебра. Обзор по поверхностно-активным индикаторам сделан в работе Кольтгофа [11]. Индикаторы, вызывающие помутнение раствора, дают исключительно четкие конечные точки, например при кислотно-основном титровании, однако специалисты к ним редко обращаются. В дальнейшем изложении эти индикаторы, как поверхностно-активные, рассматриваться не будут.

Изменение окраски индикатора

Индикаторы можно подразделить на одноцветные и двухцветные (это применимо также и к флуоресцентным индикаторам). Двухцветные индикаторы классифицируют по степени батохромного или гипсохромного сдвига, происходящего при изменении окраски.

В этом классе индикаторов можно выделить еще одну группу, в которой проявляется дополнительный цвет, так что в точке существования двух цветов равных интенсивностей (в противоположность концентрациям) проявляется нейтральный цвет, благодаря чему конечная точка становится более четкой.

Химическая природа индикатора. В каждой группе индикаторов можно произвести дальнейшее подразделение в зависимости от класса соединения, к которому относятся индикаторы. В последующих главах применяется именно этот принцип.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

Титриметрические равновесия подробно рассмотрены в работах [11, 12], и поэтому нет необходимости делать это снова. Приведем только общие уравнения равновесий, на которых основываются все расчеты.

А. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

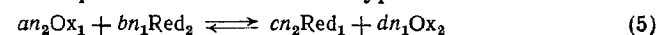
Для реакции окислителя, имеющего формальный или условный потенциал E'_{O_1} ,



и восстановителя с условным потенциалом E'_{O_2}



стехиометрия общей реакции описывается уравнением



Тогда условная константа равновесия реакции (5) будет

$$K = \frac{[Red_1]^{cn_2} [Ox_2]^{dn_1}}{[Ox_1]^{an_2} [Red_2]^{bn_1}} \quad (7)$$

Значения K можно вывести из условных потенциалов и числа перенесенных электронов. При этом влияние таких факторов, как концентрация водородных ионов и комплексобразующих лигандов, включено в формальные потенциалы (ср. гл. VIIIB). Когда система достигает равновесия, например после добавления небольшого количества титранта, потенциал по отношению к стандарт-

ному водородному электроду такой же, как и вычисленный на основе реакции окисления (3) или реакции восстановления (4)

$$E = E'_{01} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^c} = E'_{02} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[Ox_2]^d}{[Red_2]^b} \quad (8)$$

При возведении в степень n_2 концентраций окислителя и извлечении корня n_2 -й степени значение потенциала не изменяется, а если проделать эту же операцию с восстановителем и со степенью n_1 , то получим

$$E'_{01} + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{[Ox_1]^{a n_2}}{[Red_1]^{c n_2}} = E'_{02} + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{[Ox_2]^{d n_1}}{[Red_2]^{b n_1}} \quad (9)$$

откуда

$$E'_{01} - E'_{02} = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{[Red_1]^{c n_2} [Ox_2]^{d n_1}}{[Ox_1]^{a n_2} [Red_2]^{b n_1}} \quad (10)$$

В этом равенстве натуральный логарифм выражения является величиной K [уравнение (7)]. Отсюда можно определить значение K и использовать его для расчетов [7].

$$K = \exp \left[\frac{n_1 n_2 (E'_{01} - E'_{02}) F}{RT} \right] \quad (11)$$

Если упростить коэффициенты реакции, то получается уравнение равновесия. В случае равенства всех коэффициентов ($a=b=c=d=1$) получаем

$$K = \frac{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}} = \exp \left[\frac{n_1 n_2 (E'_{01} - E'_{02}) F}{RT} \right] \quad (12)$$

а для симметричных коэффициентов ($n_1 = n_2 = n$)

$$K = \frac{[Red_1] [Ox_2]}{[Ox_1] [Red_2]} = \exp \left[\frac{n (E'_{01} - E'_{02}) F}{RT} \right] \quad (13)$$

Б. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ

Если учитывать заряды различных частиц, в общем виде реакцию можно представить так:



Константа образования $B_m A_n$

$$K = \frac{[B_m A_n]}{[B]^m [A]^n} \quad (14)$$

Влияние других частиц, например ионов водорода или гидроксила и конкурирующих частиц В и А, можно оценить по отдельности или включая их в величину K , которая при этом становится условной константой образования соединения $B_m A_n$ (ср. гл. VI). Кон-

станта образования представляет собой константу устойчивости продукта реакции (6) и является величиной, обратной константе нестойкости или константе диссоциации (ионизации).

Если концентрация продукта реакции (6) стремится к постоянному значению (как в случае, когда $B_m A_n$ является молекулой растворителя) или выпадает в осадок, то константу образования можно рассматривать как величину, обратную ионному произведению растворителя или произведению растворимости осадка. При этом активность продукта включается в константу образования

$$K = \frac{1}{[B]^m [A]^n} \quad (15)$$

с последующим упрощением вычислений. Об ограничениях такой обработки говорилось в разделе о классификации.

Обычно принято выражать константы равновесия в виде их десятичных логарифмов, что относится особенно к таблицам [13]. Так, для константы образования имеем $\lg K$, для констант диссоциации или ионизации $-\lg K = pK$. В таблицах окислительно-восстановительных реакций приводятся стандартные или формальные потенциалы отдельных реагирующих веществ [14]. По этим потенциалам можно рассчитать константы равновесия с использованием уравнения (11)

$$\lg K = \frac{n_1 n_2 (E'_{01} - E'_{02}) F}{2,303 RT} \quad (16)$$

РАВНОВЕСИЯ ИНДИКАТОРОВ

Равновесия индикаторов в сущности такие же, как равновесия титрования, и обычно в них участвует общая частица. В настоящем разделе мы применим их для оценки констант равновесия индикатора, точек перехода, пределов и интервалов. Исчерпывающее рассмотрение этого вопроса сделано Бишопом [15].

А. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Окислительно-восстановительные индикаторы участвуют в реакциях, подобных реакциям любого другого окислителя [уравнение (3)] или восстановителя [уравнение (4)],



Для обратимой реакции индикатор имеет потенциал типа Нернста

$$E_{ind} = E'_{ind} + \frac{RT}{n_{ind} F} \ln \frac{[Ind_{ox}]^e}{[Ind_{red}]^f} \quad (18)$$

Окисленная и восстановленная формы индикатора проявляют различные сигналы, окраску, флуоресценцию и т. д. Когда обе

формы присутствуют в концентрации, равной 1, или если $e=f=1$ при одинаковой концентрации, логарифмический член уравнения отпадает и

$$E_{\text{ind}} = E'_{0\text{ind}}, \quad (19)$$

где $E'_{0\text{ind}}$ является формальным или условным потенциалом индикатора и представляет собой константу индикатора для этого класса индикаторов. Чаще $e=f=1$, и это упрощение принято в настоящей главе и в гл. VIII, другие же случаи стехиометрии рассмотрены в работе [15]. Константа индикатора не зависит от спектральных свойств обеих форм.

Точка перехода двухцветных индикаторов. Точкой перехода индикатора называется та точка, в которой интенсивности обеих окрасок одинаковы. Если коэффициент молярной экстинкции окисленной формы обозначить через ϵ_{ox} , а восстановленной формы — через ϵ_{red} , то по закону Бера интенсивности обеих окрасок одинаковы в том случае, если

$$\epsilon_{\text{ox}} [\text{Ind}_{\text{ox}}]_{\text{trans}} = \epsilon_{\text{red}} [\text{Ind}_{\text{red}}]_{\text{trans}}, \quad (20)$$

а потенциал точки перехода будет

$$E_{\text{trans}} = E'_{0\text{ind}} + \frac{RT}{n_{\text{ind}}F} \ln \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]_{\text{trans}}}{[\text{Ind}_{\text{red}}]_{\text{trans}}} = E'_{0\text{ind}} + \frac{RT}{n_{\text{ind}}F} \ln \frac{\epsilon_{\text{red}}}{\epsilon_{\text{ox}}} \quad (21)$$

Это значит, что константа индикатора и потенциал перехода равны только при $\epsilon_{\text{ox}} = \epsilon_{\text{red}}$.

Интервал перехода двухцветных индикаторов. Способность человеческого глаза различать один цвет в присутствии другого цвета очень ограничена. Она зависит от способности человека и от самого цвета. Тем не менее можно сказать, что, в общем, если интенсивность одного цвета в десять раз больше интенсивности второго цвета, то человеческий глаз обнаруживает только окраску индикатора первого цвета. Следовательно, если $\epsilon_{\text{ox}} [\text{Ind}_{\text{ox}}] = 10 \epsilon_{\text{red}} [\text{Ind}_{\text{red}}]$, то индикатор целиком находится в окисленной форме

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} = \frac{10 \epsilon_{\text{red}}}{\epsilon_{\text{ox}}},$$

$$E = E'_{0\text{ind}} + \frac{RT}{n_{\text{ind}}F} \ln \frac{\epsilon_{\text{red}}}{\epsilon_{\text{ox}}} + \frac{RT}{n_{\text{ind}}F} \ln 10, \quad (22)$$

и, наоборот, если $\epsilon_{\text{ox}} [\text{Ind}_{\text{ox}}] = \epsilon_{\text{red}} [\text{Ind}_{\text{red}}]/10$, индикатор находится полностью в восстановленной форме

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} = \frac{\epsilon_{\text{red}}}{10 \epsilon_{\text{ox}}},$$

$$E = E'_{0\text{ind}} + \frac{RT}{n_{\text{ind}}F} \ln \frac{\epsilon_{\text{red}}}{\epsilon_{\text{ox}}} - \frac{RT}{n_{\text{ind}}F} \ln 10 \quad (23)$$

Переходя к десятичным логарифмам, находим, что индикатор полностью изменяет свою окраску в области потенциала

$$E = E'_{0\text{ind}} + \frac{2,303RT}{n_{\text{ind}}F} \lg \frac{\epsilon_{\text{red}}}{\epsilon_{\text{ox}}} \pm \frac{2,303RT}{n_{\text{ind}}F} \quad (24)$$

или в точке перехода при 30 °С при потенциале

$$E = E_{\text{trans}} \pm \frac{0,06}{n_{\text{ind}}} \quad (25)$$

Это область перехода; интервал перехода дан уравнением (22) минус уравнение (23) и составляет $0,12/n_{\text{ind}}$ В. Для одноэлектронного индикатора интервал перехода равен 120 мВ и при увеличении n_{ind} понижается, становясь равным 60 мВ (для $n_{\text{ind}}=2$), 40 мВ (для $n_{\text{ind}}=3$) и т. д. Области и интервалы, конечно, субъективны, и приведенные значения лишь приблизительны. Действительные значения определяются экспериментально.

Одноцветные индикаторы. Если одна из форм индикатора поглощает исключительно вне видимой области спектра, то для глаза она выглядит бесцветной и окраска индикатора переходит от бесцветной к окрашенной форме и наоборот. В этом случае точка перехода условно выбирается такой, в которой окраска проявляется наполовину. Таким образом, константа индикатора и потенциал перехода равны, если коэффициенты e и f равны единице:

$$E_{\text{trans}} = E'_{0\text{ind}} \quad (26)$$

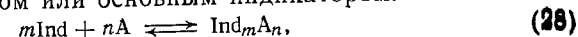
Область перехода от бесцветного состояния к полностью проявившемуся цвету определяется менее резко (особенно если исходить со стороны бесцветного состояния), чем в случае двухцветных индикаторов. Тем не менее экспериментальные определения позволяют предположить, что те же критерии дают хорошее приближение, т. е. развитие окраски происходит полностью в области

$$E = E'_{0\text{ind}} \pm \frac{2,303RT}{n_{\text{ind}}F}, \quad (27)$$

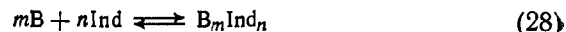
и что интервал перехода, как и раньше, составляет $120/n_{\text{ind}}$ мВ.

Б. ИНДИКАТОРЫ С ПРИСОЕДИНЕНИЕМ ИОНОВ

Индикаторы с присоединением ионов участвуют в равновесии подобно реакции, показанной в уравнении (6). В зависимости от того, замещает ли индикатор частицу В или А в уравнении (8), различают два случая. При замещении частицы В имеем дело с анионным индикатором или основным индикатором:



тогда как при замещении А это катионный индикатор или кислотный индикатор:



Это наиболее общие случаи, к которым относятся металлохромные индикаторы. Если В представляет собой ион водорода, то индикаторы представляют собой кислоты, используемые в кислотно-основных титрованиях.

Фактически все индикаторы с присоединением ионов — слабые кислоты, или, что реже, слабые основания, или их соли и являются кислотно-основными индикаторами, так что в равновесиях участвуют ионы водорода, даже если их не определяют. Для определения ионов металла нужно обычно поддерживать почти постоянной концентрацию ионов водорода, используя избыток сильной кислоты, сильного основания или создавая буферные условия в растворе. В этих условиях рассматривают концентрацию водородных ионов как отдельный фактор или включают в условную константу устойчивости. Этот процесс полностью описан Рингбомом в гл. VI. Условная константа образования для катионных индикаторов определяется следующим выражением:

$$K_{Ind} = \frac{[B_mInd_n]}{[B]^m [Ind]^n} \quad (30)$$

Константа индикатора K_{Ind} является условной константой образования продукта B_mInd_n . Эта константа применима только для тех экспериментальных условий, в которых она определена. Значения ее будут различаться в зависимости от условий, таких, как концентрация водородных ионов или любого из лигандов, конкурирующих с В или Ind.

Случай, когда $m=n=1$, довольно общий, поэтому его рассматривают отдельно, особенно если при этом обнаруживаются некоторые факты, не осложняющие влияния стехиометрии, которое будет обсуждено отдельно. Даже если $m \neq n$, часто бывает достаточно учесть только одну конечную стадию, приводящую к образованию комплекса продукта, или (так как такие комплексы часто имеют явно различные ступенчатые константы комплексообразования) учитывают стадию, которая вызывала бы изменение окраски. В этих случаях обработка сводится к случаю, когда $m=n=1$, с учетом соответствующих частиц, участвующих в равновесии.

Точка перехода. Точка перехода — это точка, в которой обе формы индикатора имеют одинаковую оптическую плотность. Если $m=n=1$, то по закону Бера это та точка, при которой

$$\epsilon_{BInd} [BInd] = \epsilon_{Ind} [Ind], \quad (31)$$

т. е. при

$$\frac{[BInd]}{[Ind]} = \frac{\epsilon_{Ind}}{\epsilon_{BInd}} \quad (32)$$

подстановка этого выражения в уравнение (30) дает

$$[B] = \frac{\epsilon_{Ind}}{\epsilon_{BInd}} \frac{1}{K_{Ind}},$$

так что для *двухцветного индикатора* показатель ионов для В в этой точке будет

$$pB_{trans} = \lg K_{Ind} + \lg \frac{\epsilon_{BInd}}{\epsilon_{Ind}} \quad (33)$$

Для *одноцветного индикатора* или если $\epsilon_{BInd} = \epsilon_{Ind}$, уравнение (33) упрощается до

$$pB_{trans} = \lg K_{Ind}, \quad (34)$$

и тогда точка перехода становится точкой, в которой концентрации обеих частиц равны.

Область перехода. Вообще, при визуальном наблюдении двухцветного индикатора один из цветов нельзя обнаружить в присутствии другого цвета, если интенсивность одного из них меньше 0,1 интенсивности второго. Поэтому, вероятно, индикатор полностью связан, если

$$\epsilon_{BInd} [BInd] = 10 \epsilon_{Ind} [Ind],$$

и совсем не связан, если

$$\epsilon_{BInd} [BInd] = \epsilon_{Ind} [Ind] / 10,$$

так что окраска изменяется полностью в области значений

$$pB = \lg K_{Ind} + \lg \frac{\epsilon_{BInd}}{\epsilon_{Ind}} \pm 1 \quad (35)$$

Следовательно, *интервал перехода* составляет 2 единицы pB (но ср. с работой [15]).

Для *одноцветного индикатора* область перехода становится

$$pB = \lg K_{Ind} \pm 1, \quad (36)$$

а интервал перехода остается 2 pB единицы (но ср. с работой [15]).

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ

В тех случаях, когда $m \neq n$, константа индикатора дается уравнением (30), но тогда точка перехода и область перехода зависят от концентрации индикатора и от стехиометрических коэффициентов, а интервал перехода зависит от коэффициентов.

Точка перехода. Точка одинаковой окраски определяется выражением

$$\epsilon_{B_mInd_n} [B_mInd_n] = \epsilon_{Ind} [Ind] \quad (37)$$

Подстановка любого концентрационного члена дает другие решения:

$$\frac{[B_m \text{Ind}_n]}{[\text{Ind}]^n} = \frac{1}{[B_m \text{Ind}_n]^{n-1}} \frac{\epsilon_{\text{Ind}}^n}{\epsilon_{B_m \text{Ind}_n}^n} = \frac{1}{[\text{Ind}]^{n-1}} \frac{\epsilon_{\text{Ind}}}{\epsilon_{B_m \text{Ind}_n}} \quad (38)$$

Подстановка этого отношения в уравнение (30) дает

$$[B] = \left[\frac{1}{K_{\text{Ind}}} \frac{1}{[B_m \text{Ind}_n]^{n-1}} \frac{\epsilon_{\text{Ind}}^n}{\epsilon_{B_m \text{Ind}_n}^n} \right]^{1/m} = \left[\frac{1}{K_{\text{Ind}}} \frac{1}{[\text{Ind}]^{n-1}} \frac{\epsilon_{\text{Ind}}}{\epsilon_{B_m \text{Ind}_n}} \right]^{1/m}, \quad (39)$$

из которого можно получить выражение для точки перехода в логарифмическом виде с учетом концентрации продукта

$$pB_{\text{trans}} = \frac{1}{m} \lg K_{\text{Ind}} + \frac{n-1}{m} \lg [B_m \text{Ind}_n] + \frac{n}{m} \lg \frac{\epsilon_{B_m \text{Ind}_n}}{\epsilon_{\text{Ind}}} \quad (40)$$

или концентрации свободного индикатора

$$pB_{\text{trans}} = \frac{1}{m} \lg K_{\text{Ind}} + \frac{n-1}{m} \lg [\text{Ind}] + \frac{1}{m} \lg \frac{\epsilon_{B_m \text{Ind}_n}}{\epsilon_{\text{Ind}}} \quad (41)$$

Более удобно решение, в которое входит общая известная концентрация индикатора, добавленного вначале к титруемому раствору. Точное решение может дать достаточную информацию, но для простоты полагают, что

$$c_{\text{Ind}} = n [B_m \text{Ind}_n] + [\text{Ind}] \quad (42)$$

Комбинируя уравнения (37) и (42), получают значение любой из концентраций, которые затем можно подставить в уравнения (40) или (41). Для продукта реакции имеем

$$[B_m \text{Ind}_n] = \frac{\epsilon_{\text{Ind}} c_{\text{Ind}}}{\epsilon_{B_m \text{Ind}_n} + n \epsilon_{\text{Ind}}} \quad (43)$$

Подстановка уравнения (43) в уравнение (40) дает

$$pB_{\text{trans}} = \frac{1}{m} \lg K_{\text{Ind}} + \frac{n-1}{m} \lg c_{\text{Ind}} + \frac{n-1}{m} \lg \frac{\epsilon_{\text{Ind}}}{\epsilon_{B_m \text{Ind}_n} + n \epsilon_{\text{Ind}}} + \frac{n}{m} \lg \frac{\epsilon_{B_m \text{Ind}_n}}{\epsilon_{\text{Ind}}} \quad (44)$$

Из последнего выражения четко видна зависимость точки перехода от концентрации индикатора.

Область перехода. Для индикатора, который по визуальному наблюдению находится полностью в виде комплекса, подставим в уравнение (37) выражение

$$\epsilon_{B_m \text{Ind}_n} [B_m \text{Ind}_n] = 10 \epsilon_{\text{Ind}} [\text{Ind}],$$

а для индикатора, визуально совсем незакомплексованного, выражение

$$10 \epsilon_{B_m \text{Ind}_n} [B_m \text{Ind}_n] = \epsilon_{\text{Ind}} [\text{Ind}]$$

Проведя аналогичные операции [как и для вывода уравнений (40), (41) и (44)], получим выражение для области, в которой индикатор полностью изменяет окраску:

$$pB = pB_{\text{trans}} \pm \frac{n}{m} \quad (45)$$

В данном случае *интервал перехода* будет $2n/m$ pB единицы.

Для *одноцветных* индикаторов *точка перехода* определяется выражением

$$pB_{\text{trans}} = \frac{1}{m} \lg K_{\text{Ind}} + \frac{n-1}{m} \lg c_{\text{Ind}} + \frac{n-1}{m} \lg \frac{1}{1+n} \quad (46)$$

Область перехода дается уравнением (45) при новом значении pB_{trans} , а *интервал перехода* остается равным $2n/m$ pB единицы. Строгое рассмотрение этого вопроса дано в работе [15].

Следует отметить, что при $n=1$ в уравнении (44) два члена равны нулю, и система тогда не зависит от концентрации индикатора, а точка перехода является корнем m -й степени из уравнения (33):

$$pB_{\text{trans}} = \frac{1}{m} \left\{ \lg K_{\text{Ind}} + \lg \frac{\epsilon_{B_m \text{Ind}}}{\epsilon_{\text{Ind}}} \right\}$$

Если $n > 1$, точка перехода во все большей степени зависит от концентрации и интервал перехода увеличивается, так что конечная точка становится менее четкой. Например, у дитизона, который дает такие комплексы, как PbInd_2 , интервал изменения окраски $p\text{Pb}=4$. Желательно, чтобы выбранный индикатор имел низкое значение n . И наоборот, если $m > 1$, зависимость точки перехода от концентрации уменьшается, а интервал перехода сужается, поэтому выгоднее более высокие значения m . Так, например, для Ag_2CrO_4 можно ожидать, что интервал перехода $p\text{Ag}=1$.

АНИОННЫЕ ИНДИКАТОРЫ, ИНДИКАТОРЫ ОСНОВАНИЯ

Эти индикаторы, участвующие в равновесии (28), менее распространены, чем индикаторы катионного типа, которые рассматривались выше. Так как поведение их при использовании в качестве индикатора pH или pB несколько различается, то при работе с ними требуется особое внимание. Константа индикатора является, собственно говоря, условной константой образования продукта реакции (или ее десятичным логарифмом)

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}_m \text{A}_n]}{[\text{Ind}]^m [\text{A}]^n} \quad (47)$$

Если рассматривать их как индикаторы для анионов или гидроксильных ионов, то поведение их оказывается такое же, как поведение кислот-индикаторов, и можно вывести аналогичные математические выражения. Например, точка перехода при $m=n=1$ определяется соотношением

$$pA_{\text{trans}} = \lg K_{\text{ind}} + \lg \frac{\varepsilon_{\text{IndA}}}{\varepsilon_{\text{Ind}}}, \quad (48)$$

что совершенно аналогично уравнению (33). Остальные выражения выводятся способами, которые указаны выше при рассмотрении транспозиции m и n .

Однако если эти индикаторы использовать для контроля концентрации катионов посредством уравнения (6), применяя его к титриметрической реакции, стехиометрия которой может отличаться от стехиометрии реакции (28), то оказывается, что их поведение зависит от тех же факторов, от которых зависит титриметрическая реакция. Чтобы проиллюстрировать сказанное, достаточно взять наиболее простой случай, когда $m=n=1$ как для индикаторной, так и для титриметрической реакций. В обеих реакциях участвует частица А. Для титриметрической реакции

$$[A] = \frac{[BA]}{K_{BA}[B]},$$

и, подставляя $[A]$ в уравнение (47), получаем

$$K_{\text{ind}} = \frac{[\text{IndA}]}{[\text{Ind}]} \frac{[B] K_{BA}}{[BA]} \quad (49)$$

Тогда точка перехода дается выражением

$$pB_{\text{trans}} = \lg \frac{K_{BA}}{K_{\text{ind}}} + \lg \frac{\varepsilon_{\text{Ind}}}{\varepsilon_{\text{IndA}}} - \lg [BA] \quad (50)$$

Интервал перехода при такой простой стехиометрии составляет 2 рВ единицы. Однако в этом случае положение точки перехода и области перехода в шкале рВ зависит от K_{BA} и от концентрации продукта ВА титриметрической реакции.

В этих условиях член $\lg K_{BA}/K_{\text{ind}}$ уравнения (50) называется «константой индикатора». Эта константа иногда отличается от истинной константы индикатора на величину K'_{ind} , аналогичную свободному употреблению pK_a (равному $pK_w - pK_b$) для слабых оснований. В частности, таблицы констант индикаторов представляют собой западню для неопытных, так как тривиальное название не дает понятия о природе индикатора и не указывает, является ли данный индикатор кислотой или основанием. Кроме того, отсутствуют указания на то, какая из двух величин приведена в таблице: K_{ind} или K_{ind}/K_w .

Такое положение может обескуражить по двум причинам. Во-первых, член $\lg [BA]$ в уравнении (50) опускается, так что его

значением пренебрегают. Это приемлемо в том случае, если $[BA]$ постоянна, как, например, при титровании сильной кислотой сильного основания. Тогда $[BA]$ в любом случае входит в условную константу K_{BA} , которая в этот момент является K_w . Во-вторых, хотя K_{ind} часто имеет низкотемпературный коэффициент, у K_{BA} часто бывает высокотемпературный коэффициент, а это значит, что индикатор с точки зрения контроля рВ чувствителен к температуре. Поэтому таблицы должны содержать данные о типе индикатора, а если этот индикатор является основанием, то и тип указанных констант.

Индикаторы-основания в основном являются кислотно-основными индикаторами и служат непосредственно для контроля концентрации гидроксильных ионов. В этом случае применимо уравнение (48) без каких-либо осложнений, а в случае контроля рН уравнение (48) приобретает следующий вид:

$$pH_{\text{trans}} = \lg \frac{K_w}{K_{\text{ind}}} + \lg \frac{\varepsilon_{\text{Ind}}}{\varepsilon_{\text{IndOH}}} \quad (51)$$

При этом, поскольку температурный коэффициент K_w составляет $8\% \cdot \text{град}^{-1}$, эти индикаторы очень чувствительны к температуре. Следовательно, предпочтительнее работать с индикаторами-кислотами, а не с индикаторами-основаниями.

ОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РАВНОВЕСИЕМ ИНДИКАТОРА И РАВНОВЕСИЕМ РЕАКЦИИ ТИТРОВАНИЯ

Исходя из равновесия реакции титрования, можно рассчитать, как и с какой скоростью изменяются концентрации реагирующих частиц в ходе титрования. Эти равновесия лучше всего изображать и изучать в виде кривых титрования, которые представляют собой зависимость таких параметров, как рВ (при титровании с присоединением ионов) или электродные потенциалы (в окислительно-восстановительном титровании), от объема или веса приливаемого титранта либо от времени или числа кулонов (в кулонометрических методах). Точку эквивалентности при титровании определяют как точку, в которой количество добавляемого реагента достигает стехиометрического; на кривой титрования эта точка соответствует или сильно приближается к точке перегиба и к максимальной скорости изменения концентрации реагента. Конечная же точка — это точка, в которой изменяется сигнал индикатора. В случае реакций присоединения ионов в реакциях титрования и реакциях индикатора участвуют обычные частицы; в окислительно-восстановительных реакциях связь обеспечивается электронами или электродным потенциалом. Посредством этой связи системы титрования и индикатора приходят в определенное соотношение; при этом можно рассматривать условия эквивалентности

и конечной точки относительно друг друга. Благодаря этой связи можно видеть, что обе системы одновременно находятся в концентрирующем равновесии. Поэтому кривые титрования определяют выбор индикатора. Вполне достаточно также чисто математического изучения взаимосвязи между титрованием и индикатором. Если надо рассмотреть какой-нибудь отдельный случай с высокой точностью и как можно быстрее, этот подход будет более подходящим. Методы расчета кривых титрования, в частности точные уравнения, требующие, чтобы вблизи точки эквивалентности получилась непрерывная кривая, рассмотрены в других работах [7, 12, 16]. Здесь же достаточно будет определить параметры, которые оказывают влияние на ход кривых титрования, вкратце обсудить их влияние и привести несколько примеров семейств кривых титрования.

ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХОД КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

К этим параметрам относятся концентрации и объемы реагирующих веществ, стехиометрия и константа равновесия реакции, требуемая точность титрования и число частиц, участвующих в уравнении равновесия (т. е. тип реакции). При объемном методе титрования это следующие величины:

- c_t — концентрация титранта, моль · л⁻¹;
- c_d — концентрация титруемого вещества, моль · л⁻¹;
- v_t — объем титранта в точке эквивалентности, мл;
- v_d — объем титруемого раствора (включая добавку кислоты, буфера и пр., замеряется непосредственно перед титрованием), мл;
- K — константа равновесия реакции или константа образования;
- Δv — инкремент объема, мл. Это наименьшая добавка титранта, нужная для того, чтобы проявилась конечная точка, и поэтому по размеру она равняется капле или части капли при приближении к конечной точке;
- $\Delta v/v_t$ — точность, а $100\Delta v/v_t$ — это точность в процентах, требуемая для данного определения;
- m, n — стехиометрические коэффициенты реакций присоединения ионов;
- a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты окислительно-восстановительной реакции;
- n_1, n_2 — число электронов в окислительно-восстановительной реакции;
- T — температура, К.

В случае кулонометрического титрования при постоянном токе титранта используют понятие генерирующий ток и c_t заменяется генерирующим током I_g (в А); v_t становится временем генерации

$t_{eq. pt}$ в точке эквивалентности (в секундах); Δv становится наименьшим отрезком времени Δt (в секундах), которое необходимо для различения конечной точки, а $\Delta t/t_{eq. pt}$ — точностью.

Для того чтобы полностью рассмотреть влияние этих параметров, потребовалось бы слишком обширное изложение. Поэтому влияние стехиометрии не будем рассматривать, а обсудим только наиболее простые случаи, когда $m=n=1$ или $a=b=c=d=1$ и $n_1=n_2$. При этих условиях получаются симметричные кривые для кулонометрического и окислительно-восстановительного титрования. Небольшое отклонение от симметрии должно получиться при объемном титровании с присоединением ионов из-за постепенного разбавления раствора вследствие добавления титранта [17]. Этого нельзя обнаружить при обычных методах определения. Для случая такой простой стехиометрии справедливо соотношение

$$c_t v_t = c_d v_d, \quad (52)$$

поэтому нельзя изучать отдельно изменение только одного из этих параметров. Надо изучать влияние изменения не менее двух параметров, а остальные должны оставаться постоянными. В случае другой стехиометрии в равенство (52) надо ввести коэффициент превращения. Любое изменение величины v_t будет вызывать изменение точности до тех пор, пока одновременно не изменят третий параметр Δv , для того чтобы точность осталась постоянной. Этот класс окислительно-восстановительных реакций (а также класс с одинаковыми коэффициентами [7]) не зависит от абсолютной концентрации, а зависит только от соотношения концентраций, так что ход кривой титрования определяется числом электронов и требуемой точностью (ср. с гл. VIIIБ).

Чтобы можно было сопоставить между собой реакции различных типов, т. е. чтобы шкалы ординат кривых были одинаковы, для построения кривых реакций присоединения ионов, показанных на рисунках, использована шкала потенциалов вместо шкалы значений рВ. Для перехода от концентрации к потенциалу использовано уравнение Нернста

$$E = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln [B], \quad (53)$$

для электродной реакции



при использовании теоретического наклона электродной кривой RT/nF . При 30 °С это дает

$$E - E'_0 = - \frac{0,06}{n} \text{ рВ} \quad (55)$$

Для получения положительных значений потенциалов выбрана ордината $E - E'_0 + 1000$ мВ. Каждое семейство кривых указывает на

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ

Рисунок	Переменные величины	Улучшение хода кривой при следующих изменениях переменных	Изменения в семействе кривых ^а		
			О	С	РГ
II. 1	c_d	Увеличивается	Нуль	Моно	Би
II. 2	c_t	»	Би	Би	»
	v_d	Уменьшается			
	v_t	»			
II. 3	Δv	(уменьшается точность)	Нуль	Моно (предел)	Би (предел)
	c_d	Увеличивается			
	»	»			
	v_d	Уменьшается (уменьшается точность)			
	c_t	Увеличивается			
II. 4	v_t	Уменьшается (постоянная точность)	Би	(см. текст)	Би (предел)
	Δv	Увеличивается			
	c_t	Уменьшается			
	v_t	(уменьшается точность)			
II. 5	c_t	Увеличивается	Нуль	Моно (предел)	Би (предел)
	»	»			
	v_d	»			
	c_d	»			
	v_t	»			
II. 6	Δv	»	Моно	Моно	Моно
	K	(постоянная точность) Увеличивается			

^аНуль — параметры не оказывают влияния на кривую титрования; моно — одностороннее за исключением экстремумов; би — двустороннее изменение кривой, 10-кратное смещение за исключением экстремумов. Дополнительное обозначение «предел» указывает на то, что

^бИзменение потенциала обуславливается изменением концентрации продукта; 10-кратное

^вПредельное значение переменных, ниже которых невозможно определение конечной

^гО — окислительно-восстановительное титрование; С — титрование с присоединением

Р — титрование с присоединением ионов и образованием продукта с фактически постоянным

образование значительной области вокруг точки эквивалентности (v_t мл), покрывающей область 100 наименьших инкрементов титранта с обеих сторон, т. е. от $v_t - 100 \Delta v$ до $v_t + 100 \Delta v$ мл. Это составляет примерно 99—101 мл, если v_t и Δv не изменяются. Эти кривые были автоматически вычерчены при помощи компьютера [18] с использованием цифрового построителя кривых и шкал с единицей построения (0,01 дюйма, или $2,54 \cdot 10^{-4}$ м), равной по оси абсцисс одному инкременту титранта Δv , а по оси ординат 1 мВ.

Таблица II.2

АМЕТРОВ ТИТРОВАНИЯ

Потенциал в точке эквивалентности ^б			Минимальное значение переменных ^в , ниже которых титрование невозможно		
О	С	РГ	О	С	РГ
Постоянный	Изменяется	Постоянный	Любое	10^{-6}	10^{-3}
»	Постоянный	»	»	10^{-6}	10^{-3}
»		»	10^5	10^4	10^3
»	Изменяется	[точность]	0,1	1	10 млн^{-1}
»		Постоянный	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
»		»	Любое	10^{-6}	10^{-3}
»	»	[улучшение только при c_d , равном 0,1, и v_d , равном 10]	»	10^5	10^3
		Постоянный	Любое	10^{-5}	10^{-3}
»	»	[улучшение только при c_t , равном 0,1, и v_t , равном 10]	»	10^5	10^3
		Постоянный	10^{-5}	10^{-3}	10^{-2}
»	»	[точность]	0,1	10	100 млн^{-1}
		Постоянный	Любое	10^{-6}	10^{-3}
»	»	[улучшение только при c_d , равном 0,1, и v_d , равном 10^3]	»	10^{-2}	10
		Постоянный	Любое	10^{-6}	10^{-3}
»	»	»	»	10^{-2}	10
		Постоянный	Любое	10^{-6}	10^{-3}
—	»	Изменяется	$2 \cdot 10^5$	10^8	10^{10}

изменение кривой, 10-кратное смещение составляет 60 мВ при 30 °С, или 1 рВ единицу, по обе стороны от точки эквивалентности составляет 60 мВ при 30 °С, или 1 рВ единицу, улучшение достигает предельного значения.

смещение равно 30 мВ.

точки при избранных постоянных условиях для остальных параметров.

ионов и образованием продукта в различной концентрации, т. е. комплексобразование; концентрацией, т. е. осаждение.

Ход серии кривых на рис. II.1 — II.6 типичный, а значения параметров (за исключением изменяющихся) составляют: 1 ммоль каждого реагента, $c_d = c_t = 10^{-2}$ М, $v_d = v_t = 100$ мл, $n = 1$, $K = 10^{12}$. ($E'_{01} - E'_{02} = 0,72$ В), $\Delta v = 0,01$ мл, $t = 30$ °С, точность 0,01 %.

Некоторые свойства кривых обобщены для сравнения в табл. II.2. Если судить о качестве или выполнении титрования по величине скачка потенциала в точке эквивалентности или по четкости изгиба кривой в этой точке, то тогда в случае реакций при-

соединения ионов качество титрования улучшается с увеличением c_d , c_t , K , Δv и с уменьшением v_d и v_t , т. е. с увеличением концентраций и константы образования, но при уменьшении точности (увеличение $\Delta v/v_t$). Симметричные окислительно-восстановитель-

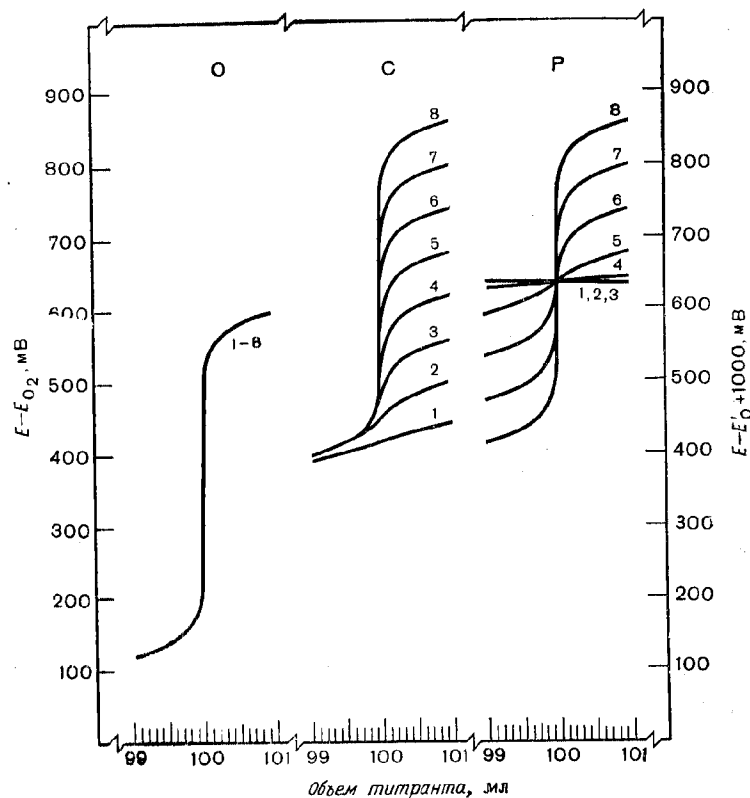


Рис. II.1. Кривые титрования, полученные при изменении c_d и c_t . $c_d = c_t = 10^{-7} \times 10 \rightarrow 1,0$ М; точность 0,01%.

ные реакции не зависят от концентрации [7], поэтому титрование улучшается с увеличением $E'_{O_1} - E'_{O_2}$ и $\Delta v/v_t$.

На отдельных семействах кривых четко выявляется влияние различных параметров. Если параметр не оказывает никакого влияния (нуль-эффект), имеется только одна (моно) кривая, так же как и в случае изменения концентрационных членов, не влияющих на точность окислительно-восстановительных реакций. Когда варьирование параметра сказывается только на одной стороне

кривой, которая при катионном титранте является частью кривой после точки эквивалентности, и (за исключением константы равновесия, рис. II.6) ограничивается реакциями комплексообразования с продуктами различной концентрации, то 10-кратное смеще-

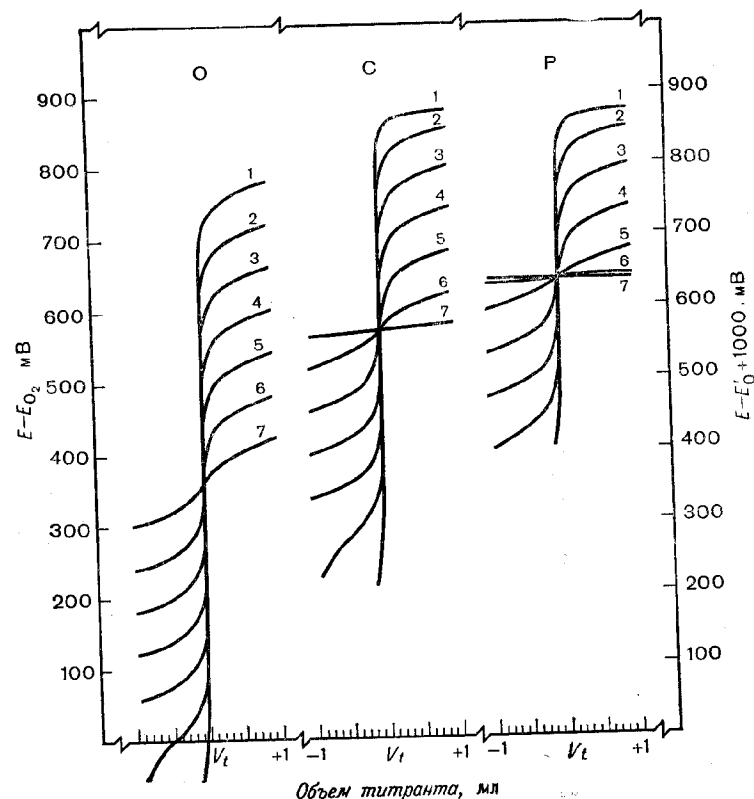


Рис. II.2. Кривые титрования, полученные при изменении v_d , v_t и точности. $v_d = v_t = 0,1 \cdot 10 \rightarrow 10^5$; точность $= 10\% \div 10 \rightarrow 0,1$ ч. на млн.

ние (изменение параметра в 10 раз) составляет $2,3RT/nF$ (60 мВ при 30 °С, или 1 рВ единицу). В случае же влияния на обе стороны (би) кривой (при симметричных кривых) 10-кратное смещение составляет 60 мВ, или 1 рВ единицу на каждой стороне, т. е. в сумме 120 мВ, или 2 рВ единицы. Такие семейства кривых получаются тогда, когда изменяется только точность (рис. II.2) и когда реакция относится к типу реакций осаждения с образованием про-

дукта фактически постоянной концентрации. Зависимость кривых титрования от параметров, следовательно, возрастает с уменьшением сложности равновесия и увеличением размерности K . Изменения параметров не влияют на кривые титрования окислительно-

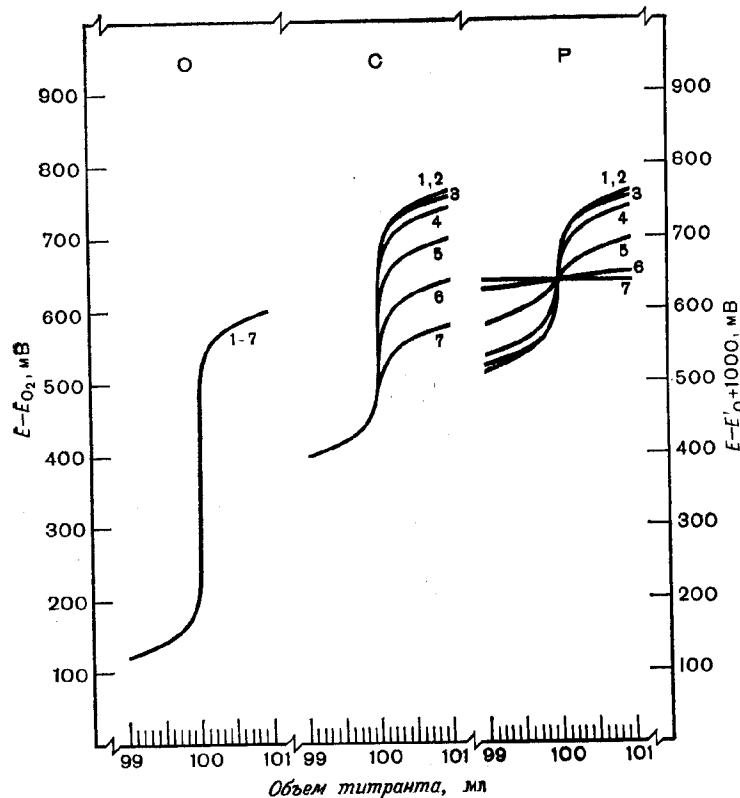


Рис. 11.3. Кривые титрования, полученные при изменении концентрации образца. $c_d \cdot v_d = \text{const}$. $c_d = 10 \div 10 \rightarrow 10^{-5}$ М; $v_d = 0,1 \cdot 10 \rightarrow 10^5$ мл.

восстановительных реакций (четыре концентрационных члена, K — безразмерная величина), а влияют только на одну сторону кривой титрования (моно) для реакций с образованием комплексов (три концентрационных члена, K имеет размерность л·моль⁻¹) и на обе стороны кривой титрования (би) для реакций осаждения (два концентрационных члена, K имеет размерность л²·моль⁻²). Когда скачок потенциала при прохождении через точку эквивалентности становится малым, 10-кратное смещение меньше 1 рВ единицы,

и правильный ход кривых не устанавливается полностью до тех пор, пока скачок потенциала не превысит 120 мВ. Такая кривая показывает, что для титрования (би) с образованием осадка (Р) скачок потенциала для соответствующего изменения в значении

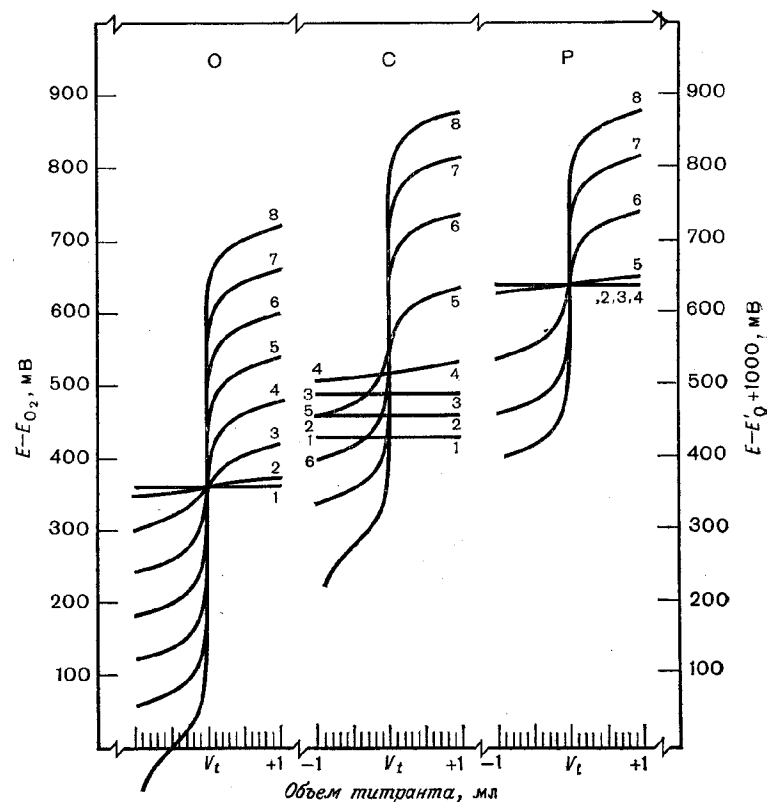


Рис. 11.4. Кривые титрования, полученные при изменении c_t , v_t и точности. Величина образца постоянная; $c_t = 10^{-7} \cdot 10 \rightarrow 1,0$ М; $v_t = 10^7 \div 10 \rightarrow 1$ мл; точность 0,001 ч. на млн. $\cdot 10 \rightarrow 10\%$.

параметра в два раза больше, чем для титрования (моно) с образованием комплекса (С). Это ясно видно из рис. 11.1. Во многих случаях, однако, улучшение в изменении скачка, достигнутое путем изменения параметра, имеет предел. Обычно предел имеет место в тех случаях, когда либо один из параметров объема — v_d или v_t — изменяется (рис. 11.3, 11.5), либо v_d постоянен и намного больше v_t , или наоборот; тогда $(v_t + v_d)$ стремится к посто-

янной величине, потому что переменная величина становится пренебрежимо малой по сравнению с постоянной величиной. Соответственно связанное с этим ограничение проявляется в улучшении вида кривых с увеличением концентрации, если c_d становится

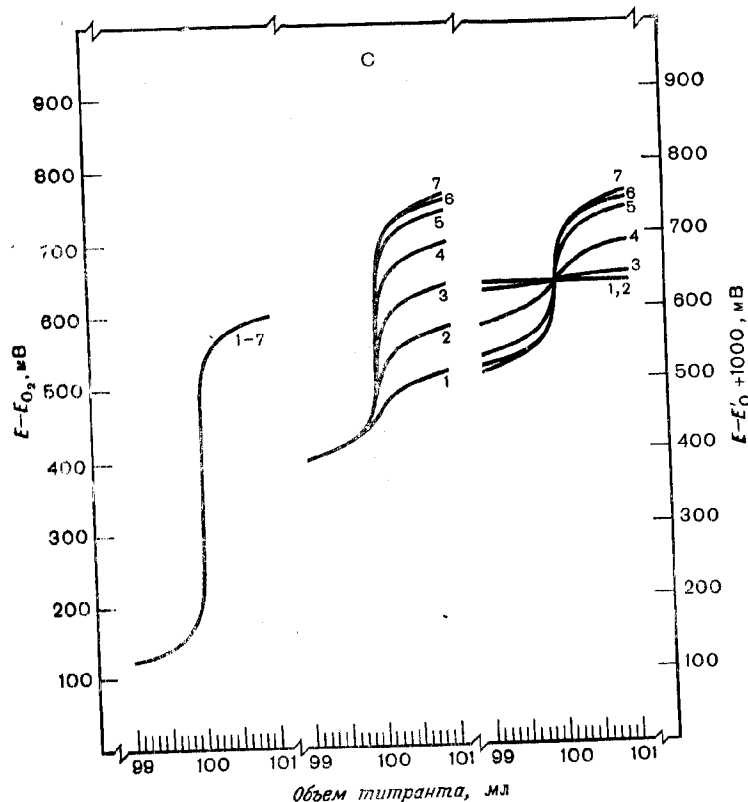


Рис. II.5. Кривые титрования, полученные при изменении c_i и v_d . $c_i/v_d = \text{const}$; $c_i = 10^{-6} \cdot 10 \rightarrow 1,0M$; $v_d = 10^{-2} \cdot 10 \rightarrow 10^4$ мл.

больше c_i и указывает на то, что польза от этого увеличения мала.

Потенциал в точке эквивалентности постоянен для данного титранта и титруемого вещества при окислительно-восстановительном титровании (О) и осаждении или титровании сильной кислотой сильного основания (Р), но различен при изменении титранта или титруемого вещества (т. е. если изменяется реакция, а следовательно, и константа равновесия реакции) (рис. II.6). Потенциал в

точке эквивалентности (или рВ) реакций комплексообразования изменяется с варьированием концентрации продукта в этой точке до тех пор, пока точность не поменяется сама по себе (как на рис. II.2). 10-кратный сдвиг в потенциале точки эквивалентности составляет 30 мВ при 30°C, или 0,5 рВ единицы.

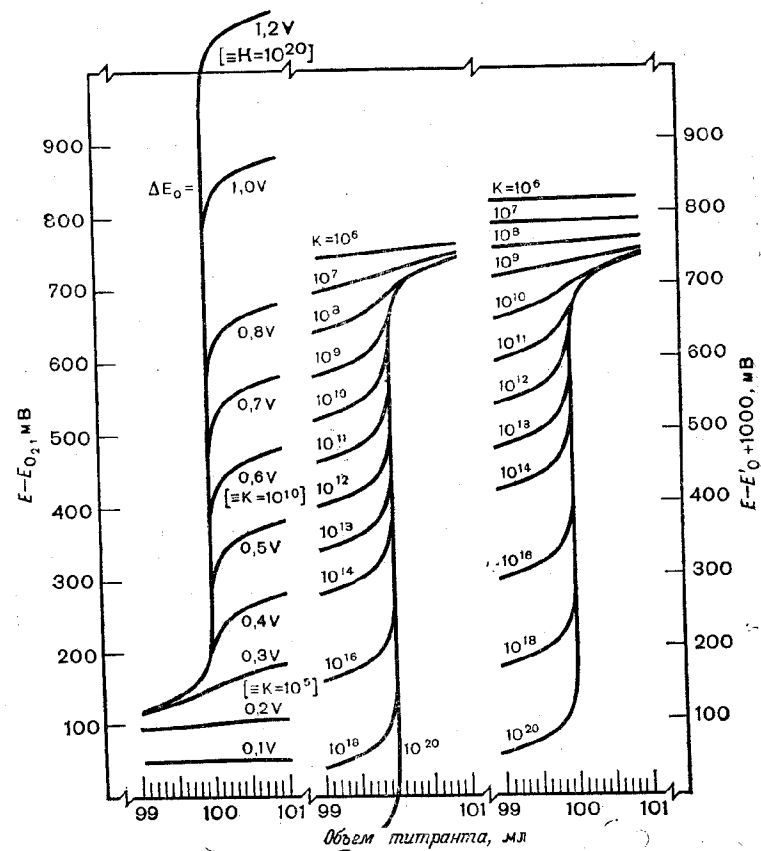


Рис. II.6. Кривые титрования, полученные при изменении константы равновесия.

Из рис. II.1—II.6 видно, что для строго эквивалентных условий окислительно-восстановительное титрование (О) лучше, чем титрование с образованием комплексов (С), которое в свою очередь благоприятнее титрования с осаждением (Р). Это указывает на положительное влияние членов в числителе константы равновесия реакции. Тогда, если образец можно определять окислительно-вос-

становительным методом, при прочих равных условиях этот метод предпочтительнее метода присоединения ионов, однако реакции комплексообразования более удобны, чем реакции осаждения.

Кривые на рис. II.1—II.6 и данные в последнем столбце табл. II.2 были рассчитаны для теоретического равновесного положения, следовало бы сказать — для гипотетического равновесного положения. Эти кривые, конечно, прекрасно совпадают с экспериментальными кривыми для более приемлемых значений объемов, концентраций и точностей и будут соответствовать экспериментальным потенциометрическим кривым, если экспериментальный наклон электродных кривых заменить теоретическим наклоном $2,3RT/nF$. Однако нельзя сказать, что при титровании с комплексообразованием, например, 100 мл 0,01 М образца можно оттитровать до Δv порядка 10^{-4} мл 0,01 М раствором титранта (при константе реакции $K=10^{12}$) или что титрование возможно провести с точностью 0,01 % при концентрации 10^{-6} М. Никакого изменения симметричных окислительно-восстановительных титрований при варьировании концентрации нельзя ожидать, поскольку из этого вытекало бы, что титрование может происходить при концентрациях 10^{-20} М. Неприменимые на практике условия включены в иллюстрации, с тем чтобы подчеркнуть, что описание системы только с точки зрения равновесного состояния не дает полной картины титриметрии. Недостатком описания является отсутствие обсуждения кинетики реакции. Когда концентрации реагента низкие или когда титрование очень близко к точке эквивалентности, а значение K настолько высоко, что концентрация активных частиц низка, скорости реакций понижаются. Тогда реакции становятся слишком медленными для практического применения и титрование успешно провести невозможно. Следовательно, данные последнего столбца табл. II.2 оптимистичны, особенно в отношении окислительно-восстановительных реакций титрования.

Изменение значений c_d и c_t (рис. II.1) при $c_d=c_t$ и постоянных значениях v_d , v_t и точности дает три вида семейств кривых: кривую окислительно-восстановительного титрования (О), на которую эти изменения не оказывают влияния; кривые титрования с присоединением ионов (С) с односторонним влиянием этих изменений и кривые титрования с осаждением (Р) при двустороннем влиянии изменений. При низких концентрациях реакции с осаждением (Р) дают меньше кривых титрования, чем реакции с присоединением ионов (С). Затем кривые типа (Р) улучшают в два раза величину 10-кратного шага кривой типа (С), но совсем не поднимаются при максимальной практически возможной 1,0 М концентрации. Поскольку кривая окислительно-восстановительного титрования не изменяется, реакции с присоединением ионов приближаются к окислительно-восстановительной реакции, но все же кривые не так хороши даже при концентрациях 1,0 М. Реакция типа

(О) лучше, чем реакция типа (С), которая в свою очередь лучше, чем реакция типа (Р). Порядок изменяется на обратный при концентрации 10 М.

Изменение точности (рис. II.2), т. е. изменение v_d и v_t при $v_d=v_t$ и постоянных значениях c_d и c_t , приводит к семействам двусторонних кривых для всех реакций. Точно такие же семейства кривых получаются при изменении Δv при постоянных значениях v_d и v_t . Оба семейства кривых являются фактически изменением точности $\Delta v/v_t$ и показывают, что эффект от изменения точности одинаков для всех реакций. В области неискаженной величины шага 10-кратный сдвиг составляет 120 мВ. Если строить кривые при одновременном изменении Δv и v_t , таким, что $\Delta v/v_t$ остается постоянным, тогда все реакции не показывают изменения.

Изменение концентрации образца (рис. II.3) при постоянном количестве образца, т. е. при постоянных значениях $c_d \cdot v_d$, c_t , v_t и точности, приводит к трем видам семейств кривых, которые в этом случае стремятся к некоторой предельной кривой. Предел возрастает, если постоянный объем v_t значительно больше v_d , так что сумма v_t+v_d стремится к постоянной величине. Это указывает на то, что титрование не улучшается, если c_d становится больше c_t . Точно такая же серия кривых получается в результате одновременного изменения c_t , v_t и Δv , так что титрование идет с постоянной точностью даже при изменении v_t ; это постоянная точность, эквивалентная изображенной на рис. II.4.

Изменение концентрации титранта (а значит, и v_t) при постоянной величине образца (рис. II.4), т. е. изменение значений c_t , v_t и точности при постоянном значении $c_t \cdot v_t$, c_d и v_d . В этом случае наблюдается сложная картина, так как оба переменных фактора оказывают влияние на титрование. Изменение v_t , а следовательно, и точности приводит к образованию семейств двусторонних кривых для всех типов реакций, а для реакций присоединения ионов изменение концентрации перекрывается изменением v_t , что приводит к увеличению размера шага. Изменение концентрации смещает также точку эквивалентности в случае реакций типа С. Устранение влияния v_t путем одновременного изменения Δv с образованием кривых постоянной точности дает серию кривых, идентичную кривым на рис. II.3, и выявляет влияние, обусловленное увеличением концентрации титранта. Это указывает на преимущество от увеличения c_t , однако такое преимущество исчезает, если c_t превысит значение c_d . Пределы ограничения расширяются при последовательном уменьшении v_t по сравнению с неизменяющимся v_d , так что сумма v_t+v_d всегда стремится к постоянной величине.

Изменение c_t и v_d (рис. II.5) при постоянном отношении c_t/v_d и постоянном значении точности, v_t и c_d . Этот случай является примером редко наблюдаемой взаимозависимости, но имеющей преимущество от увеличения концентрации титранта, даже если

от этого увеличивается объем раствора образца. Снова получают три типа семейств кривых (стремящихся к пределу в случае реакций присоединения ионов), которые показывают, что уменьшаются преимущества от концентраций титранта более высоких, чем c_d , а увеличиваются от v_t , если он становится малым по сравнению с v_d . Точно такие же кривые получаются при соответствующих взаимозависимых изменениях c_d и v_t при постоянном соотношении c_d/v_t , если Δv изменять одновременно так, чтобы точность была постоянной. Условия станут оптимальными, если c_d превысит c_t .

Изменение константы равновесия (рис. II.6) при постоянных всех прочих параметрах приводит к односторонним семействам кривых для всех реакций титрования, в результате чего появляются смещение потенциала в точке эквивалентности. Как изображено на рис. II.6, семейство кривых окислительно-восстановительной реакции относится к данному титруемому веществу и титранту с изменяющимся E'_0 , тогда как реакции присоединения ионов относятся к определенному титранту, иону металла, и титруемым лигандам или анионам, образующим соединения с различными константами образования. Изменение хода односторонней кривой титрования при изменении K в десять раз равно разности последовательных значений E'_0 для окислительно-восстановительных реакций и составляет 60 мВ, или 1 рВ единицу, для обеих реакций присоединения ионов. Так как логарифм константы равновесия для окислительно-восстановительных реакций пропорционален E'_0 , — E'_0 , то все зависимости фактически те же самые.

Изменение температуры влияет на значение константы равновесия: с повышением температуры обычно понижается значение K , так что это влияние можно вывести из кривых рис. II.6. Однако температурная область обычно узкая, и поэтому влияние получается небольшое, хотя и имеет существенное значение, вызывая при данных условиях маленький скачок потенциала. Влияние температуры на K значительно меньше, чем изменение коэффициента наклона электродной кривой, так что даже для окислительно-восстановительных реакций титрование улучшается с понижением температуры. В практическом отношении изменение температуры влияет на скорость реакции гораздо существеннее, чем на равновесие реакции, и часто при повышении температуры небольшое уменьшение скачка потенциала на кривой титрования не существенно по сравнению с выигрышем от увеличения скорости реакции.

Изменение числа электронов n при построении кривых рВ не оказывает влияния на реакции присоединения ионов. Однако, если построить кривую относительно потенциалов, расположенных на ординате, то изменение числа электронов будет влиять на коэффициент наклона электродной кривой $2,3RT/nF$ и скачок потенциала уменьшится с увеличением n . Кроме того, в выражении константы

равновесия окислительно-восстановительной реакции n входит в показатель степени и в коэффициент наклона соответствующей формулы для потенциала. Причем в первом случае влияние n намного больше, чем во втором. Следовательно, если n растет даже в условиях равновесия, скачок потенциала и четкость изгиба по обеим сторонам симметричной кривой увеличиваются с положительным эффектом.

Стехиометрия

В предыдущем изложении ради краткости и простоты шла речь о симметричных реакциях, т. е. о реакциях присоединения ионов, для которых $m=n$, и об окислительно-восстановительных реакциях, для которых $n_1=n_2=n$. Если это условие не выполняется, кривые титрования имеют несимметричный вид, т. е. имеют с одной стороны более крутую кривизну, чем с другой, и, чем больше различие между m и n или между n_1 и n_2 , тем асимметричнее кривые. И наоборот, чем ближе по величине коэффициенты, хотя и высокие, тем симметричнее кривые.

Не приводя большого количества рисунков, можно вкратце сказать, что влияние параметров для несимметричных реакций такое же по природе, как и для симметричных. Однако степень влияния иная. Она учитывается дополнительным множителем, который зависит только от асимметрии реакции. Различие в степени влияния параметров отражается на величине 10-кратного смещения при изменении параметров в области точки эквивалентности. Для реакций присоединения ионов смещение вместо 1 рВ единицы для односторонней кривой становится $(m+n-1)/m$ рВ единиц, а вместо 2 рВ единиц для двусторонней кривой становится $(m+n)/m$ рВ единицы. Также для реакций осаждения изменение только точности (Δv или v_t) дает семейство двусторонних кривых, изменение только K приводит к образованию семейства односторонних кривых, а в случае других изменений получаются односторонние кривые для реакций комплексообразования и двусторонние кривые для реакций с образованием осадка. Кроме того, высота шага при прохождении через точку эквивалентности зависит от множителя, в который входят n и m . Для окислительно-восстановительных реакций не наблюдается зависимости от концентрации, а в случае изменения точности получается семейство двусторонних кривых. Это приводит к общему 10-кратному смещению на $(n_1+n_2)/n_1n_2 \cdot 60$ мВ вместо 120 мВ, но здесь не имеется другого множителя, зависящего только от n_1 и n_2 . Дополнительное влияние неоднородности коэффициентов окислительно-восстановительных реакций [7], т. е. влияние коэффициентов a , b , c и d в реакциях (3) и (4), рассматривается в гл. VIIIБ.

Функции Q и Q

Серии семейств кривых титрования, представленные на рис. II.1—II.6, показывают, что между свойствами кривой и значениями параметров существует определенная связь. Все рассматриваемые типы реакций дают двусторонние кривые при изменении

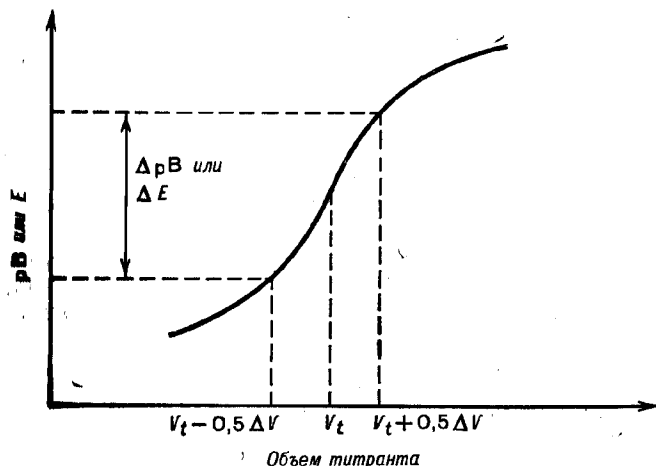


Рис. II.7. Область точки эквивалентности при титровании в увеличенном масштабе.

точности и односторонние кривые при изменении константы равновесия, но изменение концентрационных членов по-разному влияет на различные типы реакций; так, в случае титрования с осаждением (Р) получаются двусторонние кривые, для титрования с комплексообразованием (С)—односторонние кривые, а для окислительно-восстановительного титрования (О) получается неразветвленная кривая; изменение n влияет на кривую окислительно-восстановительного титрования.

О качестве титрования можно судить по высоте волны кривой титрования; чем больше скачок потенциала или значения pV в точке эквивалентности, тем точнее титрование, тем легче установить точку эквивалентности, тем разнообразнее условия определения конечной точки, тем шире выбор индикатора и более четко его изменение. Ясно, что существует связь между качеством или высотой волны и некоторыми параметрами. Все параметры можно объединить одним выражением, которое определит титрование с количественной стороны. Такое выражение опишет количественно свойства, рассмотренные в предыдущем разделе; сможет непосредственно оценить избранные условия; позволит легко сопоставлять типы реакций и различные комбинации условий; по-

кажет, насколько избранные условия обеспечивают получение требуемой точности, а если не обеспечивают, то как надо наладить условия, для ее получения. Для того чтобы это выражение могло применяться во всех случаях, необходимо учесть все факторы, влияющие на реакцию титрования.

Параметром, количественно выражающим качество титрования, является величина Q [16], которую можно определить как изменение pV или изменение потенциала, вызываемого введением последнего инкремента Δv титранта, т. е. равного объема титранта до и после точки эквивалентности. В случае симметричных кривых величина Q — это максимальное изменение pV или потенциала, вызванное инкрементом (Δv , мл) титранта во время титрования. Определение станет понятнее, если обратиться к рис. II.7, на котором в увеличенном масштабе представлена область точки эквивалентности при титровании.

Величина Q определяется более четко математическим выражением в единицах pV

$$Q = \Delta pV = |pV \text{ (при } v = v_t - 0,5\Delta v) - pV \text{ (при } v = v_t + 0,5\Delta v)|$$

или в единицах потенциала

$$Q = \Delta E = |E \text{ (при } v = v_t + 0,5\Delta v) - E \text{ (при } v = v_t - 0,5\Delta v)| \quad (56)$$

Соответствующие значения разностей взяты по модулю. Это указывает, что необходимо использовать только положительные значения Q независимо от направления титрования. Поэтому нужно просто подставить соответствующие значения pV или E в двух точках, чтобы получить численное значение для Q , или подставить алгебраические выражения для pV и E и получить Q -функции. Подстановка точных выражений для pV приводит к алгебраически сложным Q -функциям [16], и из полученного результата нелегко увидеть влияние отдельных параметров. Однако кратко можно сказать, что если для получения достаточно верных значений Q нужно использовать эти точные выражения, то титрование вряд ли можно вести в присутствии визуального индикатора. В то же время если титрование происходит довольно хорошо, чтобы можно было использовать индикаторы, то для оценки Q вполне достаточно приближенных выражений для pV . Их применение позволяет упростить Q -функции до точки, в которой проявляется влияние параметров, и функцию можно оценить расчетом в уме. Для такого упрощения предполагают, во-первых, что реакция закончена и что продукт не вносит существенных изменений в концентрацию реагирующих веществ, например вследствие ионизации [16]. Точные условия, при которых это предположение остается в силе, были оценены с помощью дискриминантных функций [12, 19]. Использование здесь такого предположения приводит к тому, что «оцененное приближение» значения Q меньше истинного значения, т. е.

оценка вполне надежна. Во-вторых, для получения упрощенного выражения для Q считают, что точность титрования достаточна для того, чтобы можно было пренебречь Δv по сравнению с v_t , что допускается при точности лучше 4%.

Симметричные реакции

Для непосредственного сравнения результатов, показанных на рис. II.1—II.6, и для раскрытия наиболее простым способом некоторых основных данных стоит вывести Q -функции для симметричных реакций. Для такой стехиометрии можно сделать некоторые обобщения.

До наступления точки эквивалентности при $v = v_t - 0,5 \Delta v$

$$[\text{титруемое вещество}] = \frac{0,5\Delta v c_t c_d / c_d}{v_t + v_d - 0,5\Delta v} = \frac{\Delta v c_t}{2(v_t + v_d) - \Delta v}, \quad (57)$$

$$[\text{продукт титруемого вещества}] = \frac{(v_d - 0,5\Delta v)(c_t/c_d) c_d}{(v_d + v_t - 0,5\Delta v)} = \frac{2c_d v_d - \Delta v c_t}{2(v_t + v_d) - \Delta v} \quad (58)$$

После точки эквивалентности при $v = v_t + 0,5 \Delta v$

$$[\text{частицы титранта}] = \frac{0,5\Delta v c_t}{(v_t + v_d) + 0,5\Delta v} = \frac{\Delta v c_t}{2(v_t + v_d) + \Delta v}, \quad (59)$$

$$[\text{продукт титранта}] = \frac{v_t c_t}{(v_t + v_d) + 0,5\Delta v} = \frac{2v_t c_t}{2(v_t + v_d) + \Delta v} \quad (60)$$

Для окислительно-восстановительных реакций (титрант-окислитель)

$$E \text{ (при } v = v_t + 0,5\Delta v) = E'_{01} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}, \quad (61)$$

где $[\text{Ox}_1]$ = [частицы титранта], а $[\text{Red}_1]$ = [продукт титранта],

$$E \text{ (при } v = v_t - 0,5\Delta v) = E'_{02} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}, \quad (62)$$

где $[\text{Ox}_2]$ = [продукт титруемого вещества], а $[\text{Red}_2]$ = [частицы титруемого вещества].

Путем подстановки выражений (57)—(62) в уравнение (56) получаем

$$Q = E'_{01} - E'_{02} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\Delta v c_t}{2(v_t + v_d) + \Delta v} \cdot \frac{2(v_t + v_d) + \Delta v}{2v_t c_t} \times \\ \times \frac{\Delta v c_t}{2(v_t + v_d) - \Delta v} \cdot \frac{2(v_t + v_d) - \Delta v}{2c_d v_d - \Delta v c_t} = E'_{01} - E'_{02} + \\ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\Delta v}{2v_t} \frac{\Delta v c_t}{2c_d v_d - \Delta v c_t}$$

Подставляя в последнее выражение $c_t v_t = c_d v_d$, получаем

$$Q_0 = E'_{01} - E'_{02} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\Delta v^2}{2v_t(2v_t - \Delta v)} \quad (63)$$

Для реакции присоединения ионов можно переписать уравнение (56) в виде

$$Q = \lg \frac{[B] \text{ (при } v = v_t + 0,5\Delta v)}{[B] \text{ (при } v = v_t - 0,5\Delta v)} \quad (64)$$

и вычислить знаменатель, исходя из констант равновесия. В случае реакций комплексообразования числителем является величина [частицы титранта], и уравнение становится

$$[B] \text{ (при } v = v_t - 0,5\Delta v) = \frac{[\text{продукт титруемого вещества}]}{K [\text{титруемое вещество}]} = \\ = \frac{2c_d v_d - \Delta v c_t}{2(v_t + v_d) - \Delta v} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{2(v_t + v_d) - \Delta v}{\Delta v c_t} = \frac{2v_t - \Delta v}{K \Delta v}$$

Подставив [B] в уравнение (64), получаем

$$Q_c = \lg \frac{\Delta v c_t}{2(v_t + v_d) + \Delta v} \cdot \frac{K \Delta v}{(2v_t - \Delta v)} \quad (65)$$

Для реакций с осаждением

$$[B] \text{ (при } v = v_t - 0,5\Delta v) = \frac{1}{K [\text{титруемые частицы}]} = \frac{2(v_t + v_d) - \Delta v}{K \Delta v c_t}$$

Подставим эту формулу в уравнение (64)

$$Q_p = \lg \frac{\Delta v c_t}{2(v_t + v_d) + \Delta v} \cdot \frac{\Delta v c_t K}{2(v_t + v_d) - \Delta v} \quad (66)$$

Пренебрегая тем, что реакция прошла не до конца, находим, что выражения (63), (65) и (66) для Q_0 , Q_c и Q_p справедливы для значений Q , больших чем 2 pВ единицы, или 120/n мВ, и отклонение от истинного значения относительно невелико даже для случая 1 pВ единица, или 60/n мВ. Эти уравнения применимы для любого реального значения Δv или точности. Они показывают также, что предел определяется тем, что v_d или v_t становятся малыми по сравнению с $(v_d + v_t)$. Однако при практическом проведении титрования с точностью, лучшей 4%, значение Δv может быть пренебрежимо малым по отношению к v_t , если $2v_t - \Delta v \rightarrow 2v_t$, а это еще больше упрощает уравнения, так что влияние параметров становится более четким. Исключение v_d путем использования соотношения $c_t v_t = c_d v_d$ для этого вида стехиометрии приводит все уравнения, в которых теперь имеются только концентрационные переменные, к сопоставимому виду. Наконец, исходя

из уравнения (16), разность $E'_{01} - E'_{02}$ можно представить в виде константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

$$E'_{01} - E'_{02} = \frac{2,3RT}{nF} \lg K$$

Проведение этих трех операций с Q -функциями дает

$$Q_0 = \frac{2,3RT}{nF} \left(2 \lg \frac{\Delta v}{2v_t} + \lg K \right), \quad (67)$$

$$Q_c = 2 \lg \frac{\Delta v}{2v_t} + \lg \frac{c_t c_d}{(c_t + c_d)} + \lg K, \quad (68)$$

$$Q_p = 2 \lg \frac{\Delta v}{2v_t} + 2 \lg \frac{c_t c_d}{(c_t + c_d)} + \lg K \quad (69)$$

Деление Q_0 на коэффициент наклона $2,3 RT/nF$ приводит в эквивалентный для остальных функций вид, а умножение Q_c и Q_p на тот же коэффициент превращает их в выражения потенциала. Все функции участвуют в обычных выражениях при точности, $\Delta v/v_t$ и константе равновесия K . Ясно видны 10-кратный сдвиг в 60 мВ, или 1 рВ единицу, и односторонние кривые для K (рис. II.6), 10-кратный сдвиг на 120 мВ, или 2 рВ единицы, и двусторонние кривые для Δv и v_t (рис. II.2) и нулевой сдвиг при постоянном отношении $\Delta v/v_t$. Концентрационная зависимость изменяется от одной кривой для окислительно-восстановительной реакции до односторонних кривых для реакции комплексообразования и далее до двусторонних кривых для реакции с образованием осадка. Используя соотношение $c_d v_d = c_t v_t$, можно получить следующее выражение для концентрации в виде функций для реакции присоединения ионов:

$$\frac{c_t c_d}{c_t + c_d} = \frac{v_d c_d}{v_d + v_t} = \frac{v_t c_t}{v_d + v_t} \quad (70)$$

При помощи этого выражения можно дать оценку любой из комбинаций объемов и концентраций отдельно от влияния v_t в выражении точности. Увеличенный шаговый размер на рис. II.4 обуславливается здесь одновременным изменением двух членов в выражениях для Q_c и Q_p . Из выражения (70) можно определить пределы, к которым стремятся кривые, показанные на рис. II.3 и II.5. Стоит указать на вид концентрационного члена

$$\frac{c_t c_d}{c_t + c_d} = \frac{1}{1/c_t + 1/c_d}$$

В таком виде это выражение напоминает формулу для результирующего сопротивления в случае двух параллельно соединенных сопротивлений или для емкости двух конденсаторов, соединенных

последовательно. Поэтому можно предложить понятие «общая концентрация»

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_t} + \frac{1}{c_d}, \quad (71)$$

которое объединяет концентрации обоих реагентов в один член и показывает, что $c_t c_d / (c_t + c_d)$ [или их варианты в уравнении (70)] ведет себя как единое целое. При изменении c_t и c_d (рис. II.1) 10-кратное смещение будет 1 рВ для реакции присоединения ионов (С-тип) и 2 рВ для реакции с образованием осадка (Р-тип) вместо ожидаемого вдвое увеличенного значения. Таким образом, функции (67)–(69) вполне объясняют ход кривых на рис. II.1–II.6 для случаев, когда Q больше 2 рВ единицы, а отклонение мало, вплоть до Q , равного 1 рВ единице. Если Δv большое или v_t небольшое, т. е. точность низкая, как для крайних кривых на рис. II.2, то уравнения (63), (65) и (66), в которых значение Δv не является пренебрежимо малым по отношению к v_t , полностью объясняют этот случай. Если Q меньше 2 рВ единиц и тем более если Q меньше 1 рВ единицы, предположение о том, что можно пренебречь незаконченностью реакции, недопустимо и простые функции не применимы. Тогда надо использовать точные выражения для концентраций, а Q -функции становятся алгебраически сложными.

Асимметричные реакции

Уже говорилось, что кривые титрования могут быть асимметричными, а влияние параметров остается таким же, как и для симметричных кривых, хотя и проявляется в различной степени, как это показано на рис. II.1–II.6. В реакциях присоединения ионов появляется дополнительный коэффициент. Если для этих реакций $m \neq n$ или для окислительно-восстановительных реакций $n_1 \neq n_2$ (при этом $a=b=c=d=1$), то появляется эффект асимметрии. Выражение для превращения становится $n v_t c_t = m v_d c_d$ или $n_2 v_t c_t = n_1 v_d c_d$, а при использовании соответствующих уравнений равновесия формулы для Q -функций получают так же, как и раньше. В этом случае, пренебрегая незаконченностью реакции и принимая, что значение Δv мало по сравнению с v_t , получим следующие выражения для Q -функций

$$Q_0 = \frac{2,3RT}{F} \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2} \lg \frac{\Delta v}{2v_t} + \frac{1}{n_1 n_2} \lg K \right), \quad (72)$$

$$Q_c = \frac{m+n}{m} \lg \frac{\Delta v}{2v_t} + \frac{m+n-1}{m} \lg \frac{m c_t c_d}{n c_t + m c_d} + \frac{1}{m} \lg K + \frac{1}{m} \lg m^{(2m-1)} n^n, \quad (73)$$

$$Q_p = \frac{m+n}{m} \lg \frac{\Delta v}{2v_t} + \frac{m+n}{m} \lg \frac{c_t c_d}{c_t + c_d} + \frac{1}{m} \lg K + \frac{n}{m} \lg \frac{n}{m} \quad (74)$$

Эти функции полностью описывают ход титрования в требуемых пределах. Дополнительное влияние коэффициентов a , b , c и d в окислительно-восстановительных реакциях будет рассмотрено в гл. VIIIБ.

Кулонометрическое титрование

Кулонометрическое титрование отличается от объемного титрования тем, что титруемый раствор не разбавляется за счет добавления титранта, и тем, что в раствор образца вводится промежуточное соединение, часто высокой концентрации. Этот метод применяют для проведения окислительно-восстановительных реакций, а в некоторых случаях и для реакций присоединения ионов. В остальном оба варианта метода очень схожи. В работе [20] рассмотрены эти виды титрования и Q -функции. Значение Q возрастает с увеличением концентрации образца, генерирующего тока, K и Δt (отрезок времени) и с уменьшением объема образца, времени точки эквивалентности, точности, а также концентрации и объема промежуточного соединения. Концентрация промежуточного соединения должна быть достаточно высокой для того, чтобы поддерживать полностью генерирующий ток без потери его полезного действия.

КЛАССИФИКАЦИЯ Q -ФУНКЦИЙ

Упрощенные Q -функции, обсуждавшиеся выше, имеют вид $Q = a + b \lg X$, где X является Δv , v_t , результирующей концентрацией c или K . Эти функции адекватно описывают влияние параметров при большом значении Q ; при этом зависимость Q от параметров приближается к логарифмической. Соотношение изменяется при небольшом значении величины Q . Если построить кривую зависимости Q от логарифма параметра (рис. II.8, а), то для $Q > 2$ pV единицы получается прямая линия. При более низких значениях Q происходит отклонение от линейной зависимости в направлении более высоких значений Q . Зависимость величины Q от параметра (или величины $\lg Q$ от логарифма параметра, с тем чтобы сократить широкую область до небольшой диаграммы, как показано на рис. II.8, б) прямолинейна при очень низких значениях Q (ниже 0,2 pV единиц). При высоких значениях Q линия отклоняется в сторону более низких значений Q . Между этими пределами, а точнее, между $Q = 2$ и $Q = 0,2$ pV единиц зависимость не является ни логарифмической, ни линейной. Эти соотношения используются в определении области перехода индикаторов при обычном практическом выполнении титриметрии, а также для общей классификации условий титрования, о которой говорилось в предыдущем разделе при классификации методов.

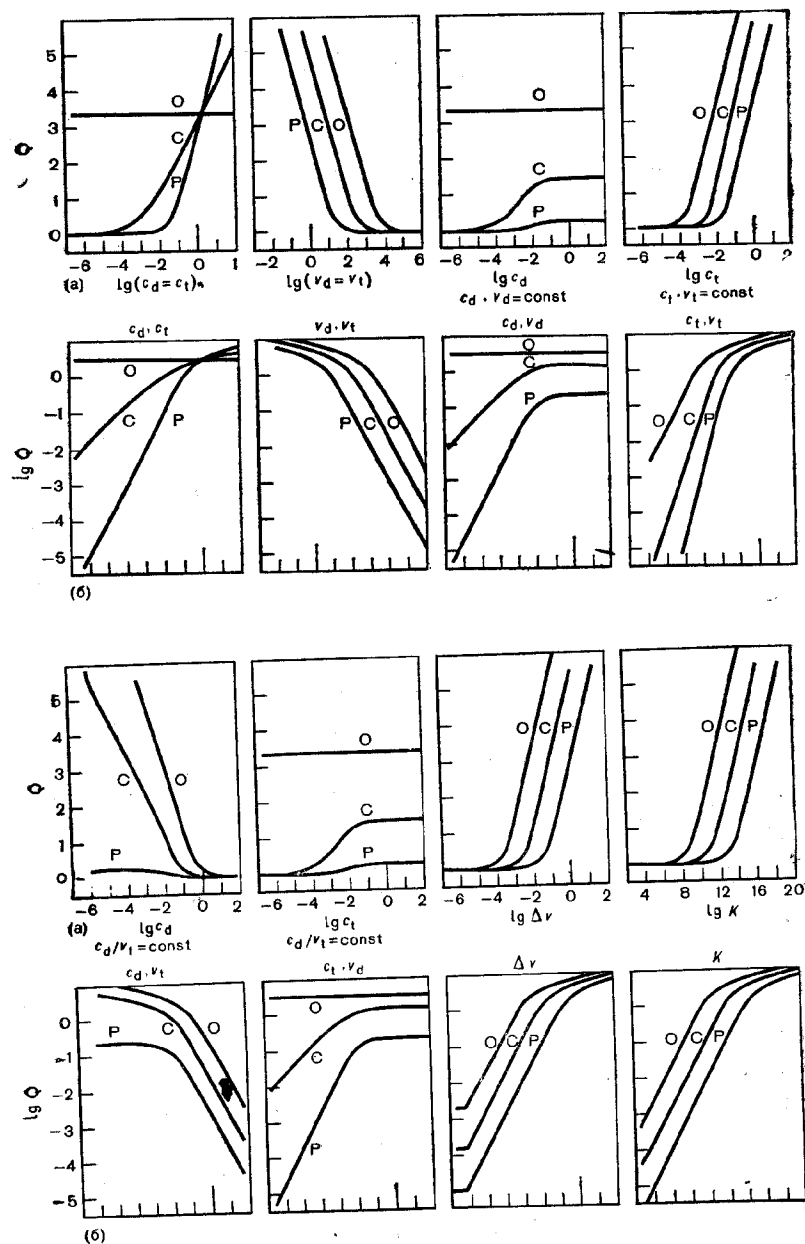


Рис. II.8. Кривые изменения величины Q в зависимости от: а) логарифма параметра; б) параметра.

При благоприятных условиях $Q \geq 2$ pВ единиц, или $120/n$ мВ.

а) соотношение между Q и параметрами приближается к логарифмическому;

б) незаконченностью реакции можно пренебречь, т. е. увеличение концентрации реагирующих частиц вследствие диссоциации продукта несущественно;

в) правильно выбранный индикатор полностью изменяет окраску от добавления одной капли титранта в точке эквивалентности;

г) требуемая точность достижима; точность в $100 \Delta v/v_t$ обеспечивается автоматически, если индикатор выбран правильно.

При неблагоприятных условиях $2 > Q > 0,2$ pВ единиц, или $120/n > Q > 12/n$ мВ соответственно,

а) соотношение между Q и параметрами не носит ни линейного, ни логарифмического характера;

б) обратная реакция, например диссоциация продукта, существенно увеличивает концентрацию реагирующих частиц;

в) при добавлении одной капли титранта в точке эквивалентности индикатор реакции присоединения ионов (1:1), или одноэлектронный окислительно-восстановительный индикатор, лишь частично изменяет свою окраску;

г) требуемая точность может быть достигнута, конечно, вплоть до Q , равного 1 pВ единице, но это вопрос умелой интерполяции, тем более при $Q < 1$. В этой области в присутствии индикатора надо титровать при сопоставлении окраски с окраской раствора сравнения или же применять спектрофотометрическое титрование.

В предельных условиях $Q \leq$ приблизительно 0,2 pВ единицы, или $12/n$ мВ.

а) соотношение между Q и параметрами имеет линейный характер;

б) реакция не идет до конца, концентрации реагирующих частиц возрастают за счет диссоциации продукта или обратной реакции и становятся выше формальных концентраций реагентов;

в) индикаторы не дают четкого изменения окраски.

В этих условиях нельзя применять обычный метод титрования.

ВЫБОР УСЛОВИЙ ТИТРОВАНИЯ

Почти все условия титрования находятся под контролем аналитика. Для успешного проведения титрования надо так подобрать реакцию (т. е. K и стехиометрию) и концентрации, объемы и точность, чтобы значение Q было как можно выше. Если значение Q больше интервала перехода индикатора, можно с надежностью использовать метод с применением индикатора. Если максимально достижимое значение Q меньше интервала перехода индикатора, то надо изменить метод определения конечной точки, а при значе-

нии Q меньше 0,4 приходится отказаться от титриметрического метода и заменить его другим.

Функции Q можно легко использовать для расчета максимальной точности титрования в присутствии данного индикатора. Например, для реакции присоединения ионов (С-типа) и при интервале перехода 2 pВ единицы ($Q=2$)

$$2 \lg \frac{\Delta v}{v_t} = 2 - \lg \frac{c_t \cdot c_d}{c_t + c_d} - \lg K$$

Используя Q -функции, можно рассчитывать критические требования к любому параметру для данного значения Q и точности и т. д.

ВЫБОР ПОДХОДЯЩЕГО ИНДИКАТОРА

Главным соображением в выборе индикатора для данного случая титрования является способность его изменяться при наступлении конечной точки в пределах требуемого инкремента Δv точки эквивалентности v_t . Для этого нужно знать положение точки эквивалентности pВ_{eq. pt} или E_{eq. pt} и Q для титрования и знать соответствующие параметры индикатора: точку перехода и область перехода. Затем необходимо знать молярную экстинкцию обеих форм индикатора, с тем чтобы можно было определить то количество индикатора, которое дает заметное изменение окраски. Это количество должно быть небольшим, чтобы избежать расхода титранта. Наконец, надо учитывать личные желания аналитика в выборе окраски индикатора. Следует заметить, что реакция индикатора должна быть быстрой.

ТОЧКА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ И ТОЧКА ПЕРЕХОДА

Основные соображения можно суммировать в виде следующих условий:

$$pB_{trans} = pB_{eq. pt} \pm (Q - \text{интервал перехода})/2, \quad (75)$$

$$E_{trans} = E_{eq. pt} \pm (Q - \text{интервал перехода})/2 \quad (76)$$

при $(Q - \text{интервал перехода}) > 0$. Все члены уравнений (75) и (76) уже определены и выведены, за исключением pВ_{eq. pt} и E_{eq. pt}. Их можно найти, исходя из уравнений равновесия при $v = v_t$. Для окислительно-восстановительных реакций

$$E_{eq. pt} = \frac{n_1 E'_{01} + n_2 E'_{02}}{n_1 + n_2} \quad (77)$$

Для реакций присоединения ионов с образованием комплексов (С-тип) концентрация В в точке эквивалентности зависит от кон-

центрации продукта. В случае стехиометрического состава $B_m A_n$ имеем

$$[B_m A_n]_{\text{eq. pt}} = \frac{c_d v_d}{n(v_d + v_t)}$$

и в точке эквивалентности $n[B] = m[A]$. Подставляя в уравнение равновесия, получаем

$$pV_{\text{eq. pt}} = \frac{1}{m+n} \lg \frac{n^{n+1}}{m^n} K \frac{(v_d + v_t)}{c_d v_d} \quad (78)$$

Это выражение упрощается для симметричных реакций, когда $m=n=1$,

$$pV_{\text{eq. pt}} = \frac{1}{2} \lg \frac{K(v_t + v_d)}{c_d v_d}$$

Для реакций с образованием осадка (Р-тип) точка эквивалентности зависит от концентрации, и тогда выражение имеет вид

$$pV_{\text{eq. pt}} = \frac{1}{m+n} \lg \left(\frac{n}{m} \right)^n K \quad (79)$$

Это выражение упрощается в случае симметричной реакции

$$pV_{\text{eq. pt}} = \frac{1}{2} \lg K$$

Несмотря на то что уравнения (75) и (76) указывают на условия выбора индикатора, выгоднее выбирать такой индикатор, для которого $pV_{\text{trans}} = pV_{\text{eq. pt}}$ или когда эти значения возможно более близки. Нельзя титровать, если титруется сам индикатор. Обычно расходуемое на это количество титранта должно быть возможно меньше значения Δv мл. При титровании маловероятно, чтобы объем v титранта, добавленный перед внесением последней порции Δv титранта, был точно равен $v_t - 0,5\Delta v$. Однако, если так случится и значение разности (Q — интервал перехода) будет положительным, тогда индикатор полностью изменит окраску от добавления конечного Δv титранта. Если же до добавления конечного Δv объем v будет больше $v_t - 1,5\Delta v$, а разность (Q — интервал перехода) будет равна нулю или положительная, тогда произойдет заметное изменение окраски при внесении в раствор Δv титранта а объем будет тогда в пределах $\pm 0,5\Delta v$ от v_t и, значит, в пределах требуемой точности. Следовательно, если выполнено условия уравнения (75) и (76), любая степень изменения окраски от добавления титранта, не превышающего Δv , дает конечную точку которая вполне удовлетворительно совпадает с точкой эквивалентности.

КОЭФФИЦИЕНТ МОЛЯРНОЙ ЭКСТИНКЦИИ

Уже отмечалось, что индикатор, указывая конечную точку, расходует на себя титрант и что при меньшей концентрации индикатора меньше будет и расход титранта. Подходящий для работы индикатор должен давать четкую окраску, изменение которой легко обнаруживается. Согласно закону Бера, чем выше коэффициенты молярной экстинкции, тем меньше должна быть концентрация частиц, необходимая для получения интенсивной окраски. Поэтому при свободном выборе надо выбирать индикатор с наиболее высоким коэффициентом молярной экстинкции обеих его форм.

Ошибку или поправку, появляющуюся вследствие расхода титранта на индикатор, можно уменьшить путем предварительного титрования раствора индикатора до состояния конечной точки перед внесением его в анализируемый раствор. Этот метод годится только в том случае, если заранее известно, до какого изменения окраски титруемого раствора надо вести титрование, поэтому такой способ следует использовать с должной осторожностью и учитывая все факторы.

ВЫБОР ОКРАСКИ

Приняв конкретные решения по первым двум вопросам, можно приступить к выбору окраски, т. е. к определению длины волны, при которой наблюдается максимум поглощения λ_{max} . Этот выбор может зависеть от титруемого раствора, если он окрашен вследствие окрашенных реагентов, продуктов титрования или других веществ. В таком случае приходится ограничиться выбором флуоресцентных или хемилюминесцентных индикаторов. Если же раствор бесцветен, то аналитик может сделать выбор в зависимости от своего зрения и учитывая освещенность рабочего места. Многие аналитики предпочитают одноцветные индикаторы, индикаторы с переходом окраски от красной к зеленой, от красной к синей, от желтой к пурпурной и т. д. Нечувствительность некоторых людей к определенной окраске может ограничить выбор индикатора. Операторы, не различающие, например, красный и зеленый цвета, лучше увидят переход в синий цвет, чем в красный, а еще лучше превращение желтого в пурпурный цвет. Надо заметить, что как ни странно, многие страдают в некоторой степени цветовой слепотой и не замечают этого недостатка, даже сталкиваясь с трудностями в определении некоторых изменений окраски. Проведением очень небольшого числа опытов с индикаторами различных описанных цветовых изменений, особенно в сотрудничестве с коллегами, обладающими нормальным зрением, можно быстро установить недостаток в своем зрении. Количество флуоресцентных, хемилюми-

несцентных и турбидиметрических индикаторов все время расширяется, и их можно с успехом применить вместо цветных индикаторов.

ОШИБКИ ТИТРОВАНИЯ

Может оказаться, что выбрать индикатор, который отвечал бы всем требованиям, достаточно трудно. В таком случае приходится оценивать ошибку, возникающую от применения несовершенного индикатора. Даже при правильно выбранном индикаторе могут появиться некоторые ошибки. В классической литературе [11, 12] редко рассматриваются расчеты ошибок титрования, гораздо чаще приводятся эмпирические методы [21]. Кроме того, описания в литературе слишком сложны для практического использования [22]. При рассмотрении кривых титрования, точно построенных в соответствующей объемной шкале, можно легко оценить ошибки титрования. Если индикатор пригоден, т. е. отвечает всем требованиям, о которых говорилось в предыдущих разделах, то разница между конечной точкой и точкой эквивалентности не должна превышать $0,5\Delta v$, а ошибка должна быть меньше требуемой точности (при условии, что расход титранта на индикатор мал по сравнению с Δv). Если это условие не выполняется, надо оценить только расход титранта и внести необходимую поправку. При наличии необходимых сведений об индикаторе и о титровании можно рассчитать ошибки чисто арифметически. Ошибка титрования состоит из трех компонент:

а) химическая ошибка, возникающая вследствие разницы между конечной точкой и точкой эквивалентности;

б) визуальная дискриминационная ошибка, которая является мерой ограниченной способности точно помнить или сравнивать различные окраски;

в) индикаторная ошибка, обусловленная расходом титранта на индикатор.

Химическая ошибка

Химическая ошибка превышает желаемую точность и требует оценки в тех случаях, когда

$$|pB_{\text{end-pt}} - pB_{\text{eq. pt}}| > Q/2 \quad (80)$$

или когда это же выражение дано в виде потенциала. При объемных измерениях объем v_{error} можно определить из уравнения

$$v_{\text{end}} - v_t = v_{\text{error}}, \quad (81)$$

которое имеет корректирующий знак (отрицательный для преждевременной конечной точки и положительный для запоздавшей). Тогда относительная ошибка титрования будет

$$\text{Ошибка} = \frac{v_{\text{error}}}{v_t} \quad (82)$$

Для выражения ошибки в процентах ее надо умножить на 100. Относительную ошибку оценивают, исходя из известных количеств объема титранта v_d , концентрации титранта c_t , константы равновесия K и условий конечной точки v_{end} и $[B]_{\text{end}}$ или E_{end} . Для асимметрических реакций нужны также стехиометрические коэффициенты реакции. Точная оценка вполне возможна [23]; но для чисто иллюстративных целей и для простоты расчетов рассмотрим симметричные реакции ($m=n$ или $n_1=n_2$ и $a=b=c=d=1$). Эти реакции имеют подходящее значение Q , что позволяет пренебречь повышением концентраций за счет диссоциации продукта и т. д. и просто оценить концентрации. Для каждого типа реакций существуют четыре решения относительной ошибки в зависимости от того, что является титрантом, А или В, и какова конечная точка, преждевременная или запоздавшая. Достаточно показать один пример для нескольких реакций и обобщить полученные выражения в таблице.

Пример 1. Окислительно-восстановительная реакция; титрант Ox_1 ; потенциал в конечной точке меньше потенциала в точке эквивалентности ($E_{\text{end-pt}} < E_{\text{eq. pt}}$); преждевременное определение конечной точки; отрицательная ошибка:

$$E_{\text{end-pt}} = E'_{0_2} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]};$$

$$[\text{Ox}_2] = \frac{v_{\text{end}} c_t}{v_{\text{end}} + v_d}, \quad [\text{Red}_2] = \frac{(v_t - v_{\text{end}}) c_t}{v_{\text{end}} + v_d};$$

$$E_{\text{end-pt}} = E'_{0_2} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{v_{\text{end}}}{-v_{\text{error}}} = E'_{0_2} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{v_t + v_{\text{error}}}{-v_{\text{error}}};$$

$$\frac{v_t}{-v_{\text{error}}} - 1 = 10^{\left[\frac{(E_{\text{end-pt}} - E'_{0_2}) nF}{2,3RT} \right]};$$

$$\text{Ошибка} = - \frac{1}{1 + 10^{\left[\frac{(E_{\text{end-pt}} - E'_{0_2}) nF}{2,3RT} \right]}} \quad (83)$$

Пример 2. Реакция комплексообразования; титрант В; $pB_{\text{end-pt}} > pB_{\text{eq. pt}}$; следовательно, $[B]_{\text{end-pt}} < [B]_{\text{eq. pt}}$; преждевремен-

ное определение конечной точки; отрицательная ошибка:

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{[BA]}{[B][A]}, \\
 [B]_{\text{end-pt}} &= \frac{[BA]_{\text{end-pt}}}{K[A]_{\text{end-pt}}}, \\
 [BA]_{\text{end-pt}} &= \frac{(c_t v_{\text{end}}/c_d) c_d}{v_{\text{end}} + v_d}, \quad [A]_{\text{end-pt}} = \frac{-(c_t v_{\text{error}}/c_d) c_d}{v_{\text{end}} + v_d}, \\
 [B]_{\text{end-pt}} &= \frac{c_t v_{\text{end}}}{K(-c_t v_{\text{error}})} = \frac{v_{\text{end}}}{-K v_{\text{error}}}; \\
 v_{\text{error}} &= -\frac{v_{\text{end}}}{K[B]_{\text{end-pt}}}; \\
 \text{Ошибка} &= \frac{v_{\text{error}}}{v_t} = -\frac{v_{\text{end}}}{K[B]_{\text{end-pt}} v_t} = -\frac{v_{\text{end}}}{K[B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + v_{\text{error}})} = \\
 &= -\frac{v_{\text{end}}}{K[B]_{\text{end-pt}} [v_{\text{end}} - (v_{\text{end}}/K[B]_{\text{end-pt}})]} = \\
 &= -\frac{v_{\text{end}}}{K[B]_{\text{end-pt}} v_{\text{end}} - v_{\text{end}}} = \frac{1}{1 - K[B]_{\text{end-pt}}} \quad (84)
 \end{aligned}$$

ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ
ТИТРОВАНИЯ ПРИ

Титрант	В или Ок ₁	
Условие	$E_{\text{end-pt}} > E_{\text{eq.pt}}$ $pB_{\text{end-pt}} < pB_{\text{eq.pt}}$ $[B]_{\text{end-pt}} > [B]_{\text{eq.pt}}$	$E_{\text{end-pt}} < E_{\text{eq.pt}}$ $pB_{\text{end-pt}} > pB_{\text{eq.pt}}$ $[B]_{\text{end-pt}} < [B]_{\text{eq.pt}}$
Конечная точка	Запоздавшая	Преждевременная
Ошибка	Положительная	Отрицательная
Окислительно-восстановительная реакция	$10^{\left[\frac{(E_{\text{end-pt}} - E'_{01}) nF}{2,3RT} \right]}$	$\frac{1}{1 + 10^{\left[\frac{(E_{\text{end-pt}} - E'_{02}) nF}{2,3RT} \right]}}$
Реакция комплексообразования	$\frac{[B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + v_d)}{c_t v_{\text{end}} - [B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + v_d)}$	$\frac{1}{1 - K[B]_{\text{end-pt}}}$
Реакция осаждения	$\frac{[B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + v_d)}{c_t v_{\text{end}} - [B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + v_d)}$	$-\frac{v_{\text{end}} + v_d}{Kc_t [B]_{\text{end-pt}} v_{\text{end}} + v_{\text{end}} + v_d}$

Пример 3. Реакция осаждения; титрант А; $pB_{\text{end-pt}} > pB_{\text{eq.pt}}$; следовательно, $[B]_{\text{end-pt}} < [B]_{\text{eq.pt}}$; преждевременное определение конечной точки; отрицательная ошибка:

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{1}{[B][A]}, \\
 [B]_{\text{end-pt}} &= \frac{1}{K[A]_{\text{end-pt}}}, \\
 [A]_{\text{end-pt}} &= \frac{(-c_t v_{\text{error}}/c_d) c_d}{v_{\text{end}} + v_d}, \\
 [B]_{\text{end-pt}} &= -\frac{v_{\text{end}} + v_d}{Kc_t v_{\text{error}}}, \\
 v_{\text{error}} &= -\frac{v_{\text{end}} + v_d}{Kc_t [B]_{\text{end-pt}}}, \\
 \frac{v_{\text{error}}}{v_t} &= -\frac{v_{\text{end}} + v_d}{Kc_t [B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} - v_{\text{error}})} = \\
 &= -\frac{v_{\text{end}} + v_d}{Kc_t [B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + [(v_{\text{end}} + v_d)/(Kc_t [B]_{\text{end-pt}})])}, \\
 \text{Ошибка} &= -\frac{v_{\text{end}} + v_d}{Kc_t [B]_{\text{end-pt}} v_{\text{end}} + v_{\text{end}} + v_d} \quad (85)
 \end{aligned}$$

Таблица 11.3

ОШИБКИ СИММЕТРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ
ЗНАЧЕНИЯХ $Q \leq 2$

А или Red ₂	
$E_{\text{end-pt}} > E_{\text{eq.pt}}$ $pB_{\text{end-pt}} < pB_{\text{eq.pt}}$ $[B]_{\text{end-pt}} > [B]_{\text{eq.pt}}$	$E_{\text{end-pt}} < E_{\text{eq.pt}}$ $pB_{\text{end-pt}} > pB_{\text{eq.pt}}$ $[B]_{\text{end-pt}} < [B]_{\text{eq.pt}}$
Преждевременная	Запоздавшая
Отрицательная	Положительная
$-\frac{1}{1 + 10^{\left[\frac{(E'_{01} - E_{\text{end-pt}}) nF}{2,3RT} \right]}}$	$10^{\left[\frac{(E'_{02} - E_{\text{end-pt}}) nF}{2,3RT} \right]}$
$-\frac{[B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + v_d)}{c_t v_{\text{end}} + [B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + v_d)}$	$\frac{1}{K[B]_{\text{end-pt}}}$
$-\frac{[B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + v_d)}{c_t v_{\text{end}} + [B]_{\text{end-pt}} (v_{\text{end}} + v_d)}$	$\frac{v_{\text{end}} + v_d}{Kc_t [B]_{\text{end-pt}} v_{\text{end}} + v_{\text{end}} + v_d}$

Полный набор выражений для *относительной ошибки* приведен в табл. II.3. Следует подчеркнуть, что эти выражения действительны только в том случае, когда Q титрования превышает 2 pB единицы, или $120/n$ мВ, хотя они справедливы в некотором приближении также для значений Q , меньших 1 pB единицы, или $60/n$ мВ. Для еще меньших значений Q необходима более точная обработка уравнений [23]. Остается рассмотреть $[B]_{\text{end-pt}}$. Эта величина зависит от четкости изменения окраски, при которой заканчивается титрование. Например, если интервал титрования индикатора составляет 2 pB единицы и конечная точка устанавливается при первом заметном изменении окраски при титровании титрантом В, тогда $[B]_{\text{end-pt}} = [B]_{\text{trans}}/10$. В табл. II.4 приведены некоторые случаи использования индикаторов с присоединением ионов.

Таблица II.4

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ВЕЛИЧИНЫ $[B]_{\text{end-pt}}$ ИЛИ $pB_{\text{end-pt}}$

$pB_{\text{end-pt}}$	Изменение окраски в конечной точке при использовании в качестве титранта	
	В	А
$pB_{\text{trans}} + \text{интервал перехода}/2$	полное	впервые наблюдаемое
pB_{trans}	одинаковая окраска	растворов
$pB_{\text{trans}} - \text{интервал перехода}/2$	впервые наблюдаемое	полное

Дискриминационная ошибка

Дискриминационная ошибка возникает из-за невозможности запомнить точный оттенок и интенсивность окраски. Такая ситуация создает неопределенность в установлении конечной точки титрования. Дискриминационная ошибка варьируется для различных окрасок и зависит от индивидуального восприятия глаза человека. Иногда она превышает 0,2 pB единицы, или $12/n$ мВ. Для индикаторов с присоединением ионов дискриминационную ошибку можно обозначить через D pB единиц, тогда положение конечной точки становится $pB_{\text{end-pt}} \pm D$ или

$$[B]_{\text{end-pt}} = 10^{pB_{\text{end-pt}} \pm D} = [B]_{\text{end}} \cdot 10^{\pm D}$$

Для окислительно-восстановительных реакций дискриминационная ошибка определяется как D В, а потенциал конечной точки тогда равен $E_{\text{end-pt}} \pm D$. Введение этих значений в выражения табл. II.3 создает неопределенность, возрастающую за счет дискриминаци-

онной ошибки. Значение D можно определить из нескольких простых опытов с растворами индикатора и буфера или их аликвотных частей.

Индикаторная ошибка

Ошибка, связанная с индикатором, возникает в результате расхода титранта на титрование индикатора. Если $c_i \cdot v_i \gg c_{\text{ind}} \cdot v_{\text{ind}}$, где c_{ind} — концентрация раствора индикатора, а v_{ind} — используемый объем этого раствора, то ошибка будет незначительна. Однако такие условия бывают не часто. Обычно работают с 1%-ным раствором индикатора, что при молекулярной массе порядка 200 соответствует $c_{\text{ind}} = 0,05$ моль/л, и часто две «капли» составляют $v_{\text{ind}} = 0,1$ мл. При таком положении для полного изменения окраски расходуется 0,05 мл титранта и ошибка увеличивается на 0,2% при титровании 25 мл титранта. Ошибку можно уменьшить до 0,02%, если прекратить титрование при первом замеченном изменении окраски и если индикатор находится в оттитрованном виде, но ошибка возрастает с понижением концентрации титранта. Желательно рассматривать количество индикатора относительно Δv и устанавливать нужные условия, как, например, $c_{\text{ind}} \cdot v_{\text{ind}} < c_i \Delta v$. Тогда при работе с индикатором с исправленной точкой перехода конечная добавка Δv титранта точно приведет к изменению окраски. Нужное количество индикатора зависит от объема титруемого раствора в конечной точке ($v_d + v_{\text{end}}$), если концентрация индикатора в этом растворе составляет $c_{\text{ind}} \cdot v_{\text{ind}} / (v_d + v_{\text{end}})$, а также зависит от коэффициента молярной экстинкции обеих форм индикатора. Если ϵ_{ind} — коэффициент молярной экстинкции формы с меньшей интенсивностью окраски, b — толщина слоя раствора в сосуде для титрования, выраженная в см, и A_λ — поглощение индикатора при длине волны λ , при которой окраска хорошо различима, тогда, согласно закону Бера, условия определяются следующим выражением:

$$A_\lambda = \epsilon_{\text{ind}} b c_{\text{ind}} v_{\text{ind}} / (v_d + v_{\text{end}}),$$

а минимальный коэффициент молярной экстинкции дается формулой

$$\epsilon_{\text{ind}} \geq \frac{A_\lambda (v_d + v_{\text{end}})}{b c_i \Delta v} \quad (86)$$

В данном случае можно пренебречь ошибкой, связанной с индикатором. Значение A_λ зависит от λ , от формы спектра поглощения и от визуальной чувствительности аналитика; A_λ индикатора легко определить спектрофотометрически.

Если не располагают подходящим индикатором с соответствующей молярной экстинкцией, получают ошибку, связанную с инди-

каторм, знак и величина которой зависит от используемой формы индикатора и от степени изменения цвета в конечной точке.

При использовании индикатора в той же форме, что и титруемое соединение, индикатор оттитровывается титрантом. Если титруется фракция f индикатора (причем $f=0,1$ для первого заметного изменения окраски, $f=0,5$ при одинаковых степенях окраски двумя цветами и $f=0,9$ при полном изменении окраски), то объем v израсходованного титранта равен

$$v = \frac{v_{\text{ind}} c_{\text{ind}}}{c_t} f \quad (87)$$

Объем в точке эквивалентности равен

$$v_t = v_{\text{end}} + v_{\text{error}} - v \quad (88)$$

Поэтому относительная ошибка, обусловленная расходом титранта на индикатор, составит

$$\frac{v}{v_t} = \frac{v_{\text{ind}} c_{\text{ind}} f}{c_t (v_{\text{end}} + v_{\text{error}} - v)} = \frac{v_{\text{ind}} c_{\text{ind}} f}{c_t (v_{\text{end}} + v_{\text{error}}) - v_{\text{ind}} c_{\text{ind}} f} \quad (89)$$

При незначительно малом значении v_{error} , т. е. в том случае, когда индикатор с подходящим интервалом перехода выбран согласно уравнению (75), уравнение (89) дает общую ошибку титрования. Когда же v_{error} значителен [как при выводе уравнений (83—85)] и v имеет тоже большое значение, для определения v_t при выведении уравнений табл. II.3 можно использовать подстановку в уравнение (88) значения v из уравнения (87). Относительная ошибка тогда составляет $(v + v_{\text{error}})/v_t$.

Индикатор, находясь в одинаковой форме с титрантом, реагирует, естественно, с эквивалентным количеством титруемого соединения, и образующаяся ошибка будет отрицательной. Следовательно, при титровании фракция f индикатора переходит в свою первоначальную форму, и ошибка соответствует фракции $1-f$ индикатора, а значение v отрицательно:

$$v = - \frac{v_{\text{ind}} c_{\text{ind}} (1-f)}{c_t} \quad (90)$$

Уравнение (88) не изменяется, а уравнение (89) приобретает вид

$$\frac{v}{v_t} = - \frac{v_{\text{ind}} c_{\text{ind}} (1-f)}{c_t (v_{\text{end}} + v_{\text{error}}) - v_{\text{ind}} c_{\text{ind}} (1-f)} \quad (91)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть все уравнения табл. II.3.

Если индикатор перетитрован до некоторого состояния, то из сказанного выше видно, что к определению этого состояния надо подойти очень внимательно и точно воспроизвести его во время титрования. Это нелегкое дело, если не проведено титрование до окраски, совпадающей со стандартом, и безрезультатно, если не выполнены условия уравнений (75) и (86). Например, превраще-

ние индикатора из формы титруемого вещества в форму титранта упрощает переход ошибки одного типа в другой, но не исключает ошибку, на которую часто неправильно указывают, когда проведение предварительная обработка.

При оценке ошибок, связанных с индикатором, сильно мешает то, что концентрация растворов индикатора выражается обычно в процентах, а объем измеряется несколькими каплями. Когда работают с индикаторами известной структуры и чистоты, надо концентрации и объемы выражать в научных терминах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИКАТОРОВ

Для сознательного и научного применения индикаторов необходимо знать некоторые их характеристики. Сюда относятся: константа индикатора, точка перехода, область перехода, интервал перехода, коэффициент молярной экстинкции и длина волны максимума поглощения обеих форм, молекулярная масса и стехиометрия. Установление этих данных возможно только в том случае, если индикатор является химически индивидуальным соединением известного состава и высокой чистоты. Вопрос об определении свойств не может решаться до тех пор, пока не будут полностью установлены индивидуальность и чистота индикатора. В продаже имеется значительное количество автентичных индикаторов высокой чистоты, что подтверждается публикуемыми спецификациями и статьями. В литературе приводятся простые, удобные для лабораторных условий методы очистки индикаторов. Однако большинство соединений, изготавливаемых промышленностью и в лабораториях, представляет собой смеси или содержит примеси; всем известно, что торговые красители часто бывают смесью и содержат примеси, поскольку их изготавливают для других целей, а не для применения в качестве индикаторов. Печальным примером может быть ксиленоловый оранжевый, который содержит менее 20% ксиленолового оранжевого и большие количества семиксиленолового оранжевого и иминодиуксусной кислоты. Невозможность приобрести чистое вещество или проконтролировать его перед употреблением привела к излишней трате сил и к появлению в литературе неправильных значений констант устойчивости. Нередко случается, что вещество, которое, по-видимому, могло бы быть индикатором, оказывается смесью, в которой соединение со свойствами индикатора составляет меньшую его часть. Многие индикаторы имеют большую и сложную молекулу, синтез которой прямым специфическим путем или невозможен, или экономически невыгоден. Количественное исследование тоже зависит, например, от того, является ли соединение свободной кислотой или солью, и содержит ли соединение в твердом состоянии кристаллизационную воду или другие аддукты.

Подобные предостерегающие замечания можно было бы продолжить, но и так уже ясно, что до тех пор, пока материалы не будут иметь квалификацию реагентов, что должно быть подтверждено спецификацией и проверкой, или не будут соответствующим образом синтезированы и свободны от примесей исходных материалов и полупродуктов, каждый индикатор перед его употреблением необходимо идентифицировать и проверить его чистоту. Особенно в тех случаях, когда надо определить физико-химические свойства нового индикатора, следует выделить индивидуальное соединение, очистить его и установить подлинность соединения.

Несколько простых опытов покажут, как нужно поступать. Для отделения основного вещества от примесей используют колоночную, бумажную, тонкослойную, газожидкостную или ионообменную хроматографию или электрофорез. Желательно было бы повторить такой процесс с обеими формами индикатора, чтобы открыть присутствие продуктов разложения или побочных продуктов. Спектры поглощения цветных индикаторов или эмиссионные спектры флуоресцентных индикаторов получают для имеющегося индикатора и для обеих его форм. Это позволяет установить соотношение коэффициентов молярной экстинкции и определить устойчивость обеих форм по изменению поглощения во времени. Теми же методами исследуют влияние таких условий, как концентрация водородных ионов, ионная сила, присутствие конкурирующих лигандов и пр.

Проводя предварительные исследования и в случае необходимости выделение, очистку и идентификацию индикаторного соединения, определяют основные параметры индикатора в условиях его применения. Это может оказаться трудным из-за нестойкости, побочных и индуцированных реакций, особенно в случае окислительно-восстановительных индикаторов, но для индикаторов с присоединением ионов исследование обычно проходит хорошо. Для исследования индикаторов существует очень много методов, и подробное рассмотрение их для разных типов индикаторов, катионных и анионных, потребовало бы слишком много места. Об окислительно-восстановительных индикаторах речь пойдет в главе VIIIБ, а в главе III описан простой визуальный метод с применением серии буферных растворов для исследования кислотно-основных индикаторов. Три простых спектрофотометрических опыта достаточны для исследования многих индикаторов, присоединяющих ионы; они схематически показаны на рисунках. Использован случай образования катионным индикатором соединения BInd, где В — ион металла или ион водорода.

Спектры с изобестической точкой

В результате этого опыта можно определить длины волн максимумов поглощения и коэффициенты молярной экстинкции обеих форм индикатора, константу индикатора и точку перехода инди-

тора. Для получения всех данных требуются спектры не менее трех растворов, содержащих 1) только свободный индикатор, 2) только комплекс индикатора и 3) смесь обоих. Растворителем во всех случаях является среда, в которой проводится титрование, а общая концентрация всех форм индикатора одинакова в каждом растворе после разбавления до нужного объема

$$c_{\text{ind}} = [\text{Ind}] + [\text{BInd}] \quad (92)$$

На рис. II.9 показаны спектры индикатора, комплекс которого BInd поглощает намного сильнее и в области более коротких волн, чем свободный индикатор Ind.

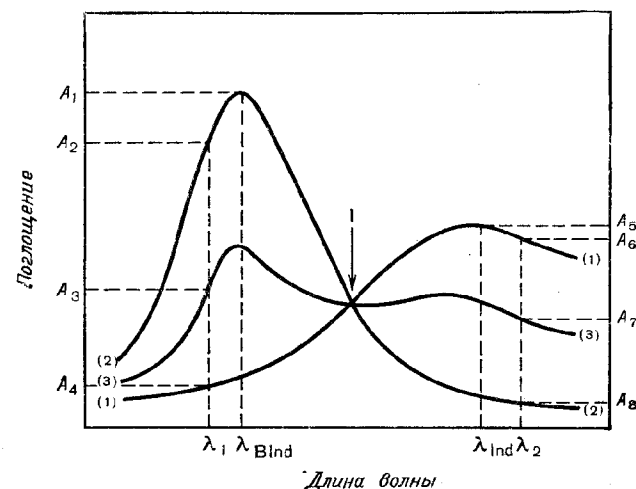


Рис. II.9. Кривые с изобестической точкой.

В каждую из четырех мерных колб емкостью 100 мл вносят такие количества кислот, буферов, солей и прочих реагентов, чтобы после разбавления до метки получился раствор такой же концентрации, как раствор, который подлежит титрованию. Затем готовят разбавленный стандартный раствор чистого индикатора и разбавленный стандартный раствор вещества В; лучше приготовить их в эквимольной концентрации, так как эти же растворы можно использовать для снятия кривых в рабочих условиях. В три колбы приливают точно равные объемы индикатора, выбранные с таким расчетом, чтобы максимум поглощения был около 1,0 (A_1 на рис. II.9); для этого надо провести предварительный опыт. В четвертой колбе готовят раствор для холостого опыта. Раствор 1 до-

ливают до метки. Раствор 2 титруют стандартным раствором В до прекращения изменения окраски, после чего добавляют такое же количество раствора В, какое пошло на титрование, и доливают до метки. Раствор 3 титруют раствором В до изменения окраски на одну треть или две трети и доливают до метки: исходя из взятого объема и концентрации раствора В, вычисляют общую концентрацию В в конечном растворе

$$c_B = [B] + [BInd] \quad (93)$$

Спектры растворов 1, 2 и 3 снимают относительно холостого раствора 4 на одной и той же диаграмме. Получают истинную изобестическую точку (точку одинакового поглощения) I. Если получится треугольник, а не точка, то это означает, что не точно были отмерены аликвотные части индикатора или же одна из форм индикатора неустойчива.

Длина волны максимума поглощения в спектре (1) равна λ_{Ind} , а в спектре (2) — λ_{BInd} . При толщине слоя в кювете b см коэффициент молярной экстинкции при λ_{max} составляет

$$\epsilon_{Ind} = \frac{A_5}{bc_{Ind}}, \quad (94)$$

а для комплекса индикатора состава 1:1

$$\epsilon_{BInd} = \frac{A_1}{bc_{Ind}} \quad (95)$$

коэффициент молярной экстинкции комплекса B_mInd_n равен

$$\epsilon_{B_mInd_n} = \frac{nA_1}{bc_{Ind}} \quad (96)$$

Для соединения BInd, которое может поглощать излучение как в области более длинных, так и в области более коротких длин волн по сравнению с длиной волны поглощения индикатора, можно получить соответственно два типа спектров. На рис. II.9 представлен один из них. Другой тип можно получить путем алгебраических преобразований с учетом спектров частиц, участвующих в реакции. Для длины волны короче, чем длина волны изобестической точки, например λ_{BInd} или λ_1 , из закона аддитивности поглощения следует, что

$$A_3 = \epsilon_{BInd} b [BInd] + \epsilon_{Ind} b [Ind], \quad (97)$$

где коэффициенты молярной экстинкции относятся к волне λ_1 . Подставив соответствующие значения коэффициентов молярной экстинкции из уравнений (94) и (95), получают для новой длины волны следующее выражение:

$$A_3 = \frac{A_2 [BInd]}{c_{Ind}} + \frac{A_4 [Ind]}{c_{Ind}} \quad (98)$$

Константа индикатора K_{Ind} дается уравнением

$$K_{Ind} = \frac{[BInd]}{[B][Ind]} \quad (99)$$

Для четырех неизвестных: K , $[BInd]$, $[Ind]$ и $[B]$ существуют четыре уравнения: (92), (93), (98) и (99). Исходя из уравнений (92) и (98), получают

$$A_3 = \frac{A_2 [BInd]}{c_{Ind}} + \frac{A_4 (c_{Ind} - [BInd])}{c_{Ind}},$$

$$[BInd] = \frac{A_3 - A_4}{A_2 - A_4} c_{Ind} \quad (100)$$

Из уравнений (92), (93) и (99) находят

$$K_{Ind} = \frac{[BInd]}{(c_B - [BInd])(c_{Ind} - [BInd])}$$

Подставляя вместо $[BInd]$ соответствующее выражение и проводя упрощение, получают

$$K_{Ind} = \frac{(A_3 - A_4)(A_2 - A_4)}{(A_2 - A_3)[c_B(A_2 - A_4) - c_{Ind}(A_3 - A_4)]} \quad (101)$$

Для длины волны, большей, чем длина волны изобестической точки, например для λ_{Ind} или λ_2 , подобным образом выводят:

$$K_{Ind} = \frac{(A_6 - A_7)(A_6 - A_8)}{(A_7 - A_8)[c_B(A_6 - A_8) - c_{Ind}(A_6 - A_7)]} \quad (102)$$

Если возможно прямое определение $[B]$ в растворе 3, например потенциометрическим методом (когда В представляет собой H^+ или Ag^+) с использованием стеклянного или серебряного электрода, то для определения K_{Ind} или точки перехода нет необходимости знать c_{Ind} или c_B , хотя для определения коэффициента молярной экстинкции надо знать c_{Ind} . В этом случае при λ_1 уравнение (97) переходит в

$$A_3 = \frac{A_2 [BInd]}{[BInd] + [Ind]} + \frac{A_4 [Ind]}{[BInd] + [Ind]}, \quad (103)$$

откуда можно вывести соотношение

$$\frac{[BInd]}{[Ind]} = \frac{A_3 - A_4}{A_2 - A_3} \quad (104)$$

Подстановка этого соотношения в уравнение (99) одновременно с измерением значения $[B]$ дает

$$K_{Ind} = \frac{A_3 - A_4}{A_2 - A_3} \frac{1}{[B]}$$

В то же время для λ_2 получают соответственно

$$K_{Ind} = \frac{A_6 - A_7}{A_7 - A_8} \frac{1}{[B]} \quad (106)$$

В случае стехиометрического соотношения, отличного от соотношения (1:1), используют уравнение (96), а уравнения (92) и (93) видоизменяют в согласии со стехиометрией и получают соответствующие окончательные уравнения.

В экспериментальном отношении желательно исследовать не только один промежуточный раствор $З$, а два или три таких раствора и снять спектры на одной диаграмме, чтобы получить изобестическую точку. Хотя по спектрам, снятым на двухлучевом записывающем спектрографе, получены хорошие результаты, желательно было бы использовать несколько определенных длин волн по обеим сторонам изобестической точки и замерить поглощение на ручном однолучевом прецизионном спектрофотометре, а затем статистически оценить полученные результаты. Тогда точку перегиба определяют по уравнениям (33) и (44).

Метод Джоба

Предыдущий опыт не дает непосредственно состава комплекса индикатора. Метод соответственных растворов дает превосходные значения K_{Ind} . Состав комплекса можно определять по тангенсу угла наклона логарифмической кривой. Метод молярных соотношений и метод непрерывных изменений (метод Джоба) позволяют определить состав комплекса, и если константа образования не очень высокая, то этот метод можно использовать для определения значения K_{Ind} , полученного на основе изобестической кривой. В особенности они полезны, если одна из форм индикатора бесцветна. Этот случай будет применен для стехиометрического соотношения 1:2 в качестве иллюстрации метода Джоба (если образуется один комплекс).

Готовят эквимоларные растворы чистого индикатора и вещества В в таких концентрациях, чтобы поглощение стехиометрической смеси после разбавления составляло 0,8—1,0 при выбранной длине волны. Готовят серию из $\alpha+2$ мерных колб, содержащих достаточные количества соответствующих реагентов, для того чтобы после разбавления до метки получить растворы того же состава, что и раствор, подлежащий титрованию. Число α не должно быть меньше 10. Затем в мерные колбы вносят растворы индикатора и вещества В в минимальном объеме v мл, который можно было бы точно замерить (эта операция определяет точность экстраполяции на концах кривой).

Объем В	0	$1v$	$\dots$	$(\alpha-1)v$	αv	мл
Объем индикатора	αv	$(\alpha-1)v$	$\dots$	v	0	мл

Последняя колба предназначена для холостого опыта и содержит только среду, в которой проводится титрование. Доливают все

растворы до метки и снимают спектры каждого раствора относительно холостого раствора при длине волны, в которой поглощает только комплекс. Спектр поглощения показан на рис. II.10.

Экстраполяция прямых участков кривых дает две линии, которые пересекаются в точке, определяемой поглощением A_2 и составом $x\%$ В, $(100-x)\%$ индикатора. Тогда состав комплекса $B_m\text{Ind}_n$ дается соотношением

$$\frac{n}{m} = \frac{100-x}{x} \quad (107)$$

Для определения значения K_{Ind} (при условии, что разности (A_1-A_2) довольно велики, чтобы их можно было точно замерить)

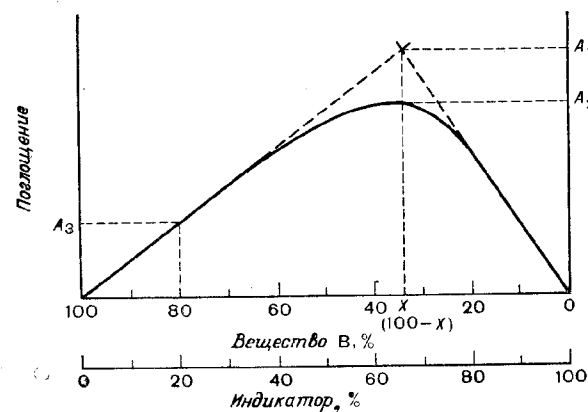


Рис. II.10. Кривая Джоба для соотношения $[B] : [\text{Ind}] = 1 : 2$.

используется какой-нибудь из вариантов метода Джоба. Для этого необходимо знать коэффициент молярной экстинкции комплекса при данной длине волны и толщину слоя раствора b кюветы. Если линейные участки кривой адекватны, то коэффициент молярной экстинкции можно получить с достаточной точностью из кривой, например по точке, определяемой поглощением A_3 и $x=80\%$ (при условии, что $A_3 \geq A_1 - A_2$). В этой точке при избытке В фактически весь индикатор связан в комплекс. Если она соответствует v мл раствора исходного индикатора с концентрацией c (раствор разбавлен до объема V мл), то тогда

$$[B_m\text{Ind}_n] = \frac{vc}{nV} \quad (108)$$

и, следовательно, при избранной длине волны

$$\epsilon_{B_m\text{Ind}_n} = \frac{A_3 n V}{b v c} \quad (109)$$

В точке максимального поглощения A_2 общее количество вещества B $c_B = m[B_m \text{Ind}_n] + [B]$ можно вычислить, исходя из объема и концентрации B , взятых для приготовления раствора соответствующего состава $[x\% \text{ B и } (100-x)\% \text{ индикатора}]$, при помощи уравнения, подобного уравнению (108). В этой точке

$$[B_m \text{Ind}_n] = \frac{A_2}{\varepsilon_{B_m \text{Ind}_n} b}, \quad (110)$$

$$[B] = c_B - m[B_m \text{Ind}_n], \quad (111)$$

$$[\text{Ind}] = \frac{n}{m}[B] = \frac{n}{m}c_B - n[B_m \text{Ind}_n] \quad (112)$$

Подставив значения, полученные из уравнений (110—112), в выражение (113) для константы равновесия,

$$K_{\text{ind}} = \frac{[B_m \text{Ind}_n]}{[B]^m [\text{Ind}]^n} \quad (113)$$

и освободившись от члена $[B_m \text{Ind}_n]$ посредством уравнения (110) и проведя соответствующее упрощение, получаем

$$K_{\text{ind}} = \frac{m^n}{n^n} \frac{(\varepsilon_{B_m \text{Ind}_n} \cdot b)^{(m+n-1)} A_2}{(c_B \cdot \varepsilon_{B_m \text{Ind}_n} \cdot b - mA_2)^{(m+n)}} \quad (114)$$

Если экстраполяция проведена достаточно хорошо для того, чтобы были получены точные значения A_1 , то для выражения K_{ind} справедливо другое уравнение, по которому нет надобности вычислять c_B :

$$K_{\text{ind}} = \frac{(\varepsilon_{B_m \text{Ind}_n} \cdot b)^{(m+n-1)} A_2}{m^n n^n (A_1 - A_2)^{(m+n)}} \quad (115)$$

Интервал перехода

Интервал перехода носит субъективный характер, и его лучше всего обнаружить путем непосредственного наблюдения со стороны аналитика. Гораздо проще определять его путем проведения потенциометрического титрования в присутствии индикатора и перейти через конечную точку с помощью разбавленного титранта. Отмечается потенциал E_1 , при котором происходит первое заметное изменение окраски, и потенциал E_2 , при котором изменение окраски прошло полностью, а обратным титрованием проверяют, соответствует ли первое заметное изменение окраски потенциалу E_2 и полное изменение потенциалу E_1 . Если в эксперименте уменьшение потенциала составляет S мВ на 1 рВ единицу (теоретически $2,3 RT/nF$), тогда

$$\text{интервал перехода} = \frac{|E_1 - E_2|}{S} \quad (116)$$

Для кислотно-основных индикаторов при определении интервала перехода с точностью до 0,1 рН лучше применять серию буферных растворов, как это описано в гл. III.

Если почему-либо нельзя провести потенциометрическое титрование или неизвестна серия буферных растворов с определенным значением рВ, то нужно подобрать какой-нибудь другой метод. Таких методов существует много, но достаточно привести только один пример. Практически наиболее удобным для определения является титрование, и его можно провести, если использовать известное количество индикатора (больше, чем обычно, что-

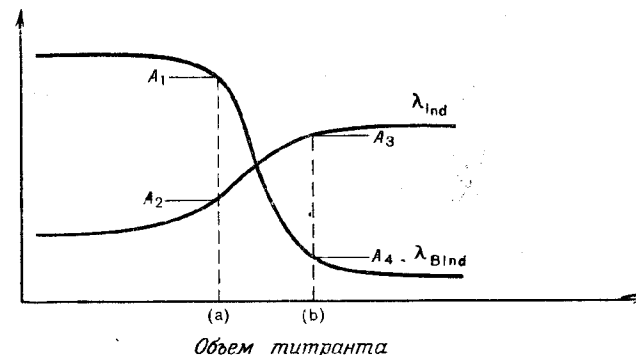


Рис. II.11. Спектрофотометрическое титрование с измерением при двух длинах волн.

бы можно было легче определить нужные точки) и если известен общий объем титруемого раствора (для того, чтобы вычислить общую концентрацию индикатора). Определение проводят визуально, сравнивая со спектрофотометрическими кривыми титрования, показанными на рис. II.11, которые получены в результате титрования иона металла B раствором ЭДТА, используя индикатор того же вида, что и на рис. II.9. Обе кривые соответствуют определениям максимума поглощения индикатора при длине волны λ_{Ind} и максимума поглощения комплекса металла с индикатором при длине волны $\lambda_{B \text{Ind}}$ (как показано на рис. II.9). После добавления объема (a) титранта первое заметное изменение окраски наблюдается визуально, и после добавления объема (b) происходит на глаз полное изменение окраски. Конечно, титрование можно проводить спектрофотометрически и получить весь спектр, тогда как при визуальном наблюдении устанавливаются точки изменения окраски, но нужно измерить поглощение только при двух длинах волн растворов в точках (a) и (b). Для расширения понятия точки «полного» изменения окраски можно было бы провести титрование в обратном направлении. Используя спектр с изобестической точ-

кой (рис. II.9), всегда можно определить значения коэффициента молярной экстинкции ϵ_{BInd} (при длине волны λ_{BInd}) и ϵ_{Ind} (при λ_{Ind}). Нужно знать еще значения ϵ'_{BInd} (при длине волны λ_{Ind}) и ϵ'_{Ind} (при λ_{BInd}), которые получают по данным спектра с изобестической точкой. Общую концентрацию частиц индикатора в точках (a) и (b) рассчитывают, зная объем и исходные количества индикатора.

В точке (a) для толщины слоя b см

$$c_{\text{Ind(a)}} = [\text{BInd}]_{(\text{a})} + [\text{Ind}]_{(\text{a})}, \quad (117)$$

$$A_1 = \epsilon_{\text{BInd}} b [\text{BInd}]_{(\text{a})} + \epsilon'_{\text{Ind}} b [\text{Ind}]_{(\text{a})} \quad (118)$$

Исключая $[\text{Ind}]$, получают $[\text{BInd}]_{(\text{a})} = \frac{A_1/b - \epsilon'_{\text{Ind}} c_{\text{Ind(a)}}}{\epsilon_{\text{BInd}} - \epsilon'_{\text{Ind}}}, \quad (119)$

$$A_2 = \epsilon'_{\text{BInd}} b [\text{BInd}]_{(\text{a})} + \epsilon_{\text{Ind}} b [\text{Ind}]_{(\text{a})} \quad (120)$$

Исключая $[\text{BInd}]$, получают $[\text{Ind}]_{(\text{a})} = \frac{A_2/b - \epsilon'_{\text{BInd}} c_{\text{Ind(a)}}}{\epsilon_{\text{Ind}} - \epsilon'_{\text{BInd}}}, \quad (121)$

откуда $\frac{[\text{BInd}]_{(\text{a})}}{[\text{Ind}]_{(\text{a})}} = \frac{A_1/b - \epsilon'_{\text{Ind}} c_{\text{Ind(a)}}}{\epsilon_{\text{BInd}} - \epsilon'_{\text{Ind}}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{Ind}} - \epsilon'_{\text{BInd}}}{A_2/b - \epsilon'_{\text{BInd}} c_{\text{Ind(a)}}}, \quad (122)$

$$[\text{B}]_{(\text{a})} = \frac{[\text{BInd}]_{(\text{a})}}{[\text{Ind}]_{(\text{a})} K_{\text{Ind}}} \quad (123)$$

Подобным же образом в точке (b)

$$c_{\text{Ind(b)}} = [\text{BInd}]_{(\text{b})} + [\text{Ind}]_{(\text{b})}, \quad (124)$$

$$A_3 = \epsilon_{\text{Ind}} b [\text{Ind}]_{(\text{b})} + \epsilon'_{\text{BInd}} b [\text{BInd}]_{(\text{b})}, \quad (125)$$

$$A_4 = \epsilon_{\text{BInd}} b [\text{BInd}]_{(\text{b})} + \epsilon'_{\text{Ind}} b [\text{Ind}]_{(\text{b})}, \quad (126)$$

откуда $\frac{[\text{BInd}]_{(\text{b})}}{[\text{Ind}]_{(\text{b})}} = \frac{A_4/b - \epsilon'_{\text{Ind}} c_{\text{Ind(b)}}}{\epsilon_{\text{BInd}} - \epsilon'_{\text{Ind}}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{Ind}} - \epsilon'_{\text{BInd}}}{A_3/b - \epsilon'_{\text{BInd}} c_{\text{Ind(b)}}} \quad (127)$

и

$$[\text{B}]_{(\text{b})} = \frac{[\text{BInd}]_{(\text{b})}}{[\text{Ind}]_{(\text{b})} K_{\text{Ind}}} \quad (128)$$

Фактически область перехода дается уравнениями (123) и (128) в пределах от $pV_{(\text{a})}$ до $pV_{(\text{b})}$. Ее можно сопоставить с областью перехода, описанной при условии соотношения двух окрасок 1:10 и 10:1 уравнениями (35) и (45) и при определении точки перехода по спектру с изобестической точкой. Интервал перехода дается уравнением

$$\Delta pV = \lg \frac{[\text{BInd}]_{(\text{a})}}{[\text{Ind}]_{(\text{a})}} \cdot \frac{[\text{Ind}]_{(\text{b})}}{[\text{BInd}]_{(\text{b})}} = \lg \frac{A_1/b - \epsilon'_{\text{Ind}} c_{\text{Ind(a)}}}{A_2/b - \epsilon'_{\text{BInd}} c_{\text{Ind(a)}}} \cdot \frac{A_3/b - \epsilon'_{\text{BInd}} c_{\text{Ind(b)}}}{A_4/b - \epsilon'_{\text{Ind}} c_{\text{Ind(b)}}} \quad (129)$$

и может отличаться от 2 pV единиц (или $2n/m$ в случае асимметричной стехиометрии) при простом допущении. Результаты, полученные из уравнений (123), (128) и (129), зависят от субъективных наблюдений и не имеют хорошей воспроизводимости. Повторение определения позволяет оценить воспроизводимость, что в свою очередь дает оценку визуальной дискриминационной ошибки, которая была рассмотрена в разделе об ошибках титрования.

Если в описанном методе титрования титрант, титруемое вещество или продукты поглощают свет при используемой длине волны, то в таком случае измерения поглощения надо проводить в той же точке относительно холостого раствора, содержащего все компоненты раствора титрования, кроме индикатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Headridge J. B. S.*, Photometric Titrations, Pergamon Press, Oxford, 1962.
2. *Elving P. J.*, Anal. Chem., **26**, 1676 (1954).
3. *Ottaway J. M., Bishop E.*, Anal. Chim. Acta, **33**, 153 (1965).
4. *Levich V. G.*, in «Advances in Electrochemistry and Electrochemical engineering», Vol. 4, Delahay P. (ed.), Interscience, New York, 1966, p. 249.
5. *Марк Г. Ф., Рехниц Г. А.*, Кинетика в аналитической химии, М., «Мир», 1972, гл. 8.
6. *Turney T. A.*, Oxidation Mechanisms, Butterworths, London, 1965.
7. *Bishop E.*, Anal. Chim. Acta, **26**, 397 (1962).
8. *Goldman J. A.*, J. Electroanal. Chem., **11**, 416 (1966).
9. *Bishop E., Dhaneshwar R. G.*, Analyst, **87**, 845 (1962).
10. *Bishop E., Dhaneshwar R. G.*, Anal. Chem., **36**, 726 (1964).
11. *Кольтеф И. М., Стенгер В. А.*, Объемный анализ, т. 1, М.-Л., Госхимиздат, 1950.
12. *Bishop E.*, Theory and Principles of Titrimetric Analysis, in «Comprehensive Analytical Chemistry», Vol. 1b. Wilson C. L., Wilson D. W. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1960.
13. *Sillén L. G., Martell A. E.*, Stability Constants of Metal-ion Complexes, Chemical Society Special Publication, No. 17, London, 1964.
14. *Charlot G.*, Selected Constants, Oxidation-Reduction Potentials, Pergamon Press, Oxford, 1958.
15. *Bishop E.*, Analyst, **96**, 537 (1971).
16. *Bishop E.*, in «Proceedings of the SAC Conference Nottingham 1965», Shallis P. W. (ed.), Heffer, Cambridge, 1965, p. 291.
17. *Meites L., Goldman J. A.*, Anal. Chim. Acta, **30**, 18, 28, 200, 280 (1964).
18. *Bishop E.*, ALGOL programme COMBSYMTIT (Elliott 803); EXCHO501A (English Electric System 4-50).
19. *Bishop E.*, Anal. Chim. Acta, **21**, 493 (1959).
20. *Bishop E.*, Coulometric Analysis, in «Comprehensive Analytical Chemistry», Vol. 11D, Wilson C. L., Wilson D. W. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1972.
21. *Brennecke E., Böttger W.*, Neuer Methoden der Maßanalyse, trans. Oesper R. E., Van Nostrand, New York, 1937.
22. *Roller P. S.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3485 (1932).
23. *Bishop E.*, Anal. Chim. Acta, **22**, 205 (1960).

ГЛАВА III

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Е. Баньяи

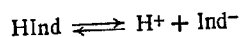
Кисотно-основные индикаторы претерпевают хорошо заметное изменение окраски в некоторой определенной области значений pH или, в более благоприятных случаях, в непосредственной близости к определенному значению pH. Кислотно-основными индикаторами являются, главным образом, органические красители, неорганические вещества, соединения, способные флуоресцировать, и хемилюминесцентные системы. Наиболее важную группу этих индикаторов составляют органические красители. В следующем разделе рассмотрен механизм действия индикаторов этого вида и описаны отдельные индикаторы.

ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ
В КАЧЕСТВЕ ЦВЕТНЫХ ИНДИКАТОРОВ

ТЕОРИЯ ОСТВАЛЬДА

Вильгельм Оствальд исследовал почти 300 органических и неорганических соединений с целью изучения их поведения в качестве индикаторов pH. На основе этих исследований он характеризовал кислотно-основные индикаторы. Согласно Оствальду, эти индикаторы представляют собой такие слабые кислоты (HInd) или основания (IndOH), окраска которых отличается от окраски иона индикатора, образующегося при их диссоциации. Например, метиловый оранжевый индикатор-основание находится в щелочной среде в виде желтых недиссоциированных молекул. Вследствие нейтрализации молекул основания в кислой среде получают полностью диссоциированную соль. Образовавшийся таким путем катион индикатора имеет красную окраску.

Индикаторы-кислоты HInd диссоциируют в водном растворе следующим образом:



Применение закона действия масс к этой диссоциации дает

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = K_A,$$

откуда

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

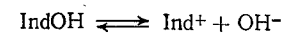
В этом уравнении [HInd] представляет собой концентрацию недиссоциированных молекул индикатора, цвет которых называется «кислой окраской», а [Ind⁻] обозначает концентрацию анионов индикатора, цвет которых называется «щелочной окраской»; K_A является константой диссоциации индикатора-кислоты, а $\text{p}K_A$ — ее отрицательный логарифм.

Окраска индикатора при данном значении pH определяется отношением концентраций кислотной (HInd) и основной (Ind⁻) форм. Равновесие индикаторной системы смещается при уменьшении pH в сторону большего образования HInd-формы, а увеличение pH способствует образованию анионов индикатора Ind⁻. Следовательно, окраска индикатора зависит от значения pH. Если индикатор диссоциирован примерно на 50%, т. е. $[\text{HInd}] \approx [\text{Ind}^-]$, окраска будет переходной. Соответствующее значение pH при 50% ионизации называется «точкой перехода». Значение точки перехода индикатора-кислоты численно равно показателю степени константы ионизации индикатора-кислоты (за исключением одноцветных индикаторов; об этом см. раздел «Влияние концентрации индикатора на изменение окраски», гл. III):

$$\text{pH} = -\lg K_A = \text{p}K_{\text{ind}}$$

В этом уравнении $\text{p}K_{\text{ind}}$ — показатель индикатора. В случае одноцветных индикаторов, таких, как фенолфталеин, тимолфталеин и др., имеющих две близкие по значениям константы диссоциации (соответствующие отщеплению протонов от двух фенольных гидроксильных групп), вводятся значения $\text{pH}_{1/2}$, которые представляют собой значения pH при изменении интенсивности окраски на 50% в точке перехода индикатора.

Индикаторы-основания характеризуются, подобно индикаторам-кислотам, следующим образом:



$$\frac{[\text{Ind}^+][\text{OH}^-]}{[\text{IndOH}]} = K_B$$

Учитывая ионное произведение воды K_w , получаем

$$\frac{[\text{Ind}^+]}{[\text{H}^+]} \frac{K_w}{[\text{IndOH}]} = K_B,$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_B} \frac{[\text{Ind}^+]}{[\text{IndOH}]},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B + \lg \frac{[\text{IndOH}]}{[\text{Ind}^+]},$$

где K_B — константа диссоциации индикатора-основания, а $\text{p}K_B$ — ее отрицательный логарифм; IndOH — недиссоциированное основание индикатора, окраска которого является окраской основной формы; окраска, соответствующая кислой среде, обуславливается ионом Ind^+ . Изменение окраски, вызванное изменением pH, можно

Таблица III.1

ЗНАЧЕНИЯ $\text{p}K_{\text{ind}}$ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ
ПРИ 20 °C (ПО ДАННЫМ КОЛЬТГОФА) И ПРИ ИОННОЙ СИЛЕ $\mu=0$

Индикатор	$\text{p}K_{\text{ind}}$
m-Крезоловый пурпуровый	1,51 ($\mu = 0,1$)
Тимоловый синий	1,65 ($t = 15 - 30$ °C)
2,4,2',4',2''-Пентаметокситрифенилкарбинол	1,86 + 0,008
Хинальдиновый красный	2,63 — 0,007
Диметиловый желтый	3,25 ($t = 18$ °C)
2,4,2',4',2'',4'''-Гексаметокситрифенилкарбинол	3,32 + 0,007
Метиловый оранжевый	3,46 — 0,014
2,6-Динитрофенол	3,70 — 0,006
2,4-Динитрофенол	4,10 — 0,006
Бромфеноловый синий	4,10 ($t = 15 - 25$ °C)
Хлорфеноловый синий [2]	4,43 ($t = 25$ °C)
Иодфеноловый синий [2]	4,57 ($t = 25$ °C)
Бромкрезоловый зеленый	4,90 ($t = 15 - 30$ °C)
Метиловый красный	5,00 — 0,006
2,5-Динитрофенол	5,20 — 0,0045
2,4,6,2',4',2'',4'''-Гептаметокситрифенилкарбинол	5,90 ($\mu = 0,05$)
Хлорфеноловый красный	6,25 — 0,005
Бромкрезоловый пурпуровый	6,40 — 0,005
n-Нитрофенол	7,15 — 0,011
Бромтимоловый синий	7,30 ($t = 15 - 30$ °C)
Пинахромовый	7,34 — 0,013
Феноловый красный	8,00 — 0,007
m-Нитрофенол	8,35 — 0,01
Крезоловый красный	8,46 ($t = 30$ °C)
m-Крезоловый пурпуровый	8,32 ($\mu = 0,1$) ($t = 30$ °C)
Тимоловый синий	9,20 ($t = 15 - 30$ °C)

интерпретировать подобно тому, как это сделано для индикатора-кислоты. В точке перехода

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_B}$$

или

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B$$

Выражение $(14 - \text{p}K_B)$ — постоянная величина, характерная для индикатора-основания, поэтому можно написать

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}},$$

т. е. индикаторы-основания характеризуются так же, как индикаторы-кислоты.

В табл. III.1 даны значения $\text{p}K_{\text{ind}}$ наиболее важных и чаще всего используемых индикаторов.

С помощью приведенных простых уравнений можно количественно определять изменение окраски индикаторов в зависимости от значений pH, хотя теория Оствальда не совсем правильна в своей первоначальной форме.

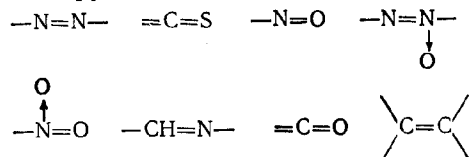
ХРОМОФОРНАЯ ТЕОРИЯ

Теория Оствальда дает очень хорошее объяснение поведению индикаторов, тем не менее ее не достаточно для объяснения всех проблем, связанных с индикаторами. Например, известно, что константы диссоциации карбоновых кислот имеют значения порядка 10^{-5} , как у азотсодержащих оснований. Это означает, что изменение окраски индикаторов-кислот произойдет при значении $\text{pH} \sim 5$, а индикаторов-оснований — в области pH 9, тогда как, например, метиловый оранжевый, являясь по своей природе индикатором-основанием, изменяет свою окраску при pH 4. Наиболее веское возражение положениям теории Оствальда состоит в том, что на изменение окраски некоторых индикаторов, таких, как фенолфталеин, тропеолин 000 и др., требуется некоторое время, тогда как электролитическая диссоциация очень быстрый процесс. «Медленное» изменение окраски указывает на вероятность протекания молекулярных реакций.

Недостатки теории Оствальда привели к развитию так называемой хромофорной теории цветности, которая объясняет изменение окраски индикаторов на основе изменений в структуре молекулы, т. е. на основе образования хромофорной группы или групп.

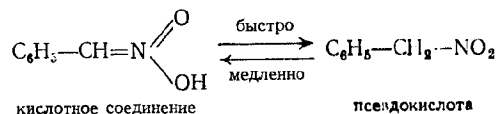
Цвет любого вещества обуславливается поглощением света в видимой области спектра (4000—7500 Å). Уитт установил в 1876 г. определенную связь между цветом и структурой органических веществ. Он заметил, что молекулы окрашенных веществ содержат

ненасыщенные группы атомов, и назвал их хромофорными группами. Это следующие группы:

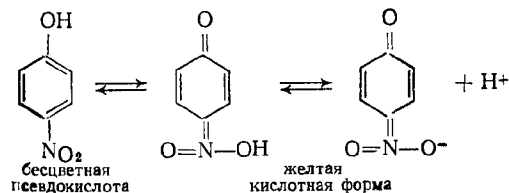


К ним можно отнести и ароматическое кольцо хиноидной структуры. Влияние хромофорных групп различно. Первые четыре группы и хиноидное кольцо сами обуславливают окраску веществ; в оксосоединениях оксогруппы должны быть расположены близко одна к другой, а двойная связь $\diagup C=C \diagdown$ должна быть сопряженной, по крайней мере шесть раз, чтобы обеспечить поглощение света в видимой области спектра. Хиноидное кольцо тоже можно рассматривать как систему сопряженных двойных связей. Вообще говоря, с ростом числа хромофорных групп увеличивается поглощение света и смещаются максимумы поглощения в сторону длинных волн. Такой же эффект производят так называемые ауксохромные группы, которые сами по себе не окрашены, но также влияют на поглощение света хромофорными группами. Важнейшие ауксохромные группы — это первичные, вторичные и третичные амины, способные образовывать соли, гидроксил- и метокси-группы и т. д.

При изучении проводимости нитропарафинов и нитрофенолов Хантча и сотр. обнаружили, что на образование солей такими кислотными веществами и на обратный процесс превращения солей в кислоты требуется некоторое время. Эти соединения бесцветны в кислой среде, а в щелочной имеют желтый цвет. Изменение окраски обуславливается таутомерным превращением, в ходе которого образуется хромофорная группа:



Такого вида превращение тоже вызывает изменение окраски. В случае *n*-нитрофенола происходит следующее изменение в его структуре:



Следовательно, изменение рН приводит не только к изменению равновесия электролитической диссоциации индикатора-основания или индикатора-кислоты, но также вызывает внутреннюю перегруппировку в самих молекулах индикатора. Обычно бесцветная форма, так называемая псевдоформа, превращается в ионогенную окрашенную, большей частью хиноидную кислотную или основную форму. Вообще, кислотные формы являются сильными кислотами, которые получаются путем молекулярной перегруппировки псевдокислот, т. е. слабых кислот или не кислотных соединений. В этом смысле можно также говорить о псевдооснованиях и основных соединениях. Обычно на псевдоионогенное превращение затрачивается определенное время.

ОБЪЕДИНЕНИЕ ТЕОРИИ ОСТВАЛЬДА С ХРОМОФОРНОЙ ТЕОРИЕЙ

Теория Хантча лучше объясняет механизм изменения окраски индикатора, чем теория Оствальда, но не поддается количественной трактовке. Например, в случае фенолфталеина пришлось бы учитывать эффект пяти видов равновесий. Это неудобство можно избежать, если обобщить обе теории.

В настоящее время, согласно Кольтгофу, кислотно-основным индикаторам можно дать следующее определение: кислотно-основные индикаторы являются, по-видимому, слабыми кислотами или основаниями, ионогенные формы (кислотные или основные) которых отличаются от псевдоформ структурой и цветом.

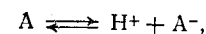
В случае индикаторов-кислот изменение окраски зависит от равновесия между ионогенной кислотной формой (А) и псевдоформой (Р), возникающей при электролитической диссоциации кислотной формы:



$$\frac{[A]}{[P]} = K',$$

$$[A] = K' [P]$$

Так как реакция диссоциации кислотной формы имеет вид



то по закону действия масс

$$\frac{[H^+][A^-]}{[A]} = K_A,$$

где K_A — обычная константа электролитической диссоциации кислотной формы. После выведения

$$\frac{[H^+][A^-]}{K'[P]} = K_A,$$

$$\frac{[H^+][A^-]}{[P]} = K_A K' = K_{ind},$$

откуда получают

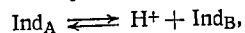
$$[H^+] = K_{ind} \frac{[P]}{[A^-]},$$

где K_{ind} — кажущаяся константа диссоциации индикатора-кислоты. $[A^-]$ есть фактическая концентрация окрашенной формы: кислотная форма является обычно сильной кислотой, т. е. концентрацией недиссоциированной кислотной формы можно пренебречь.

Из сказанного следует, что окраска индикатора изменяется в зависимости от концентрации водородных ионов, что находится в согласии с теорией Оствальда. Различие только в том, что K_{ind} является кажущейся константой диссоциации процесса и ее значение равно произведению реальной константы диссоциации и константы равновесия между кислотной и псевдоформами. Значения K_{ind} , по определению Оствальда, идентичны константам диссоциации, которые впредь можно использовать для установления относительной силы индикаторов-кислот и индикаторов-оснований. Рассуждения, приведенные выше, нуждаются в дальнейшей обоснованности. Значение констант диссоциации зависит от ионной силы раствора.

ТЕОРИЯ РЕЗОНАНСА

Согласно Бренстеду, индикаторы-кислоты и индикаторы-основания характеризуются следующим равновесием:



где Ind_B — основная форма индикатора, которая может присоединить протон, а Ind_A — кислотная форма индикатора, способная отщеплять протон. Ind_A и Ind_B представляют молекулу как частицу, несущую заряд.

Индикаторы-основания, содержащие аминогруппы, могут присоединять протоны посредством неподеленной пары электронов атомов азота с образованием катионов красителя, несущих разное число зарядов в зависимости от значения pH. Кроме того в сильно щелочной среде аминогруппа может отделить протоны и тогда образуются анионы красителя, несущие отрицательный заряд. Индикаторы-кислоты, содержащие гидроксильную группу, освобождают в щелочной среде водород гидроксильных групп с образованием анионов красителя. В сильноокислой среде, однако

индикаторы-кислоты связывают протоны с образованием солей оксония.

Применив к приведенному выше равновесию закон действия масс и введя значения активностей, получаем

$$K_{ind} = \frac{a_H^+ a_{Ind_B}}{a_{Ind_A}} = \frac{a_H^+ [Ind_B] f_{Ind_B}}{[Ind_A] f_{Ind_A}},$$

где f_{Ind_A} и f_{Ind_B} — коэффициенты активности основной и кислотной форм индикатора. Логарифмируя и преобразуя, получаем

$$-\lg a_{H^+} = pH = pK_{ind} + \lg \frac{[Ind_B]}{[Ind_A]} + \lg \frac{f_{Ind_B}}{f_{Ind_A}}$$

Кажущийся показатель степени индикатора (pK_{ind}) зависит от ионной силы и определяется выражением

$$pK'_{ind} = pK_{ind} + \lg \frac{f_{Ind_B}}{f_{Ind_A}}$$

Изменение окраски индикатора, вызываемое варьированием pH, можно объяснить явлением мезомерии или резонанса.

Хромоформные группы — это ненасыщенные группы с двойными связями, имеющие свободно связанные π -электроны. Ауксохромные группы обладают неподеленными парами электронов, которые в случае плапарных молекул можно считать π -электронами. π -Электроны обеих групп могут между собой взаимодействовать. Такие системы обладают мезомерией, т. е. в зависимости от распределения электронов можно приписать молекуле две или более структур. Ни одна из этих структур не дает реального распределения электронов, характеризующих молекулу. Можно представить себе, что для распределения электронов всех структур существует некое промежуточное состояние. Знак $\longleftrightarrow$ между структурами указывает на промежуточное состояние. Ингольд называл это состояние молекул *мезомерным состоянием*, а формулы, изображающие предельные структуры, *мезомерами*. То же самое внутримолекулярное равновесие Полинг назвал *резонансом*.

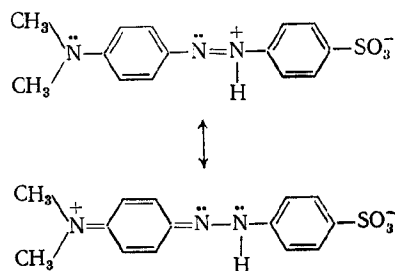
Мезомерия существует в красителях, используемых в качестве индикаторов, в которых две или более ауксохромных групп с неподеленными парами электронов связаны с ненасыщенным углеродным скелетом хромофора таким образом, что двойные связи могут менять места, не вызывая существенного изменения в устойчивости молекулы.

При возбуждении молекулы, например энергией света, распределение электронов в основном состоянии изменится. Свободные π -электроны мезомерной системы могут легко активироваться, т. е. разность энергий основного и возбужденного состояний незначи-

тельна. В таком случае уменьшается поглощение света в видимой области спектра и вещество выглядит цветным.

Изменение окраски происходит при изменении числа возможных мезомеров, если неподеленная пара электронов одной из ауксохромных групп связывается с протоном. Этим объясняется изменение окраски некоторых красителей-индикаторов при изменении значения pH. Согласно Шварценбаху [1], индикаторам можно дать в общих чертах следующее определение: индикаторами являются такие кислоты и основания, в которых происходит значительное изменение в распределении электронов, если молекула отдает или принимает протон. Описанные выше красители являются соединениями именно такого рода. Дальше будет показано, что окраска определяется симметрией или асимметрией молекул.

Метиловый оранжевый, который является азосоединением, имеет неподеленную пару электронов у атома азота и поэтому присоединяет в кислой среде протон, образуя резонансную систему. Катион индикатора имеет красный цвет.



Желтая окраска индикатора в щелочной среде обусловлена образованием соли простого азокрасителя.

ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРОВ

Как уже указывалось, в точке перехода можно наблюдать изменение окраски индикатора. Но в точке перехода не происходит резкого изменения окраски индикатора, а изменение идет постепенно в некоторой области значений pH. Окраска зависит от соотношения концентраций кислотной и основной форм, что определяется концентрацией водородных ионов в растворе. При любой концентрации водородных ионов присутствуют все формы индикатора. От ряда условий зависит минимальная концентрация каждой из двух форм, при которой можно наблюдать одну окраску в присутствии другой. Здесь имеют значение интенсивность обеих окрасок, освещение, зрительная способность аналитика и т. д. Вообще говоря, два цвета можно различить при их совместном присутствии, если концентрация одной формы индикатора составляет 10%

концентрации другой формы. Следовательно, в случае индикаторов-кислот можно обнаружить кислотную форму в смеси с основной, если

$$[H^+] = K_A \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \sim K_A \frac{1}{10},$$

и, наоборот, основную форму можно наблюдать в присутствии кислотной формы, когда

$$[H^+] \sim K_A \cdot 10$$

Таким образом, интервал перехода индикаторов-кислот будет при

$$pH = pK_{ind} \pm 1$$

Естественно, что то же выражение относится и к индикаторам-основаниям. Например, поскольку интервал перехода метилового красного находится в области значений pH 4,4—6,2, изменение окраски индикатора заметно в этой области.

Изменение окраски индикатора начинается вообще при значениях pH, равных $(pK_{ind} - 1)$, и практически заканчивается при значении $(pK_{ind} + 1)$. В этом интервале значений pH индикатор имеет смешанную окраску различных оттенков кислой и щелочной окраски, т. е. интенсивность окраски одноцветного индикатора возрастает постепенно. Фактически интервал перехода многих индикаторов соответствует двум единицам значений pH. Для индикаторов с контрастными окрасками интервал перехода может быть даже меньше. Интервал перехода не будет симметричным относительно значения pK_{ind} , если одна из форм индикатора воспринимается легче другой. Это очень часто наблюдается в случае двухцветных индикаторов. Красный цвет метилового оранжевого и метилового красного в кислой среде намного чувствительнее в присутствии желтого цвета, так как интенсивность красной формы гораздо больше. Растворимость и концентрация одноцветных индикаторов влияют на величину интервала перехода. Например, в случае более растворимого фенолфталеина интервал перехода соответствует pH 8,2—10,0, а для тимолфталеина, который менее растворим, соответствует pH 9,3—10,5. Интервал перехода *n*-нитрофенола тоже зависит от концентрации индикатора. Поэтому в таблицах принято давать не значения показателя степени индикатора, а практически установленные и более характерные значения интервалов перехода.

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ОКРАСКИ ИНДИКАТОРОВ

На изменение окраски органических красителей, используемых в качестве индикаторов, оказывают влияние следующие экспериментальные условия: концентрация индикатора, растворенная

двуокись углерода, присутствие посторонних солей и растворителей, белковые вещества и другие коллоиды и, наконец, температура.

1. КОНЦЕНТРАЦИЯ ИНДИКАТОРА

Влияние концентрации индикатора особенно значительно при изменении одноцветных индикаторов (фталенины и нитроиндикаторы). Для них предел заметного обнаружения окрашенной формы

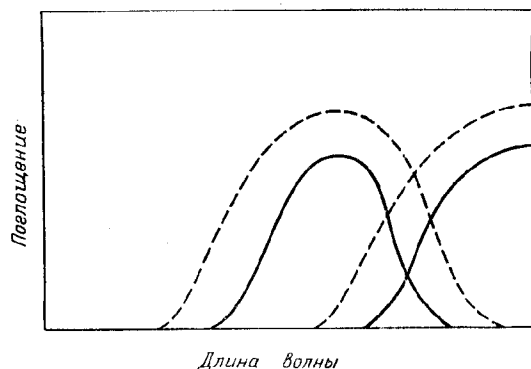


Рис. III.1. Влияние концентрации индикатора на переход окраски.
— подходящая концентрация индикатора; — — — слишком высокая концентрация индикатора.

(Ind⁻) определяет изменение. Чем выше концентрация индикатора, тем ниже значение pH, при котором достигается предел обнаружения, выраженный [Ind⁻]_{min}. Например, насыщенный раствор фенолфталеина имеет розовую окраску при pH 8,2, тогда как окраску 2—3 каплей индикатора можно обнаружить только при pH ~ 9. В случае совсем слаборастворимых индикаторов, которые поэтому используются в виде насыщенных растворов, значение [Ind⁻]_{min} составляет примерно одну четвертую часть общей концентрации индикатора. Следовательно, изменение окраски можно наблюдать при следующем значении pH:

$$[H^+] = K_{\text{ind}} \frac{[H\text{Ind}]}{[\text{Ind}^-]_{\text{min}}} = K_{\text{ind}} \frac{4 - 1}{1} = 3K_{\text{ind}},$$

т. е.

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} - \lg 3 = \text{p}K_{\text{ind}} - 0,5$$

Голубая окраска умеренно растворимого тимолфталеина появляется всегда при одном и том же значении pH.

Согласно этому, интервал перехода одноцветных индикаторов находится в пределах следующих значений pH:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]_{\text{min}}}{L} \quad \text{и} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} +$$

где L — растворимость индикатора в моль/л.

В случае двухцветных индикаторов влияние концентрации более сложно. Основное практическое правило гласит: чем выше концентрации индикаторов, тем изменение окраски менее резко, так как кривые поглощения обеих окрасок индикатора накладываются одна на другую в большей степени и соответственно становится труднее определить изменение окраски (рис. III.1).

2. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

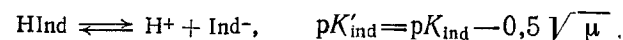
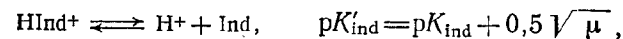
При титровании в обычных условиях следует учитывать влияние растворенной двуокиси углерода. Водный раствор, находящийся в равновесии с двуокисью углерода окружающей атмосферы, имеет pH около 6. В щелочных растворах двуокись углерода растворяется гораздо больше. Все индикаторы, у которых значения показателя степени больше 4 (метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин) чувствительны к двуокиси углерода. Этот недостаток можно устранить путем удаления двуокиси углерода при кипячении или же работая в отсутствии контакта с атмосферой (бюретка Винклера, раствор гидроокиси натрия без примесей карбонатов, наложение пентана на титруемую жидкость и т. д.).

3. ПРИСУТСТВИЕ ПОСТОРОННИХ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Влияние посторонних нейтральных электролитов, так называемый солевой эффект, проявляется в первую очередь в смещении равновесия индикатора. Это явление для сред с низкой ионной силой легко объясняется теорией Дебая и Хюккеля.

Согласно определению кажущегося показателя степени диссоциации, ошибка, вызываемая присутствием солей, отражается на изменении значений $\text{p}K'_{\text{ind}}$, так как изменяется соотношение $f_{\text{Ind}^+}/f_{\text{Ind}^-}$.

Для индикаторов с тремя видами заряда значение $\text{p}K_{\text{ind}}$ изменяется в зависимости от ионной силы μ следующим образом:



Следовательно, ошибка от присутствия соли (солевая ошибка) для индикаторов ряда сульфогфталейнов относительно высока, так как основные формы этих индикаторов являются ионами с отрицательным зарядом. В растворах с небольшой или средней ионной силой эти индикаторы дают небольшую солевую ошибку, что указывает на диполярную структуру иона, например метилового оранжевого, метилового красного и т. д., так как диполярный ион ведет себя подобно нейтральной молекуле. В растворах большой ионной силы диполярные ионы имеют два разделенных заряда, вследствие чего солевая ошибка возрастает.

Из сказанного следует, что в присутствии посторонних нейтральных солей интервал перехода индикаторов-кислот смещается в сторону более высоких концентраций водородных ионов, т. е. к более низким значениям pH , а в случае индикаторов-оснований — в сторону высоких значений pH . Например, раствор фосфорной кислоты, нейтрализованный по отношению к метиловому оранжевому, снова восстанавливает красный цвет индикатора при добавлении к раствору большого количества хлорида натрия. Чтобы окраска соответствовала нейтральной среде, надо добавить гидроокись натрия.

Наряду с нарушением равновесий индикатора в присутствии посторонних солей изменится оптическое поглощение окрашенного индикатора. Окраска растворов, содержащих нейтральные соли, в общем менее интенсивна, чем окраска разбавленных кислых или щелочных растворов [3].

4. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Различные растворители по-разному влияют на красители, применяемые в качестве индикаторов; в зависимости от растворителя меняются окраска и показатель степени индикатора. В водно-метанольных или водно-этанольных растворах изменения не так значительны; в безводных спиртовых растворах они гораздо больше. Другие растворители могут вызывать и иные явления.

Если исключить титрование в неводных средах, то оказывается, что в аналитической практике очень часто водные растворы содержат спирт [4, 5]. Спирт нарушает равновесие индикаторной системы, однако наблюдаемый эффект зависит не только от индикатора, но и от кислотно-основной системы раствора. Диссоциация слабых кислот и оснований изменяется в присутствии спирта из-за уменьшения диэлектрической константы раствора. При добавлении спирта к сильноокислым растворам окраска индикатора-кислоты смещается в сторону кислой окраски. Это влияние значительно меньше в растворах слабых кислот, а в буферных растворах вообще отсутствует. Поведение индикаторов-оснований прямо противоположное: под влиянием добавленного спирта к сильноокислым

растворам окраска индикатора-основания смещается в сторону окраски в щелочной среде; это изменение еще существеннее в слабокислых растворах и наибольшее в буферных растворах. Например, метиловый оранжевый приобретает переходную окраску 0,01 М водного раствора уксусной кислоты, тогда как в присутствии 40%-ного спирта окраска ярко-желтая.

В присутствии спирта интенсивность окраски и оттенок индикатора также различны. Например, фенолфталеин в водных растворах гидроокиси натрия имеет вишневый цвет, а по мере добавления спирта бледнеет и приобретает фиолетовый оттенок. Понижается и интенсивность окраски. Кроме того, в спиртовой среде изменяется чувствительность индикаторов. Индикаторы-кислоты становятся более чувствительными к ионам водорода, чем индикаторы-основания, независимо от их первоначальной чувствительности.

5. ВЛИЯНИЕ БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ДРУГИХ КОЛЛОИДОВ

Белковые вещества и вещества, состоящие из макромолекул, адсорбируют индикаторы, что приводит к полному изменению окраски. Например, в молоке, подкисленном соляной кислотой до pH 2, капля метилового оранжевого имеет красную окраску при соприкосновении с жидкостью, а после размешивания получается желтый цвет. Индикаторы-кислоты присоединяются к белковым веществам своими основными группами, а индикаторы-основания — кислотными группами. Присутствие белковых веществ меньше всего мешает нитрофенолам, которые представляют собой индикаторы простейшей структуры. Заряд частиц играет важную роль в коллоидных растворах вследствие адсорбции индикатора. Вообще, можно считать, что для исключения ошибки из-за адсорбции в случае положительно заряженных коллоидов следует применять индикаторы-основания, а в случае отрицательно заряженных частиц — индикаторы-кислоты. Например, значение pH мыльного раствора можно определить более точно посредством фенолфталеина (имеющего кислотный характер), чем с помощью нейтрального красного (имеющего основной характер) [6, 7].

6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Цвет многих индикаторов зависит от температуры. Шурль нашел, что нагретый до кипения раствор индикатора, чувствительного к основаниям, изменяет свою окраску в более щелочной среде, а раствор чувствительного к кислотам индикатора — в более кислой среде; это указывает на смещение интервалов перехода. Так, метиловый оранжевый, который чувствителен к основаниям, меняет свою окраску в пределах pH 3,1—4,4 при комнатной темпера-

туре, а при 100 °С интервал pH становится 2,5—3,7. Это связано в первую очередь с тем, что ионное произведение воды существенно изменяется с температурой: $pK_w=14,2$ (при 18 °С) и 12,2 (при 100 °С). Тропеолин 00, диметилоранжевый, метиловый оранжевый и метиловый красный меняют свою окраску в горячих растворах при более низких значениях pH. Чувствительность к ионам водорода некоторых индикаторов ряда сульфоталеина и фталеина почти не зависит от температуры, поэтому их можно использовать в равной степени при комнатной температуре и в горячих растворах.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ИНДИКАТОРОВ

Чувствительность индикаторов означает концентрацию определяемого иона в точке перехода и выражается в г-экв·л⁻¹. Следовательно, индикатор тем более чувствителен, чем ниже эта концентрация. Чувствительность кислотно-основных индикаторов выражается в г-ион·л⁻¹ или OH⁻. Например, показатель индикатора pK_{ind} метилового оранжевого равен 3,9; тогда чувствительность по отношению к ионам водорода составляет $10^{-3,9}$ г-ион·л⁻¹, а по отношению к гидроксильным ионам — $10^{-10,1}$ г-ион·л⁻¹. Метиловый оранжевый, значит, более чувствителен к основаниям, чем к кислотам. По чувствительности индикаторы можно разделить на три группы:

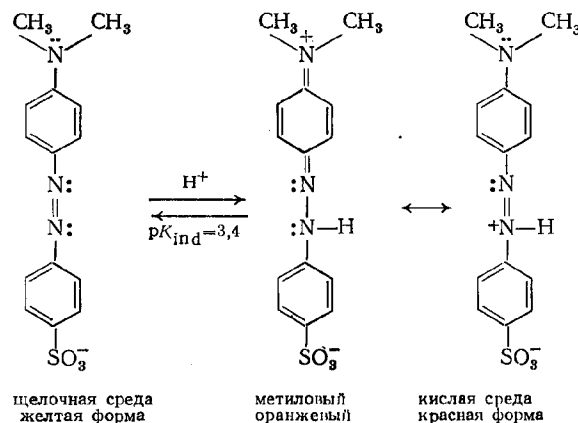
а) *Индикаторы, чувствительные к кислотам*; точка перехода находится в области щелочных значений pH (фенолфталеин, тимолфталеин и др.).

б) *Индикаторы, чувствительные к основаниям*; точка перехода лежит в области кислотных значений pH (диметиловый желтый, метиловый оранжевый, метиловый красный и др.).

в) *Нейтральные индикаторы*, в равной мере чувствительные к водородным и гидроксильным ионам; точка перехода находится около pH 7 (нейтральный красный, феноловый красный и др.).

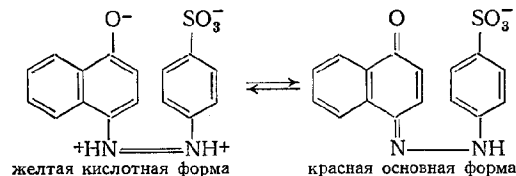
АЗОИНДИКАТОРЫ

Исходными соединениями в ряду этих индикаторов являются *p*-аминоазобензол или *p*-диметиламиноазобензол (диметиловый желтый), нерастворимые в воде. Если в их молекулу ввести полярную группу, например сульфогруппу (метиловый оранжевый) или карбоксильную группу (метиловый красный), то получают растворимые в воде соединения. Классические азоиндикаторы имеют красную окраску в кислой среде и желтую в щелочной. Изменение окраски в кислой среде связано с образованием катиона индикатора. Атомы азота азогруппы имеют неподеленную пару электронов и могут присоединять протоны с образованием хиноидного бензольного кольца соответственно резонансной системы [8—10].



В кислой среде образуется структура так называемого «промежуточного» иона. В таких случаях солевая ошибка многих азоиндикаторов совсем незначительна, и, следовательно, эти индикаторы можно использовать для колориметрического определения pH.

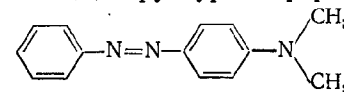
Изменение окраски α -нафтолового оранжевого (тропеолин 000) и других соединений подобной структуры, как нитразиновый желтый, можно объяснить тем, что в кислой среде они имеют строение «промежуточного» иона; в щелочной среде один из атомов азота азогруппы отщепляет протон, и соседнее нафталиновое кольцо становится хиноидным.



Интервал перехода индикаторов этого типа находится в области щелочных значений pH, а изменение окраски отличается от классического изменения красного цвета (в кислой среде) на желтый (в щелочной среде).

ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛ

p-Диметиламиноазобензол, называемый еще диметиловым желтым, метиловым желтым, масляно-желтым; брутто-формула $C_{14}H_{15}N_3$, мол. масса 225,3, структурная формула



Это оранжево-желтый порошок, $t_{пл}$ 114—117°C, растворимый в спирте. В качестве индикатора используют 0,04, 0,1 или 0,5%-ный раствор в 90%-ном спирте.

Интервал перехода диметилового желтого находится в пределах значений pH от 2,9 (красный) до 4,0 (оранжево-желтый). Для определения интервала перехода удобно использовать серию буферных растворов со следующими значениями pH: 2,5—2,7—2,9—3,1—3,6—3,8—4,0—4,2—4,4. Начиная с красного цвета, окраска изменяется по мере повышения значений pH; первый оранжевый оттенок появляется при pH 2,9, потом постепенно окраска становится желтой при pH 4,0. В концентрированной серной кислоте раствор ярко-желтый, но при разбавлении водой переходит в малиново-красный. В концентрированной соляной кислоте сразу же появляется малиново-красная окраска. В табл. III.2 приведены значения pK_{ind} диметилового желтого в водных растворах различной ионной силы и в некоторых неводных растворителях [11—14].

Таблица III.2
ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} ДИМЕТИЛОВОГО ЖЕЛТОГО

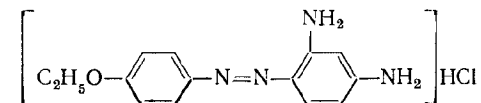
Растворитель	Ионная сила (μ)	pK_{ind}
Вода (20 °C)	0	3,25(18 °C)
	0,1	3,34
	0,5	3,40 (KCl)
	—	3,4
CH ₃ OH	—	3,55
C ₂ H ₅ OH	—	3,55
ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА ДИМЕТИЛОВОГО ЖЕЛТОГО		
Растворитель	pH	
Вода	2,9—4,0	
Ацетон (90%-ный)	0,5—2,5	

Диметиловый желтый впервые был изучен в качестве индикатора Сёренсеном [15]. Для колориметрического определения pH этот индикатор не пригоден, так как выпадает в осадок в водных растворах и вызывает появление мути даже при добавлении нескольких капель раствора индикатора к 10 мл водного раствора. Так как он нечувствителен к двуокиси углерода, то его удобно использовать при титровании слабых оснований или солей щелочных металлов со слабыми кислотами. Кармоди [16] нашел, что для тит-

рования карбонатов годится смешанный индикатор, состоящий из 0,8 г/л диметилового желтого и 0,04 г/л метиленового голубого в спиртовом растворе. Хигучи и Цук [17] использовали замещенные *n*-аминоазобензолы в качестве индикаторов для алкалиметрического определения очень слабых кислот и других кислородсодержащих соединений, включая спирты, сложные эфиры, фенолы, кетоны, альдегиды и т. д., которые реагируют с алюмогидридом лития как первичные основания. Избыток реагента оттитровывают обратно стандартным *n*-бутанолом в присутствии *n*-аминоазобензола или *N*-метил-*n*-аминоазобензола и пр. Для комплексометрии хорошим индикатором является смешанный индикатор, состоящий из диметилового желтого и эриохромового черного Т. Первоначально чисто зеленый цвет изменяется в серо-бурый, а в конечной точке становится винно-красным [18]. При титровании на дневном свете можно использовать в качестве стандартной окраски раствор, приготовленный из 10 мл 0,002 М K₂Cr₂O₇ и 30 мл 0,2 М (NH₄)₂SO₄·CoSO₄·6H₂O, разбавленных водой до 100 мл; окраска этого раствора такая же, как окраска диметилового желтого при pH 3,8, полученная при внесении в 100 мл буферного раствора 0,2 мл 0,1%-ного раствора индикатора [19].

n-ЭТОКСИХРИЗОИДИНГИДРОХЛОРИД

4-Этокси-2',4'-диаминоазобензолгидрохлорид; брутто-формула C₁₄H₁₆ON₄·HCl, мол. масса 282,8, структурная формула



Это темный, красновато-бурый, почти черный порошок, растворимый в воде, спирте, ацетоне. Применяется в качестве индикатора 0,04 или 0,2%-ный водный раствор или 0,2%-ный спиртовой раствор.

Интервал перехода *n*-этоксихризоидина находится в пределах от pH 3,5 (красный) до pH 5,5 (лимонно-желтый). Для установления интервала перехода готовят серию буферных растворов со следующими значениями pH: 3,1—3,3—3,5—4,0—4,5—5,3—5,5—5,7—5,9. Вначале окраска раствора красная, при повышении значений pH до 3,5 появляется первый желтый оттенок; при обратном процессе первый красноватый оттенок наблюдается при pH 5,5.

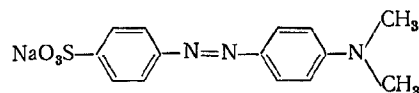
n-Этоксихризоидин предложен в качестве кислотно-основного индикатора [20]. Было установлено, что он может быть в равной мере как окислительно-восстановительным, так и адсорбционным индикатором, а поэтому называли его «полифункциональным инди-

катором». Как окислительно-восстановительный индикатор *n*-этоксихризоидин изменяет свою окраску с красной на желтую (бесцветную), его нормальный окислительно-восстановительный потенциал +0,76 В (относительно стандартного водородного потенциала). Его можно использовать для установления конечной точки в цериметрии, перманганатометрии и броматометрии, для оксидиметрических определений различного типа медикаментов [21—23]. Белчер [24] тоже изучал *n*-этоксихризоидин и нашел, что это обратимый индикатор в броматометрии. Белчер и Кларк [25] рекомендуют его для установления конечной точки при титровании арсенитов раствором иодата.

В качестве адсорбционного индикатора его используют в арсенометрии специально для титрования иодид- и роданид-ионов. Его свойства изучали Шулек и Пунгор с целью разработки новой теории действия адсорбционных индикаторов и внедрения нового типа кислотно-основных индикаторов, так называемых красителей-адсорбатов [26—28].

МЕТИЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ

Натриевая соль 4'-диметиламиноазобензол-4-сульфокислоты, известная также под названиями гелиантин, гелиантин В, тропеолин D, оранжевый III, золотисто-оранжевый; брутто-формула $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$, мол. масса 327,3; структурная формула



Оранжево-желтый порошок или кристаллические чешуйки. Растворим в воде и практически нерастворим в спирте. Используется в качестве индикатора в виде 0,04 %-ного водного раствора.

Интервал перехода метилового оранжевого находится в пределах от pH 3,1 (красный) до pH 4,4 (желтый). Для определения интервала перехода готовят серию буферных растворов со следующими значениями pH: 2,7—2,9—3,1—3,3—3,5—4,2—4,4—4,6—4,8. При переходе от низких значений pH к высоким оранжево-желтый оттенок появляется впервые при pH 3,1; в обратном направлении первый красный оттенок появляется при pH 4,4. В табл. III.3 приведены значения pK_{ind} метилового оранжевого в водных растворах различной ионной силы и в некоторых неводных растворителях [11—14, 29].

Метилоранжевый — один из наиболее используемых кислотно-основных индикаторов. Его обычно используют для установления конечной точки титрования сильных кислот, сильных и слабых оснований. При титровании на дневном свете рекомендуется следующий раствор сравнительной стандартной окраски: 20 мл

Таблица III.3

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Растворитель	Ионная сила (μ)	pK_{ind}
Вода (20 °C)	0	3,46—0,014 ($t=20$ °C)
	0,01	3,46
	0,05	3,46
	0,1	3,46
	0,5	3,46
CH ₃ OH	—	3,8
C ₂ H ₅ OH	—	3,4

ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Растворитель	pH
Вода	3,1—4,4
Ацетон (90%-ный)	1,0—2,7
Раствор LiCl (8 M)	4,1—5,5
Раствор CaCl ₂ (4,5 M)	4,0—5,0

0,002 M $K_2Cr_2O_7$ и 27 мл 0,2 M $(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$ разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. Этот раствор имеет одинаковую окраску с окраской раствора, содержащего в 100 мл буферного раствора 0,3 мл 0,1 %-ного раствора индикатора [19]. Недостаток метилового оранжевого состоит в том, что при высоких температурах интервал перехода значительно смещается. Сёрсенс [15] рекомендовал метилоранжевый для колориметрического определения pH, и это используется в практике. Кроме того, он входит в состав ряда смешанных индикаторов и смесей индикаторов с красителями. Смесь из 1 ч. метилового оранжевого (0,1 %-ный водный раствор), 1 ч. ксиленицианолового FF (0,1 %-ный водный раствор) и 3 ч. фенолфталеина (0,1 %-ный спиртовой раствор) является подходящим индикатором для титрования первичного и вторичного водородных ионов фосфорной кислоты. Окраска изменяется от розово-фиолетовой до зеленой при pH 4,5 и от зеленой до розово-фиолетовой при pH 9,0 [30]. Рекомендуется смешанный индикатор, состоящий из метилового оранжевого и индигокармина. Устойчивую форму этого индикатора готовят следующим образом: обычные полоски фильтровальной бумаги погружают в раствор индикатора (1 г метилового оранжевого и 3 г индиго-

кармина, растворенные в 1000 мл воды) и сушат при 60 °С. Затем в титруемый раствор погружают индикаторную бумажку и наблюдают изменение окраски смеси красителей в растворе [31]. Изменение окраски метилового оранжевого можно сделать более четким, используя смешанный индикатор, состоящий из метилового оранжевого и фталоцианинсульфоната меди [32]. Метилоранжевый и метиловый красный, смешанные с флуоресцеином, подавляют в кислой среде его зеленую флуоресценцию. Тогда при титровании кислоты раствором гидроокиси натрия снова появляется флуоресценция в точке нейтрализации, что позволяет определять ее очень точно; при обратном процессе титрования указанием служит исчезновение флуоресценции [33, 34]. В присутствии метилового оранжевого и метилового красного можно титровать слабые одноосновные органические кислоты и натриевые соли некоторых неорганических кислот в растворителях типа смеси гликоля и углеводородного соединения (G—H). Окраски несколько отличаются от окрасок в водных растворах: они более яркие, и изменение окраски более резкое. Из гликолей можно использовать только пропилен-, этилен- и диэтиленгликоль, так как только в этих растворителях изменение окраски индикаторов происходит четко [35]. Смешанный индикатор, смесь ксиленцианолового FF с метиловым оранжевым, а также метиловый красный удобны для определения конечной точки при титровании в диоксане [36].

При помощи метилового оранжевого можно обнаружить в кислом растворе свободный хлор или гипохлориты. Если хлорную воду или раствор гипохлорита сделать щелочным и добавить метиловый оранжевый, получается желтая окраска; после подкисления раствор обесцвечивается. По данным Винклера [37], можно обнаружить уже 0,1 мг хлора в литре раствора. Реакция более чувствительная с метиловым красным. Алмаши и Дэжо [38] разработали новый объемный метод, названный гелиантометрией, для косвенного определения ионов-восстановителей в микрограммовых количествах, титруя 0,001%-ным раствором метилового оранжевого. Они определяли ионы железа(II) и перекись водорода, окисляя их в кислой среде разбавленным раствором бихромата калия, избыток которого устанавливали обратным титрованием титрованным раствором метилового оранжевого. Черкесов [39] использовал некоторые азокрасители, в том числе метиловый оранжевый, диметиловый желтый и метиловый красный, в качестве аналитических окислительно-восстановительных реагентов для фотометрии и титриметрических определений микрограммовых количеств ряда окислителей. Между уменьшением оптической плотности раствора галохромного азокрасителя и количеством добавленного окислителя существует линейная взаимосвязь.

Слотта и Франке [40] синтезировали высшие гомологи метилового оранжевого, а Косолапов и Прист [41] получили фосфониевые

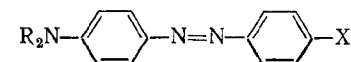
и арсониевые аналоги метилового и этилового оранжевого, которые обладают свойствами кислотно-основных индикаторов (см. табл. III.4). Поведение индикатора *n*-диметиламино-*n*'-азобензолсульфамида (пурпурно-красные кристаллы, интервал перехода от

Таблица III.4

ВЫСШИЕ ГОМОЛОГИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Индикатор	$-pK_{ind}$	Интервал перехода, pH
Метиловый оранжевый	3,76	3,1—4,4
Этиловый оранжевый	4,34	3,1—4,6
Пропиловый оранжевый	3,95	3,2—4,3
Бутиловый оранжевый	4,01	3,4—4,7
Гексиловый оранжевый	3,71	2,3—4,1

Аналоги метилового оранжевого и этилового оранжевого

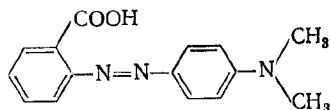


Название	Свойства	Интервал перехода, pH	Окраска	
			кислая	щелочная
Арсониевый аналог метилового оранжевого $R=CH_3$; $X=AsO_3H_2$	Темно-красный микрокристаллический порошок	1,6—4,7—5,5	Красная—оранжевая—желтая	
Фосфониевый аналог метилового оранжевого $R=CH_3$; $X=PO_3H_2$		3,0—4,7—5,9	Красная—красно-оранжевая—оранжевая	
Арсониевый аналог этилового оранжевого $R=C_2H_5$; $X=AsO_3H_2$		2,1—4,9—5,5	Оранжево-красная—оранжевая—желтая	
Фосфониевый аналог этилового оранжевого $R=C_2H_5$; $X=PO_3H_2$	Ярко-красный порошок	3,5—5,8	Красная—оранжево-красная	

pH 3 до pH 4,5) очень напоминает поведение метилового оранжевого. Преимущество его заключается в том, что окраска его изменяется от красной до желтой, не проходя через оранжевую [42].

МЕТИЛОВЫЙ КРАСНЫЙ

4'-Диметиламиноазобензол-2-карбоновая кислота; брутто-формула $C_{15}H_{15}N_3O_2$; мол. масса 269,3; структурная формула



Блестящие фиолетовые кристаллы или темно-красный порошок. Слабо растворяется в воде, легко растворяется в спирте и ледяной уксусной кислоте. Натриевая соль растворима в воде. В качестве индикатора применяют 0,1%-ный спиртовой раствор.

Таблица III.5

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО

Растворитель	Ионная сила (μ)	pK_{ind}
Вода ($t=20^\circ C$)	0	2,3
		5,00—0,006
	0,1	5,00
	0,5	5,00
CH_3OH	—	4,1; 9,2
C_2H_5OH	—	3,55; 10,45

ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО

Растворитель	pH
Вода	4,4—6,2
Ацетон (90%-ный)	1,7—3,7
Раствор $LiCl$ (8 M)	5,6—6,4
Раствор $CaCl_2$ (4,5 M)	5,4—6,4

Интервал перехода метилового красного находится в пределах от pH 4,4 (красный) до pH 6,2 (желтый). Для установления интервала перехода применяют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 4,0—4,2—4,4—4,6—5,8—6,0—6,2—6,4—6,6. Исходная красная окраска при повышении pH изменяется, первый желтоватый оттенок появляется при pH 4,4, а при обратном проведении процесса первый красноватый оттенок заметен при pH 6,2. Значения pK_{ind} метилового красного, определенные в водных

растворах различной ионной силы и в некоторых неводных растворителях, даны в табл. III.5 [11—14, 29, 43].

Метиловый красный обычно применяют в качестве кислотно-основного индикатора, главным образом при титровании сильных кислот, сильных и слабых оснований, даже в разбавленных растворах. Бенедетти-Пичлер и Сиджиа [44] рекомендуют использовать его для определения конечной точки при микротитровании. Ошибки, обусловленные присутствием солей и белковых веществ, очень малы, но индикатор чувствителен к двуокиси углерода. Его часто применяют для колориметрических определений pH с использованием буферных растворов или без них по методу Джи-лесси.

Метиловый красный входит в состав нескольких смешанных индикаторов. Общеизвестный смешанный индикатор, состоящий из метилового красного и метиленового голубого, резко изменяет свою окраску при pH 5,4 от красно-фиолетовой на зеленую, проходя через промежуточную серию [45, 46]. Смеси метилового красного с бромкрезоловым зеленым в различных соотношениях оказываются отличными смешанными индикаторами; они будут рассмотрены позже в разделе о бромкрезоловом зеленом. Изменение окраски метилового красного улучшается, если смешать его с фталоцианин-сульфонатом меди. Такой смешанный индикатор, состоящий из 2 ч. метилового красного и 3 ч. фталоцианин-4,4',4'',4'''-тетрасульфата меди, рекомендуется применять для установления конечной точки при кислотно-основном титровании вместо метилового красного [47]. Смесь метилового красного и альфазурина является чувствительным индикатором для объемного определения щелочности воды, питающей котлы [48].

Метиловый красный можно использовать в качестве индикатора при титровании слабых оснований в концентрированных водных растворах нейтральных солей [29], а кроме того, для установления конечной точки при объемном определении слабых одноосновных кислот и солей натрия некоторых неорганических кислот в смешанном растворителе, состоящем из гликоля и углеводорода [35]. Фритц [36] нашел, что это удобный индикатор для титрования в диоксане.

Фурман и Валач [49] рекомендуют применять метиловый красный в качестве внешнего индикатора для цериметрического титрования ионов железа (II) и гидрохинона. Избыток окислителя разрушает индикатор.

Метиловый красный — довольно хороший адсорбционный индикатор для аргентометрии, особенно для установления конечной точки при титровании иодид-ионов. Окраска изменяется от желтой до оранжево-красной [50—52]. Захарьевский [53] предлагает использовать этот индикатор при титровании фторидов раствором нитрата титрия.

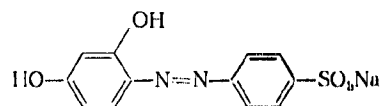
Высшие гомологи метилового красного были синтезированы таким же способом, как и гомологи метилового оранжевого [40]; они приведены в табл. III.6.

Таблица III.6
ВЫСШИЕ ГОМОЛОГИ МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО

Индикатор	pK_{ind}	Интервал перехода, pH
Метилловый красный	5,06	4,4—6,3
Этиловый красный	5,42	4,7—6,5
Пропиловый красный	5,48	4,8—6,5
Бутиловый красный	—	4,7—6,7

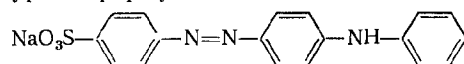
ТРОПЕОЛИНЫ

Тропеолин 0: это натриевая соль 2',4'-диоксиназобензол-4-сульфокислоты, резорцин-азо-*n*-бензолсульфокислоты, хризондин, тропеолин R; брутто-формула $C_{12}H_9N_2O_5Na$, мол. масса 316,3; структурная формула



Оранжево-красный порошок, растворимый в воде и спирте. Применяется как индикатор в виде 0,1%-ного водного раствора. Интервал перехода находится в пределах от pH 11,1 (желтый) до pH 12,7 (красно-бурый). Для определения интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 10,7—10,9—11,1—11,5—11,9—12,5—12,7—12,9—13,1. По мере повышения значений pH в желтой окраске появляется красно-бурый оттенок при pH 11,1; при проведении обратного процесса желтый оттенок наблюдается при pH 12,7.

Тропеолин 00: это натриевая соль 4'-фениламиноазобензол-4-сульфокислоты, дифениламинный оранжевый, оранжевый GS, оранжевый N, оранжевый IV, прочный желтый, кислотный желтый D, анилиновый желтый; брутто-формула $C_{18}H_{14}N_2O_3SNa$; мол. масса 375,4; структурная формула

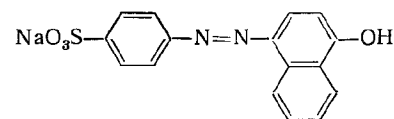


Оранжево-желтый порошок, растворимый в воде и спирте. В качестве индикатора используется 0,04%-ный раствор в смеси воды со спиртом (1:1). Интервал перехода находится в пределах от pH 1,3

(красный) до pH 3,2 (оранжево-желтый). Для определения интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 0,9—1,1—1,3—1,5—2,5—3,0—3,2—3,4—3,6. По мере повышения значений pH красная окраска изменяется и при pH 1,3 появляется оранжево-желтый оттенок; при проведении обратного процесса красная окраска появляется при pH 3,2.

Тропеолин 00 — один из наиболее старых синтетических индикаторов; его предложил Миллер [54] вскоре после фенолфталеина. Солевая ошибка индикатора мала, поэтому он пригоден для колориметрического определения pH. Тропеолин 00 образует нерастворимый осадок с ионами магния. Заградничек [55] использовал его для колориметрического определения магния в биологических жидкостях. Если реакция заканчивается при pH 7, интенсивность желтой окраски индикатора уменьшается в присутствии магния. Ланг [56] также определял содержание магния в биологических жидкостях путем осаждения его тропеолином 00 из раствора, не содержащего ионы кальция. Осадок отделял центрифугированием и после растворения в серной кислоте измерял интенсивность окраски фиолетово-красного раствора. Гексацианоферраты(III) окисляют тропеолин 00 с образованием красного продукта. Эгрив [57] использовал эту реакцию для косвенного обнаружения цинка. Применение тропеолина 00 в качестве индикатора при титровании некоторых аминов основывается на обесцвечивании красно-фиолетового раствора, содержащего соляную кислоту, в присутствии небольшого избытка раствора нитрита натрия, которым титруют исследуемый раствор [58]. Этот индикатор принят для титрования органических кислот в моче.

Тропеолин 000: это натриевая соль α -нафтолазобензол-*n*-сульфокислоты, α -нафтоловый оранжевый, оранжевый; брутто-формула $C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$; мол. масса 350,3; структурная формула

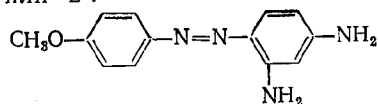


Красновато-бурый порошок, растворимый в воде и спирте. Используется в виде 0,1%-ного водного раствора. Интервал перехода находится в пределах от pH 7,4 (желтовато-зеленый) до pH 8,9 (розовый). Синтезированы алкилпроизводные α -нафтолового оранжевого, но их применение не имеет преимуществ перед исходным соединением, за исключением пропил- α -нафтолового оранжевого, у которого небольшая солевая ошибка и четкое изменение окраски. Этот индикатор изменяет окраску при pH 7,4—8,9, значение его $pH_{1/2}$ составляет 8,26. В кислой среде окраска золотисто-желтая, а в щелочной карминово-красная [59, 60].

Влияние заместителей на азоиндикаторы

Сёренсен [15] обобщил в своей работе влияние заместителей на pH интервалов перехода азоиндикаторов. Он использовал следующие индикаторы: бензолазодифениламин (pH 1,2—2,1); дифениламиназо-*n*-бензолсульфокислоту (тропеолин 00) (pH 1,4—2,6); натриевую соль дифениламиназо-*m*-бензолсульфокислоты (pH 1,2—2,3); *o*-толуолазо-*o*-толуидин (pH 1,4—2,9); бензолазоанилин (pH 1,9—3,3); калиевую соль анилиназо-*n*-бензолсульфокислоты (pH 1,9—3,3); бензолазобензиланилин (pH 2,3—3,3); калиевую соль бензиланилиназо-*n*-бензолсульфокислоты (бензиловый оранжевый) (pH 1,9—3,3); бензолазобензил- α -нафтиламин (pH 1,9—2,9); *m*-хлордиэтиланилиназо-*n*-бензолсульфокислоту (pH 2,6—4,0); бензолазодиметиланилин (диметиловый желтый) (pH 2,9—4,0); диметиланилиназо-*n*-бензолсульфокислоту (метиловый оранжевый) (pH 3,1—4,4). Из этих индикаторов только некоторые растворяются в воде. Позднее некоторые авторы [61, 62] исследовали влияние различных заместителей на значение pK_{ind} простых азоиндикаторов, подобных диметиловому желтому, метиловому оранжевому, тропеолину 00. Цель этих исследований сводилась к тому, чтобы в дополнение к теоретическим положениям получить растворимые в воде индикаторы с низким интервалом перехода pH. Согласно данным табл. III.7, изменение значения pK_{ind} , вызванное нуклеофильной или электрофильной группой в *para*-положении к азогруппе, незначительно. Влияние заместителей в *ortho*-положении к азогруппе, естественно, больше из-за близости расстояния, особенно в случае групп, образующих соли сильных кислот, например групп $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$. Значение pK_{ind} метилового оранжевого значительно уменьшается при введении галогена в *ortho*-положение. Кузнецов и Кошслова [62] получили несколько галогенопроизводных метилового оранжевого, которые с успехом можно использовать в интервале значений pH 1,6—3,7. Галогенпроизводные тропеолина 00, полученные этими же авторами [63], изменяют окраску при очень низких значениях pH.

Шулек и Шомодьи [64] изучали поведение почти тридцати новых азоиндикаторов, синтезированных ими для применения в качестве кислотно-основных, окислительно-восстановительных и адсорбционных индикаторов. Эти соединения оказались хорошими кислотно-основными индикаторами. Их получали сочетанием *m*-фенилендиамина. Во втором кольце азобензолпроизводного находилась ауксохромная группа ($\text{HO}-$, $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, C_6H_5-) в положении 4', 6' или 2':



4'-метокси-2,4-диаминоазобензол

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} АЗОИНДИКАТОРОВ

Индикатор	pK_{ind} или $pH_{1/2}$	Ссылка
	1,98 в 50%-ном спирте	
	2,06 »»	
	1,70 »»	
	2,16 »»	
	2,10 »»	
	3,25 в воде	
	5,00 »»	
	3,85 »»	
	3,9 »»	
	2,70 »»	62
	2,73 »»	62
	-0,55 »»	63
	0,76 »»	63

Индикатор	Формула
<i>Наиболее важные азоиндикаторы</i>	
Метаниловый желтый; натриевая соль 4'-анилиназобензол-м-сульфо- кислоты; тропеолин G; C.I. 13065 ^a [65]	$C_{18}H_{14}N_3O_3SNa$ мол. масса 375,4
Тропеолин 00; натриевая соль 4'-фениламиноазобензол-4- сульфокислоты; оранжевый IV; C.I. 13080	$C_{18}H_{14}N_3O_3SNa$ мол. масса 375,4
Бензиловый оранжевый; калиевая соль 4'-бензиламиноазобензол-п- сульфокислоты	$C_{19}H_{15}N_3O_3SK$
Диметиловый желтый; диметиламиноазобензол; метиловый желтый; масляно-желтый; C.I. 11020	$C_{14}H_{13}N_3$ мол. масса 225,3
Метиловый оранжевый; натриевая соль 4'-диметиламиноазобензол-4- сульфокислоты; гелиантин В; тропеолин D; оранжевый III; C.I. 13025	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ мол. масса 327,3
Нафтиловый красный; α -нафтиламиноазобензол [66, 67]	$C_{16}H_{13}N_3$
л-Этоксихризоидингидрохлорид; 4-этоксип-2'4'-диаминоазобензолгидрохлорид	$C_{14}H_{16}ON_4 \cdot HCl$ мол. масса 282,8
Метиловый красный; 4'-диметиламиноазобензол-2-карбоновая кис- лота; C.I. 13020	$C_{15}H_{15}N_3O_2$ мол. масса 269,3
Тропеолин 000; натриевая соль α -нафтолазобензол-п-сульфо- кислоты; α -нафтоловый оранжевый; оранже- вый I; C.I. 14600	$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$ мол. масса 350,3
Ализариновый желтый GG; натриевая соль 3'-нитро-4-оксизобензол-3- карбоновой кислоты; салициловый желтый; C.I. 14025	$C_{13}H_8O_5N_3Na$ мол. масса 309,2
Ализариновый желтый R; натриевая соль 4'-нитро-4-оксизобензол-3- карбоновой кислоты; ализариновый желтый G; C.I. 14030	$C_{13}H_8O_5N_3Na$ мол. масса 309,2
Тропеолин 0; натриевая соль 2'4'-диоксизобензол-4-суль- фокислоты; тропеолин R; C.I. 14270	$C_{12}H_9N_2O_5SNa$ мол. масса 316,3
Азо-фиолетовый; о,д-диоксизао-п-нитробензол [68—70]	$C_{12}H_9N_3O_4$
<i>Некоторые другие азоиндикаторы</i>	
4'-Диметиламиноазобензол-2-хлор-4-сульфокис- лота [62]	$C_{14}H_{14}O_3N_3ClS$ мол. масса 339,8
4'-Диметиламиноазобензол-2-бром-4-сульфокис- лота [62]	$C_{14}H_{14}O_3N_3BrS$ мол. масса 384,3

Свойства	Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
		кислая	щелочная	
Коричневато-желтый или оранжево-красный по- рошок; растворим в воде, спирте	1,2—2,3	Красная	Желтая	0,1%-ный вод- ный
Оранжево-желтый поро- шок; растворим в воде, спирте	1,3—3,2	»	»	0,04%-ный в 50%-ном спир- те
Оранжево-красный поро- шок; умеренно раство- рим в холодной воде	1,9—3,3	»	»	0,01%-ный вод- ный
Оранжево-желтый поро- шок; $t_{пл}$ 114—117 °C; растворим в спирте	2,9—4,0	»	»	0,1%-ный в 90%-ном спир- те
Оранжево-желтый кри- сталлический порошок; растворим в воде	3,1—4,4	»	»	0,04%-ный вод- ный
Блестящие темно-крас- ные или красно-бурые кристаллы; $t_{пл}$ 124 °C	3,7—5,0	»	»	0,1%-ный в 70%-ном спир- те
Темный красновато-бу- рый порошок; раство- рим в воде, спирте, ацетоне	3,5—5,5	»	Лимонно- желтая	0,2%-ный в спирте
Синевато-красные кри- сталлы; растворим в спирте	4,4—6,2	»	Желтая	0,1%-ный в спирте
Красновато-бурые кри- сталлы; растворим в воде, спирте	7,4—8,9	Желтовато- зеленая	Розовая	0,1%-ный вод- ный
Желтый порошок; рас- творим в воде, спирте	10,0—12,1	Светло- желтая	Коричневато- желтая	0,1%-ный вод- ный
Коричневато-желтый, по- чти черный порошок; растворим в воде, спирте	10,0—12,1	»	Коричневато- красная	0,1%-ный вод- ный
Оранжево-красный поро- шок; растворим в воде, спирте	11,1—12,7	Желтая	Красно- коричневая	0,1%-ный вод- ный
Темно-красный порошок; $t_{пл}$ 199—200 °C	11,0—13,0	»	Фиолетовая	Натриевая соль, 0,5%-ный вод- ный
Оранжевые кристаллы; растворим в воде	1,6—3,7 $pK_{ind}=2,70$	Красная	Желтая	Водный
Желто-оранжевые кри- сталлы; растворим в воде	1,6—3,6 $pK_{ind}=2,73$	»	»	»

Индикатор	Формула
4'-Диметиламиноазобензол-2,5-дихлор-4-сульфо-кислота [62]	$C_{14}H_{13}O_3N_3Cl_2S$ мол. масса 375,2
4'-Диметиламиноазобензол-2,6-дибром-4-сульфо-кислота [62]	$C_{14}H_{13}O_3N_3Br_2S$ мол. масса 464,2
3,5-Дибром-1-сульфобензол-(4-азо-4')-дифенил-амин, натриевая соль [63]	$C_{18}H_{12}N_3O_3Br_2SNa$
3,6-Дихлор-1-сульфобензол-(4-азо-4')-дифенил-амин, натриевая соль [63]	$C_{18}H_{12}N_3O_3Cl_2SNa$
3-Бром-1-сульфобензол-(4-азо-4')-дифениламин, натриевая соль [63]	$C_{18}H_{13}N_3O_3BrSNa$
3-Хлор-1-сульфобензол-(4-азо-4')-дифениламин, натриевая соль [63]	$C_{18}H_{13}N_3O_3ClSNa$
4'-Окси-2,4-диаминоазобензол [64]	$C_{12}H_{12}N_4O$ мол. масса 228,2
4'-Окси-3'-метил-2,4-диаминоазобензол [64]	$C_{13}H_{14}N_4O$ мол. масса 242,3
4'-Метокси-2,4-диаминоазобензол [64]	$C_{13}H_{14}N_4O$ мол. масса 242,3
4'-Метокси-2,4-диамино-5-метилазобензол [64]	$C_{14}H_{16}N_4O$ мол. масса 256,3
4'-Этокси-2,4-диамино-5-метилазобензол [64]	$C_{16}H_{18}N_4O$ мол. масса 270,3
4'-Этокси-4-оксиназобензол [64]	$C_{14}H_{14}N_2O_2$ мол. масса 242,3
Фенетол-(4-азо-4')-1-нафтиламин [64]	$C_{17}H_{17}N_3O$ мол. масса 279,3
Нитразинный желтый; двунариевая соль 2,4-динитробензолазо-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты [71—75]	$C_{16}H_8N_4O_{11}S_2Na_2$
Альфа синий; двунариевая соль 2-(4'-нитрофенилазо)-1-нафтол-4,8-дисульфокислоты [76]	
Эпсилон синий; двунариевая соль 2-(4'-нитрофенилазо)-1-нафтол-3,8-дисульфокислоты [76]	
Нитроанизоловый синий; двунариевая соль 2-(2'-метокси-4'-нитрофенилазо)-1-нафтол-4,8-дисульфокислоты [76]	
Палатиновый хромоновый черный 6 BN; натриевая соль 1-(2-окси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислоты; С.И. 15705 [77]	$C_{20}H_{18}N_2O_5SNa$
Солохромовый фиолетовый RS; натриевая соль 1-азо-м-оксинафтил-2-окси-бензол-5-сульфокислоты; С.И. 15670; протрав-ной фиолетовый 5 [78]	$C_{16}H_{11}N_2O_6SNa$
n-Нитрофенилоазон диоксивинной кислоты [79, 80]	
2,4-Динитрофенилоазон диоксивинной кислоты [79, 80]	

проболжение

Свойства	Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
		кислая	щелочная	
Оранжево-желтые кри- сталлы; растворим в воде	1,4—3,2 $pK_{ind}=2,3$	Красная	Желтая	Водный
Оранжево-желтые кри- сталлы; растворим в воде	точка пере- хода при pH 0,5	»	»	»
Оранжевый	$pH_{1/2} 0,55$	»	»	
»	$pH_{1/2} 0,26$	»	»	
»	$pH_{1/2} 0,68$	»	»	
»	$pH_{1/2} 0,76$	»	»	
	3,4—5,4	»	»	
	3,8—5,8	»	»	
	4,4—6,4	»	»	
	4,9—6,7	»	»	
	4,8—6,6	»	»	
	6,0—8,0	Светло- желтая	»	
	2,2—4,0	Фиолетовая	»	
Красные кристаллы; рас- творим в воде, 80%- ном спирте	6,4—6,8	Ярко-желтая	Синяя	Для индикатор- ной бумаги
	$pK_{ind}=9,6$	5% $NaHCO_3$: розовая 5% Na_2CO_3 : светло-пур- пурная		Для индикатор- ной бумаги
	$pK_{ind}=12,0$	При pH 8—11 розовая; при pH 12 пурпурно-ро- зовая; при pH 13 светло-пурпур- ная		
	$pK_{ind}=10,0$	При pH < 10 розовая; при pH > 10 светло-пур- пурная		
Растворима в воде	7,0—8,3	Пурпурно- красная	Цвет мор- ской волны	Натриевая соль, водный
Блеклого красновато- фиолетового цвета; растворима в воде, спирте	6,5—9,0 $pK_1=4,35$ $pK_2=7,38$ $pK_3=9,49$ 12,6—13,5	Оранжево- красная	Фиолетовая	» »
	12,3—13,3	Светло- желтая »	Темно- синяя Голубая	0,05%-ный спиртовой » »

Индикатор	Формула
2,4-Динитрофенилгидразон пировиноградной кислоты [79, 80]	
2,4-Динитрофенилгидразон ацетона [79, 80]	
<i>n</i> -Нитрофенилацетилгидразин [81]	
2,4-Динитрофенилацетилгидразин [81]	
2,4,6-Тринитрофенилацетилгидразин [81]	
2,4-Динитрофенилгидразин-2-нафтохинон-1-4-сульфо- кислоты, натриевая соль [82]	$C_{16}H_6O_9N_4Na$
Конго красный; дифенил-4,4'-бис-(2-азо-1-нафтиламин)сульфо- кислота; С.1. 22120	$C_{32}H_{24}N_6O_6S_2$ мол. масса 652,7
4,4'-бис-(<i>n</i> -Диметиламинофенилазо)стильбен-2,2'- дисульфокислота, двунатриевая соль [83]	
4,4'-бис-(<i>o</i> -Толилтриазено)стильбен-2,2'-дисуль- фокислота, двунатриевая соль [83]	
Гессияновый пурпуровый Диазосоединение [84]	
Моно- и динитробензолазопроизводные алкилкре- золов (всего 17 индикаторов) [85]	
Цимильный оранжевый (CH_3)(C_6H_7)—(HO_2S) C_6H_2 — — $N=N$ — $C_6H_4N(CH_3)_2$ [86]	$C_{18}H_{23}N_3O_3S$
<i>n</i> -Нитробензилхлорид в сочетании с диметилани- лином (CH_3) $_2NC_6H_4N=NC_6H_4CH_2N(CH_3)_2NO_2$	
α -Нафтиламином	
Диметил- α -нафтиламином	
β -Нафтиламином [87]	
Нитропроизводные соединения n - C_6H_5 — $N=N$ — C_6H_4OH 4'-нитро-	
4',6'-динитро- 2',4',6'-тринитро-	
4'-нитро-3-метил- 4',6'-динитро-3-метил-	

Продолжение

войства	Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
		кислая	щелочная	
	11,9—12,9	Светло-желтая	Красная	0,05%-ный спир- товой
	11,6—12,6	»	»	»
Крупные желтовато-коричневые кристаллы; $t_{пл}$ 196,8 °C	6,6—8,0 $pK_{ind}=7,6$ (при $t=25$ °C)	Красная	Желтая	
Тонкие золотисто-желтые иглы; $t_{пл}$ 209—210 °C	7,6—9,6 $pK_{ind}=9,1$ (при $t=25$ °C)	»	»	
Желтые пластинки; $t_{пл}$ 222—223 °C	9,0—10,6	»	»	
Чистые кристаллы; рас- творим в воде, спирте	<8,4	Розово- красная		
Коричневато-красный по- рошок; натриевая соль растворима в воде, спирте	>9,2 3,0—5,0	Фиолетовая Синяя	Красная	0,1%-ный вод- ный, преиму- щественно в виде индика- торной бумаги
Для индикатора готовят 0,1%-ный раствор	5,0 4,0	Бледно-пурпурная Синяя с фиолетовым от- тенком		0,1%-ный вод- ный
Для индикатора готовят 0,5%-ный раствор	5,0 4,0 ~4 ~3,8	Темно-желтая Очень нечеткая Тускло розовато-лиловая Четкое изменение на пур- пурную		0,5%-ный вод- ный
Обычно красные кри- сталлы	Изменение окраски при pH 8,2—11,4	Желтая	Синяя или фиолетовая	
Превосходит по качеству метиловый оранжевый		Чисто- желтая	Розовая	
Блестящие оранжево- красные пластинки	$pH_{1/2} \sim 3,3$	Оранжево- желтая	Ярко- розовая	Водный раствор нитрата или иодида
Небольшие темно-пур- пурные пластинки	$pH_{1/2} \sim 4,5$	»	Пурпурно- красная	То же
Очень мелкий темно- красный порошок	$pH_{1/2} \sim 4,5$	»	»	»
Очень тонкий светло- красный порошок	$pH_{1/2} \sim 1,3$	Желтая	Красная	»
	7,0—8,8	»	Оранжево- красная	
	6,4—8,2	»	Красная	
	5,3—7,8	»	Красно- фиолетовая	
	6,8—8,8	»	Красная	
	6,6—8,8	»	Красно- фиолетовая	

Индикатор	Формула
2',4',6'-тринитро-3-метил-	$C_{18}H_{18}N_3Cl$
4'-нитро-3,5-диметил-	
4',6'-динитро-3,5-диметил-	
2',4',6'-тринитро-3,5-диметил- [88]	
o-Этилфенилазо-1-нафтиламингидрохлорид [89]	

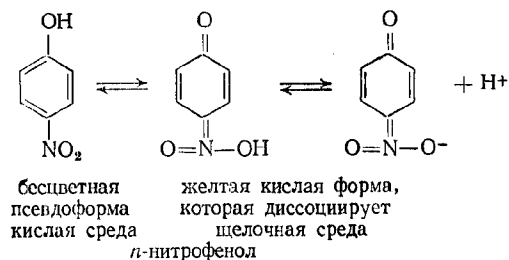
^aСм. список литературы гл. III.

При замещении метильных групп в положении 3, 5, 3' или 5' значительно усиливаются красящие свойства индикатора. Индикаторы табл. III.8, заимствованной из работы [64], отличаются резким изменением окраски; их можно использовать как в 0,1 и 0,02 М растворах, так и в присутствии борной кислоты.

Азоиндикаторы и их свойства обобщены в табл. III.8. Перечисление их неполное из-за огромного числа азоиндикаторов. Из новейших индикаторов указаны в первую очередь те, которые изменяют окраску в сильнокислых и сильноосновных средах или которые рекомендуются для специальных случаев анализа.

НИТРОИНДИКАТОРЫ

Нитроиндикаторы — это кислые индикаторы, кислотная форма которых бесцветна, а основная форма желтая. Изменение окраски связано со следующими структурными изменениями:



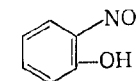
Спектр поглощения желтой основной формы нитрофенолов зависит от относительного положения гидроксильной и нитрогруппы.

Продолжение

Свойства	Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
		кислая	щелочная	
Красновато-коричневые пластинки; $t_{пл}$ 195—196 °C	5,3—7,5	Желтая	Сине-фиолетовая	2%-ный спиртовой
Оранжево-красные иглы; $t_{пл}$ 173 °C	6,6—9,0	»	Красная	
	7,8—9,2	»	Фиолетово-синяя	
Оранжево-красные иглы; $t_{пл}$ 218 °C	5,3—7,0	»	Сине-фиолетовая	
Пурпурный; $t_{пл}$ 183—188 °C	2,6—4,0	Красная	Желтая	

o-, m-, p-НИТРОФЕНОЛЫ

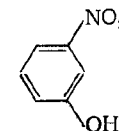
o-Нитрофенол: 2-нитрофенол; брутто-формула $C_6H_5NO_3$; мол. масса 139,1; структурная формула



Желтоватые, иногда коричневатые кристаллы со специфическим ароматическим запахом; $t_{пл}$ 44—46 °C; перегоняются с водяным паром. Хорошо растворяются в теплой воде и плохо — в холодной. Растворяется также в спирте, бензоле, диэтиловом эфире и пр. В качестве индикатора используют 0,08%-ный водный или 0,3%-ный спиртовой раствор.

Интервал перехода находится в пределах от pH 5,0 (бесцветный) до pH 7,0 (желтый). Первый желтый оттенок наблюдается при pH 5,0. Интенсивность желтой окраски достигает максимума при pH 7.

m-Нитрофенол: 3-нитрофенол; структурная формула

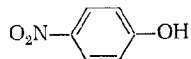


Желтоватые, иногда буроватые кристаллы, $t_{пл}$ 96—97 °C. Умеренно растворим в воде, хорошо растворяется в спирте. В качестве индикатора используют 0,08%-ный водный или 0,3%-ный спиртовой раствор.

Интервал перехода находится в пределах от pH 6,8 (бесцветный) до pH 8,6 (оранжево-желтый). Для установления интервала

перехода готовят серию буферных растворов со следующими значениями pH: 6,2—6,4—6,6—7,0—7,5—8,0—8,4—8,6—8,8. Первый желтоватый оттенок появляется при pH 6,6, интенсивность окраски достигает максимума при pH 8,6.

p-Нитрофенол: 4-нитрофенол; структурная формула



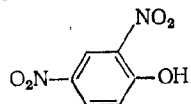
Бесцветные или желтоватые кристаллы без запаха; $t_{пл}$ 113—114 °С. При нагревании возгоняются и немного перегоняются с водяным паром. Легко растворимы в спирте, хлороформе и диэтиловом эфире, но лишь умеренно — в холодной воде. В качестве индикатора используют 0,08%-ный водный или 0,2%-ный спиртовой раствор.

Интервал перехода находится в пределах от pH 5,6 (бесцветный) до pH 7,6 (желтый). Для определения интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 5,2—5,4—5,6—5,8—6,8—7,4—7,6—7,8—8,0. Первый желтый оттенок появляется при pH 5,6, максимальная интенсивность окраски достигается при pH 7,6.

p-Нитрофенол первым из изомеров был использован в качестве индикатора. Его рекомендовал в 1904 г. Шпигель [90]. Сørenсен опробовал его для колориметрического определения pH; *m*-нитрофенол был применен позже Михаэлисом и Дьемантом [91]. Все три нитрофенола используют в качестве одноцветных индикаторов для колориметрического определения pH в отсутствие буфера по методу Михаэлиса. Розенталер [92] применил *p*-нитрофенол в качестве реагента в микроанализе, так как он дает характерные кристаллы с ионами калия, магния и аммония. *o*-Нитрофенол тоже взаимодействует с магнием и аммонием. Эндрыус [93] готовил окращенные растворы *p*-нитрофенола для сравнения при определении нитратов фенолдисульфокислотой. Яндер и Гофман [94] использовали *o*-нитрофенол для определения кальция в смесях силикатов. Реагент в абсолютном метаноле растворяет количественно окись кальция из $3CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$. Получающийся *o*-нитрофенолят кальция оттитровывают спиртовым раствором хлористого водорода. Окраска изменяется из оранжевой в желтую.

ДИНИТРОФЕНОЛЫ

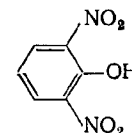
α -Динитрофенол: 2,4-динитрофенол; брутто-формула $C_6H_4N_2O_5$; мол. масса 184,1; структурная формула



Желтоватый порошок или бледно-желтые прямоугольные пластинки; $t_{пл}$ 111—114 °С. В малом количестве возгоняется без разложения. Растворим в спирте, диэтиловом эфире; слабо растворяется в холодной воде. Применяется в качестве индикатора в виде 0,05—0,1%-ного раствора в 70%-ном этиловом спирте или в виде насыщенного водного раствора.

Интервал перехода находится в пределах от pH 2,0 (бесцветный) до pH 4,7 (желтый). Для определения интервала перехода готовят серию буферных растворов со следующими значениями pH: 1,6—1,8—2,0—2,5—3,0—4,0—4,7—4,9—5,1. Первый желтоватый оттенок появляется при pH 2,0, интенсивность окраски достигает максимума при pH 4,7.

β -Динитрофенол: 2,6-динитрофенол; структурная формула



Желтоватый или коричневатый кристаллический порошок; $t_{пл}$ 62—64 °С. Перекристаллизацией из воды получают чистый препарат в виде светло-желтых тонких игол. Растворяется в воде, легко растворим в спирте, бензоле, хлороформе и диэтиловом эфире. О растворах индикатора см. α -динитрофенол.

Таблица III.9

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} НИТРОИНДИКАТОРОВ МИХАЭЛИСА (ПРИ 20 °С)

Индикатор	Ионная сила в водных растворах, μ			
	0	0,05	0,1	0,5
2,6-Динитрофенол	3,70—0,006		3,50	
2,4-Динитрофенол	4,10—0,006	3,95	3,90	3,80 (KCl)
2,3-Динитрофенол	4,86 ($t=17^\circ C$)			
2,5-Динитрофенол	5,20—0,0045	5,12	5,10	5,00 (NaCl)
3,4-Динитрофенол	5,35 ($t=17^\circ C$)			
<i>p</i> -Нитрофенол	7,15—0,011			
<i>m</i> -Нитрофенол	8,35—0,01	8,30	8,25	8,15 (NaCl)

	Концентрация спирта, % (по объему)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
2,4-Динитрофенол	4,00	4,00	4,00	4,00	4,15				
2,5-Динитрофенол	5,20	5,23	5,39	5,45	5,58	5,70	5,95	6,08	6,40
<i>p</i> -Нитрофенол	7,17	7,28	7,38	7,63	7,85	8,11	8,34	8,59	8,90
<i>m</i> -Нитрофенол	8,56	8,75	8,97	9,15	9,40	9,64	9,92	10,24	10,73

НИТРО

Индикатор	Формула	Свойства
Пикриновая кислота; 2,4,6-тринитрофенол	$C_6H_3N_3O_7$	Светло-желтые блестящие кристаллы; $t_{пл}$ 122,5 °С, растворимы в спирте, воде
β -Динитрофенол; 2,6-динитрофенол	$C_6H_4N_2O_5$ мол. масса 184,1	Желтоватые кристаллы; $t_{пл}$ 63—64 °С, растворимы в спирте, умеренно в воде
α -Динитрофенол; 2,4-динитрофенол		Светло-желтые кристаллы; $t_{пл}$ 114—115 °С, растворимы в спирте, умеренно в воде
ϵ -Динитрофенол; 2,3-динитрофенол		Желтые иглы; $t_{пл}$ 145 °С; растворимы в спирте
γ -Динитрофенол; 2,5-динитрофенол		Желтоватые кристаллы; $t_{пл}$ 104—108 °С; растворимы в спирте, умеренно в воде
δ -Динитрофенол; 3,4-динитрофенол		Светло-желтые иглы; $t_{пл}$ 134 °С; растворимы в спирте
o-Нитрофенол	$C_6H_5NO_3$ мол. масса 139,1	Светло-желтые кристаллы; $t_{пл}$ 45 °С; растворимы в спирте, умеренно в воде
p-Нитрофенол		Светло-желтые кристаллы; $t_{пл}$ 113,8; растворимы в спирте, умеренно в воде
m-Нитрофенол		Светло-желтые кристаллы; $t_{пл}$ 97 °С; растворимы в спирте, умеренно в воде
Нитрамин; 2,4,6-тринитрофенил-метилнитрамин	$C_7H_5N_6O_8$ мол. масса 287,1	Желтый порошок; растворим в спирте
сим-Тринитробензол [102]	$C_6H_3N_3O_6$	Светло-желтые кристаллы; растворимы в спирте
2,4,6-Тринитробензойная кислота	$C_7H_3N_3O_8$	—
4-Нитрокатехин [103]		Светло-желтый; $t_{пл}$ 174 °С
Динитротимол [104]		
Динитрокрезол [104]		
Динитрогваякол [104]		

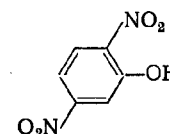
Интервал перехода находится в пределах от рН 1,7 (бесцветный) до рН 4,4 (желтый). Для определения интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями рН: 1,3—1,5—1,7—3,0—3,6—4,2—4,4—4,6—4,8. Первый желтоватый оттенок появляется при рН 1,7, интенсивность окраски достигает максимума при рН 4,4.

Таблица III.10

ИНДИКАТОРЫ

Интервал перехода, рН	Окраска		Раствор
	кислая	щелочная	
0,0—1,3	Бесцветная	Желтая	0,1%-ный в 70%-ном спирте
1,7—4,4	»	»	То же
2,0—4,7	»	»	»
3,9—5,9	»	»	»
4,0—5,8	»	»	»
4,3—6,3	»	»	»
5,0—7,0	»	»	0,08%-ный водный или 0,3%-ный спиртовой
5,6—7,6	»	»	0,08%-ный водный или 0,2%-ный спиртовой
6,8—8,6	»	»	0,08%-ный водный или 0,3%-ный спиртовой
10,8—13,0	»	Коричневая	0,1%-ный в 70%-ном спирте
11,5—14	»	Оранжевая	0,1%-ный спиртовой
12,0—13,4	»	»	0,1%-ный раствор натриевой соли в воде
3,9—6,3	Соломенно-желтая	Лимонно-желтая	1%-ный водный
2,2—3,4			1%-ный в 10%-ном спирте
2,4—3,8			1%-ный в 15%-ном спирте
5,0—7,5			1%-ный в 10%-ном спирте

γ -Динитрофенол: 2,5-динитрофенол; структурная формула



Желтоватые кристаллы; $t_{пл}$ 104–108°C. Растворяется легко в спирте, умеренно — в холодной воде. О растворах индикатора см. α -динитрофенол.

Интервал перехода находится в пределах от pH 4,0 (бесцветный) до pH 5,8 (желтый). Для установления интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 3,6—3,8—4,0—4,5—5,1—5,6—5,8—6,0—6,2. Первый желтый оттенок появляется при pH 4,0; интенсивность окраски достигает максимума при pH 5,8.

α -, β - и γ -Динитрофенолы используются главным образом для колориметрических определений pH в отсутствие буфера по методу Михаэлиса.

В табл. III.9 приведены данные о зависимости значений pK_{ind} некоторых нитроиндикаторов от ионной силы их водных растворов и от концентрации спирта, использованного для приготовления спиртовых растворов [11, 91, 95—99]. Кертес [100] определил термодинамические значения pK_{ind} динитрофенолов в 80%-ном диоксане и нашел значение 9,50 для α -динитрофенола, 8,80 для β -динитрофенола и 11,40 для γ -динитрофенола при 20°C.

Наиболее важные нитроиндикаторы приведены в табл. III.10. Наряду с рассмотренными нитрофенолами другие соединения этого типа проявляют свойства, делающие их пригодными для использования в качестве кислотно-основных индикаторов; окраска их изменяется от бесцветной (в кислой среде) до желтой (в щелочной среде). Жильбер, Лакстон и Придо [105] определили константы диссоциации нескольких из этих соединений (см. табл. III.11).

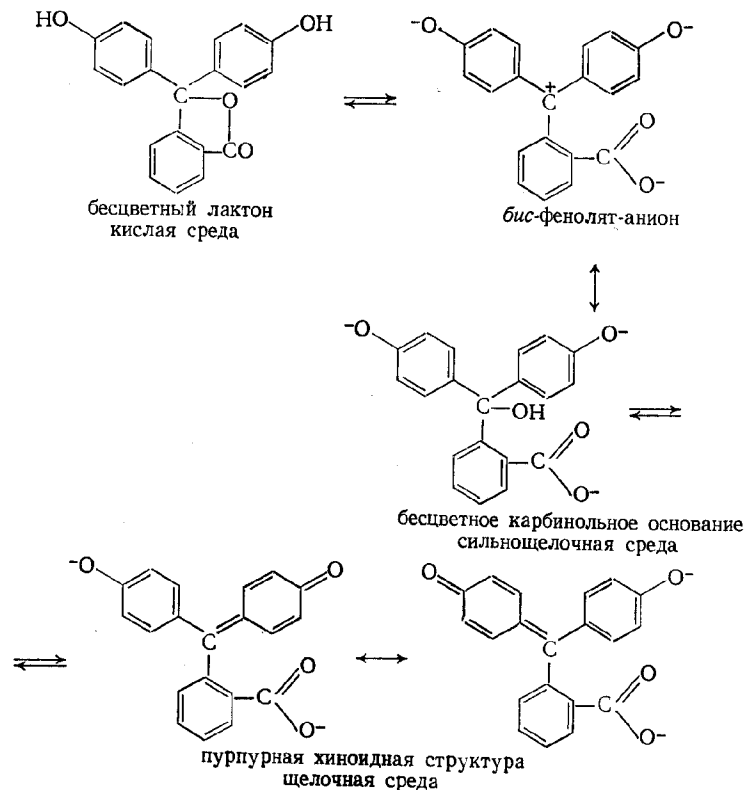
Таблица III.11

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} НЕКОТОРЫХ НИТРОИНДИКАТОРОВ
(ПРИ 25°C)

Индикатор	pK_1	pK_2
Дигидромононитрофенолы		
3-нитропирокатехин	5,73	11,03
2-нитрорезорцин	5,80	6,34
4-нитрорезорцин	5,98	—
2-нитрохинон	6,00	7,2
4-нитропирокатехин	6,45	10,96
Дигидродинитрофенолы		
2,4-динитрорезорцин	3,05	—
3,5-динитропирокатехин	3,54	10,3
4,6-динитрорезорцин	3,98	—
2,6-динитрохинон	4,00	—

ФТАЛЕИНЫ

Фталеиновые индикаторы имеют строение фенолфталеина. В твердом состоянии они бесцветны и имеют структуру лактона. В воде труднорастворимы, в спирте растворяются легко. В концентрированных кислотах фталеины слабо окрашены, в кислой среде бесцветны, а в щелочной имеют глубокую пурпурную или голубую окраску. Интервал перехода находится в области щелочных значений pH. Изменения в структуре вызывают изменения в окраске, что видно на примере фенолфталеина:



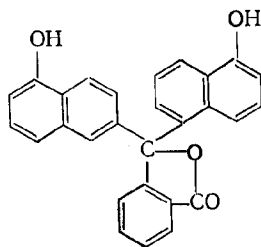
В щелочной среде сначала отщепляются протоны двух фенольных гидроксильных с образованием бис-фенолят-аниона; кроме того, связь C—O лактона подвергается гетеролизу и образуется карбоксилатный ион. Положительный заряд центрального атома углерода нейтрализуется электроном одного из фенольных кислородов, что приводит к образованию хинон-метидной связи, и система стабилизуется.

ся. Появление окраски объясняется наличием двух переходящих друг в друга хиноидных кольцевых систем и двух отрицательных зарядов, т. е. полярными свойствами молекулы [106—109].

Наиболее часто используются следующие фталены: α -нафтолфталейн, *о*-крезолфталейн, фенолфталейн, тимолфталейн и *п*-ксиленолфталейн.

α -НАФТОЛФТАЛЕИН

Брутто-формула $C_{28}H_{18}O_4$; мол. масса 418,4; структурная формула



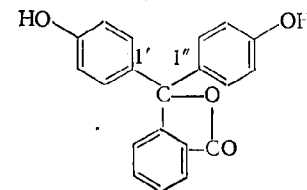
Светло-красные, серовато-зеленые или красновато-коричневые блестящие кристаллы; $t_{пл}$ 253—255 °С. Получить полностью очищенную форму трудно. α -Нафтолфталейн трудно растворяется в воде и легко в спирте. В качестве индикатора используют 0,1%-ный спиртовой раствор. Впервые его рекомендовали Сёренсен и Палич [110].

Интервал перехода α -нафтолфталейна находится в пределах от рН 7,3 (бесцветный или оранжево-желтый) до рН 8,7 (зеленовато-синий); $K_1 = 5,5 \cdot 10^{-6}$; $K_2 = 0,99 \cdot 10^{-8}$ [111]. Для определения интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями рН: 6,9—7,1—7,3—7,5—8,0—8,2—8,5—8,7—8,9—9,1. При титровании кислой среды первый зеленовато-синий оттенок появляется при рН 7,3, а в обратном направлении оранжево-желтый оттенок наблюдается при рН 8,7.

Этот индикатор можно использовать для определения конечной точки при титровании кислот в присутствии солей и спирта при условии, что ошибка, вызванная этими примесями, незначительная [112], а также для определения кислотного числа жирных масел. Конечной точкой надо считать появление темно-зеленой окраски [113]. α -Нафтолфталейн применяют также при титровании карбонатов [114]. В смеси с фенолфталейном он дает хороший смешанный индикатор.

ФЕНОЛФТАЛЕИН

Ди-*п*-диоксидифенилфталид; брутто-формула $C_{20}H_{14}O_4$; мол. масса 318,3; структурная формула



Белый или слегка желтоватый кристаллический порошок, без запаха и неустойчивый на воздухе, $t_{пл}$ 250 °С (258 °С). Нерастворим в воде, 1 г порошка растворяется в 13 мл спирта или 70 мл диэтилового эфира. Растворим в щелочных растворах. Фенолфталейн готовят путем конденсации фенола и фталевого ангидрида в присутствии безводного хлорида цинка [115, 116]. В качестве индикатора обычно применяют 0,1%-ный спиртовой раствор.

Интервал перехода фенолфталейна находится в пределах от рН 8,2 (бесцветный) до рН 9,8 (пурпурный). Для определения интервала перехода применяют серию буферных растворов со следующими значениями рН: 7,8—8,0—8,2—8,4—9,0—9,6—9,8—10,0—10,2. Значения рН, при которых появляется первое розовое окрашивание, зависит от концентрации индикатора. Интенсивность пурпурной окраски постепенно усиливается вплоть до рН 9,8; $pH_{1/2} = 9,53$. В концентрированной серной кислоте индикатор окрашивается в оранжевый цвет [117]. Интенсивность окраски пурпурных щелочных растворов при стоянии уменьшается отчасти из-за образования бесцветного карбинольного основания (это обратимое превращение), отчасти из-за необратимого окисления воздухом. В сильнощелочной среде наблюдается полное обесцвечивание вследствие образования карбинольного основания [118—121].

Фенолфталейн — один из наиболее широко используемых индикаторов, особенно при объемном определении слабых кислот. Он обладает рядом преимуществ; нечувствителен к повышенным температурам, ошибка от присутствия белковых веществ и коллоидов незначительная. Его можно широко использовать даже в растворах, содержащих спирт, только окраска щелочного раствора отличается от фиолетового тона, характерного для водного раствора. В концентрированных спиртовых растворах основная форма имеет сине-фиолетовую окраску. Фенолфталейн можно использовать при титровании органических кислот в спиртовых растворах или для определения кислотности спиртов и сложных эфиров [122, 123]. Кейуорт и Хан [124] предлагают использовать мо-

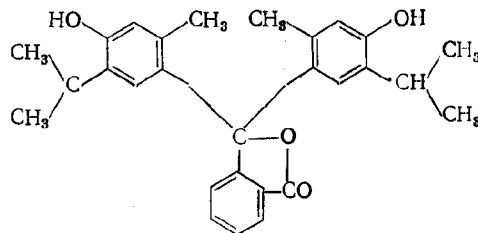
нонатрийгликолят для установления титра оснований в присутствии фенолфталеина. Удовлетворительные результаты получаются при титровании $2 \cdot 10^{-6}$ — $30 \cdot 10^{-6}$ г органических кислот в объеме $2,7 \cdot 10^{-6}$ — $40 \cdot 10^{-6}$ л в присутствии фенолфталеина [125]. Согласно исследованиям Мика [126], концентрация индикатора играет очень важную роль в микроацидиметрии. Фенолфталеин входит в состав многих смешанных индикаторов [127]. Благодаря своим качествам он пригоден для колориметрического определения pH с использованием буферных растворов или по методу Михаэлиса без буферных растворов. Окрашенная форма подчиняется закону Бера в широкой области концентраций.

Фенолфталеин можно использовать также как реагент в качественном анализе. По данным Сакса [128], некоторые нерастворимые гидроокиси металлов, например свинца, кадмия, цинка, магния и пр., при опрыскивании фенолфталеином дают окраску, которая объясняется адсорбцией индикатора. Другая группа реакций основывается на том, что в щелочной среде фенолфталеин восстанавливается цинком до бесцветного фенолфталеина. Это лейкосоединение окисляется некоторыми веществами, и тогда снова появляется красный цвет фенолфталеина. Подобный эффект наблюдается при очень небольших количествах цианид-ионов ($0,01$ — $0,05$ мг · л⁻¹) в присутствии следов сульфата меди(II). При очень малых количествах меди (10^{-4} — 10^{-5} %) введение в систему перекиси водорода приводит к увеличению скорости процесса окисления лейкосоединения [129—131].

Одно из производных фенолфталеина — фенолфталеинфосфат — используется при определении активности фермента фосфатазы. Фенолфталеинфосфат сам по себе не обладает свойствами индикатора, но в буферных растворах с pH, соответствующим щелочной области, он разрушается под действием фермента; фосфатные группы отщепляются под действием субстрата, и появляется красная окраска фенолфталеина [132, 133].

ТИМОЛФТАЛЕИН

Дитимолфталид, брутто-формула $C_{28}H_{30}O_4$; мол. масса 430,5; структурная формула



Белый порошок, $t_{пл}$ 253 °C (247 °C?). Почти нерастворимый в воде, легко растворяется в спирте. В качестве индикатора используют 0,04 или 0,1%-ный спиртовой раствор. Индикатор растворяют в 50 мл этилового спирта и доливают постепенно водой до 100 мл.

Интервал перехода индикатора находится в пределах от pH 9,3 (бесцветный) до pH 10,5 (голубой); $pH_{1/2} = 9,7$. Для определения интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 8,9—9,1—9,3—9,5—9,7—10,0—10,5—10,7—10,9. Первый голубой оттенок появляется при pH 9,3. Интенсивность окраски достигает максимума при pH 10,5. В концентрированной серной или соляной кислоте тимолфталеин имеет пурпурно-фиолетовую окраску. При стоянии интенсивность окраски голубого щелочного раствора уменьшается. Равновесие индикатора смещается в сторону кислоты, так как выпадает в осадок часть малорастворимой бесцветной формы индикатора. В сильнощелочных средах происходит обесцвечивание из-за образования карбинольного основания.

Тимолфталеин используют в объемном анализе как индикатор для титрования слабых кислот. В темноокрашенных растворах изменение окраски в присутствии тимолфталеина значительно легче обнаружить, чем в случае фенолфталеина. Тимолфталеин дает хорошие смешанные индикаторы с фенолфталеином или метиловым красным [134, 135]. Ввиду слабой растворимости его нельзя применять для колориметрического определения pH.

ДРУГИЕ ФТАЛЕИНЫ

В табл. III.12 приведены данные относительно других, реже употребляемых фталейнов. Среди них *о*-крезолфталеин [136] удобно использовать как индикатор при титровании роданид-ионов и галогенид-ионов раствором нитрата серебра; гваяколфталеин [146] и *п*-ксилолфталеин — при титровании слабых кислот; *п*-ксилолфталеин более растворим, чем тимолфталеин, и поэтому он имеет преимущество в некоторых случаях [137, 138]. Два азопроизводных фенолфталеина, синтезированные Эйхлером (отмечены звездочкой) (табл. III.12), действуют как хорошие индикаторы, но не имеют преимуществ перед фенолфталеином. Исследование индикаторов типа пиромеллитина, синтезированных Бишопом [149], необходимо продолжить; они характеризуются изменением окраски и флуоресценцией.

СУЛЬФОФТАЛЕИНЫ

Индикаторы группы сульфопфталеинов используются все шире и шире из-за их резкого изменения цвета и большой интенсивности окраски. Исходным соединением этой группы является феноло-

Индикатор	Формула	Свойства
<i>Широко известные фталеины</i>		
α -Нафтолфталеин	$C_{28}H_{18}O_4$ мол. масса 418,4	Красновато-бурые блестящие кристаллы; $t_{пл}$ 253—255 °С; растворим в спирте, умеренно в воде
о-Крезолфталеин; ди-о-крезолфталид [136, 138]	$C_{22}H_{18}O_4$ мол. масса 346,4	Белый или красновато-желтый порошок; $t_{пл}$ 220 °С; растворим в спирте
Фенолфталеин; ди-п-диоксидифенилфталид	$C_{20}H_{14}O_4$ мол. масса 318,3	Белый порошок; $t_{пл}$ 250 °С; растворим в спирте, почти нерастворим в воде
п-Ксиленолфталеин; 2',5',2'',5''-тетраметилфенолфта- леин [137, 138]	$C_{24}H_{22}O_4$	Желтый или кремовый кристаллический порошок; $t_{пл}$ 276 °С; растворим в спирте, ацетоне
Тимолфталеин; дитимолфталид	$C_{28}H_{30}O_4$ мол. масса 430,5	Белый порошок; $t_{пл}$ 253 °С (247 °С); растворим в спирте, почти нерастворим в воде

Галогенопроизводные [139—142]

Тетрабромфенолтетраиодфталеин		Желтоватый порошок; трудно растворим в спирте
Тетраиодфенолтетраиодфталеин		Белый порошок; трудно растворим в спирте
Тетрабромфенолфталеин		Белый порошок; растворим в спирте
Фенолтетраиодфталеин		Желтый порошок; трудно растворим в спирте
Тимолтетрахлорфталеин [143]		Бесцветные пучки игл; $t_{пл}$ 266 °С; растворим в ацетоне, этаноле, нерастворим в воде
Дибромтимолтетрахлорфталеин [143]		Бесцветные кристаллы; $t_{пл}$ 223—225 °С; растворим в ацетоне, бензоле, диэтиловом эфире, этаноле, почти нерастворим в воде

ЛЕИНЫ

Интервал перехода, рН	Окраска		Раствор
	кислая	щелочная	
7,3—8,7	Почти бесцветная или оранжево-желтая	Зеленовато-синяя	0,1%-ный спиртовой
8,2—9,8 $pH_{1/2}$ 9,47	Бесцветная	Красновато-фиолетовая	0,04 г индикатора в смеси 50 мл спирта и 50 мл воды
8,2—9,8 $pH_{1/2}$ 9,53 конц. H_2SO_4	» Оранжевая	пурпурная	0,1%-ный спиртовой
9,0—10,5 $pH_{1/2}$ 9,7	Бесцветная	Индиго-синяя	0,1%-ный спиртовой
9,3—10,5 $pH_{1/2}$ 9,70 конц. H_2SO_4 , HCl	» Пурпурно-фиолетовый оттенок	Синяя	0,04 или 0,1 г индикатора в смеси 50 мл спирта и 50 мл воды

7,2—9,0	Бесцветная	Синяя	
7,6—9,4	»	»	
7,6—9,4	»	Фиолетовая	
8,2—10,0	»	Синевато-фиолетовая	
9,2—10,0	»	Синяя	
8,4—8,8	»	»	

Индикатор	Формула	Свойства
<i>Азопроизводные фенолфталеина</i> [144] ^a		
$ \begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4^* \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1,4-\text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{SO}_3\text{H} \end{array} $		Растворим в спирте
$ \begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4-\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ 1,4-\text{C}_6\text{H}_4 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4-1,4 \\ \text{SO}_3\text{H} \quad \quad \quad \text{SO}_3\text{H} \end{array} $		Растворим в воде и спирте
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4^* \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1,4-\text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}_3 \end{array} $		Растворим в спирте
$ \begin{array}{c} \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4^* \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1,4-\text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}_3 \end{array} $		» »
$ \begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4^* \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1,4-\text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}_3 \end{array} $		» »
$ \begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1,2-\text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{NO}_2 \end{array} $		» »

Некоторые другие фталеины

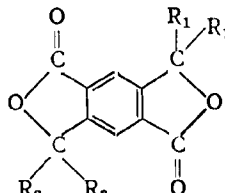
Фенол-м-крезолфталеин; 2'-метилфенолфталеин [138]	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Желтоватый порошок; растворим в ацетоне, этанол, ледяной уксус- ной кислоте
м-Крезолфталеин [138]	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$	$t_{\text{пл}} 145^\circ\text{C}$; растворим в этанол, метаноле, аце- тоне, ледяной уксусной кислоте
виц-м-Ксиленолфталеин 3',5',3'',5''-тетраметилфенолфта- леин [145]	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$	
Гваяколфталеин [146]		
Карвакролфталеин [147]	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$	Бесцветные кристаллы; $t_{\text{пл}} 294^\circ\text{C}$
Фенолхинолеин [148]		Подобен фенолфталеину

Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
	кислая	щелочная	
8,0—9,6	Ярко-желтая	Темно-красная	0,2%-ный спиртовой 0,2%-ный водный
9,4—10,6	Желтая	Красновато-корич- невая	0,1—0,2%-ный спирто- вой
8,2—9,6	Ярко-желтая	Темно-красная	0,2%-ный спиртовой
8,8—10,6	Бледно-желтая	Красная	0,5%-ный спиртовой
			То же

pH _{1/2} 9,92	Бесцветная	Красная	
pH _{1/2} 9,74 конц. H ₂ SO ₄	» Красная	Фиолетово-красная	
8,5—9,9	Бесцветная	Фиолетовая	0,1%-ный спиртовой
8,4—10,2 pK _{ind} = 9,7 pH 10,2 9,5—10,0 конц. H ₂ SO ₄ pK ₁ = 8,5 pK ₂ = 9,6	» Фиолетовая Бесцветная Пурпурно-красная	Фиолетово-синяя Синяя	Спиртовой

^a В приводимых формулах C₂₀H₁₃O₄ (или C₂₀H₁₂O₄) — остаток фенолфталеина. Соединения,

отмеченные звездочкой, синтезированы Эйхлером.

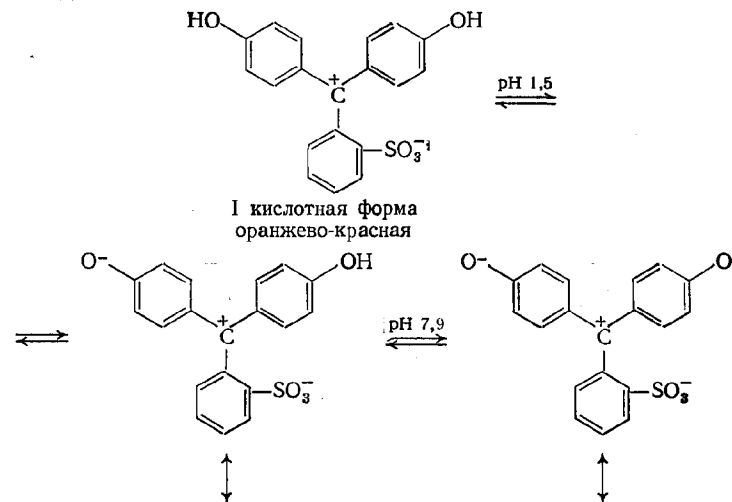
Индикатор	Формула	Свойства
		
	R_1	R_2
Фенол	Фенол	
8-Оксихиолин	8-Оксихиолин	
$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
Резорцин	Резорцин	
Фенол	Резорцин	
Диметиланилин	Диметиланилин	

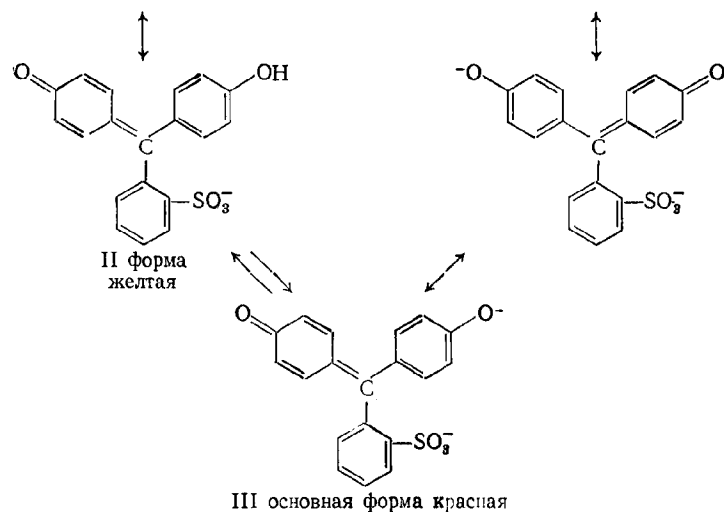
вый красный (фенолсульфоталеин). Приготовление наиболее важных сульфоталеинов описали Кларк и Лабс [150] в классической работе, вышедшей в 1915 г. Они исходили из *o*-сульфобензолдихлорида, расплавленного хлорида цинка и фенола; в некоторых синтезах брали другие фенолы или другие галогенпроизводные. Галогенированные индикаторы можно получить также путем последовательного галогенирования. Растворы этих индикаторов обычно окрашены в желтый цвет, щелочные растворы бывают красные, голубые и фиолетовые. В сильнощелочной среде эти цвета бледнее, так же как окраска фталейнов из-за образования карбинольных оснований. В сильноокислой среде наблюдается изменение окраски, но цвета получаются менее интенсивные, чем в соответствующих щелочных растворах. Такое изменение окраски появляется в случае некоторых сульфоталеинов при pH порядка 0—2, поэтому эти индикаторы можно использовать для определения конечной точки при низких значениях pH (крезоловый красный, *m*-крезоловый пурпуровый, тимоловый синий). Структурные изменения, приводящие к изменению окраски, можно показать на примере фенолового

Продолжение

Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
	кислая	щелочная	
10,3—12	Бесцветная	Розовая	
10—11,5	Желтая	Зеленая	
9—10,9	Бесцветная	Пурпурная	
pH > 8 Красная	Розовая	Красная	
pH > 6 »	»	»	
4—5,6	Желтая	Синяя	

красного:





Отщепление одного протона от фенолового красного нарушает симметричность структуры, а отщепление второго протона снова приводит к симметрии. Последовательная диссоциация обуславливается главным образом зарядом, который остается у молекулы после диссоциации первого протона и который препятствует отрыву второго протона. Кислород, несущий отрицательный заряд после диссоциации первого протона, является лучшим донором электрона для центрального атома углерода, чем оставшаяся гидроксильная группа, и вследствие этого образуется хиноидное кольцо с одной стороны молекулы. бис-Фенолят-иону, образовавшемуся при дальнейшей диссоциации, соответствуют две системы с хиноидными кольцами; с их образованием появляется темно-красная окраска. Оранжево-красная окраска в сильноокислой среде объясняется, по-видимому, тоже симметричной структурой. Оба гидроксильных атома участвуют в переносе электрона к центральному атому углерода, но атомы кислорода гидроксильных групп менее пригодны для переноса электрона, чем О⁻-группы. Симметричные структуры всегда устойчивее асимметричных, они поглощают свет в области более длинных волн, и окраска их темнее. Это явление объясняется кислотными свойствами индикаторов. По данным Шварценбаха [1], асимметричные структуры устойчивы при рН около 6, например асимметричная желтая форма сульфотфалеинов.

На способность кислотной формы (I) присоединять протон и на длину волны максимума поглощения влияет введение в молекулу галогена. Например, феноловый красный имеет оранжево-красную окраску в сильноокислой среде, а бромфеноловый синий —

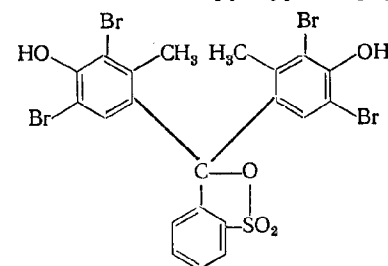
фиолетово-красную. Введение галогена в фенольное кольцо смещает интервал перехода рН в сторону низких значений рН. Основная форма (III) устойчива даже при высоких значениях рН, причем сульфотфалеины легче образуют карбинольные основания, чем фталеины. Это, по-видимому, можно объяснить электростатическим эффектом ионогенной сульфогруппы, вследствие чего вблизи центрального углеродного атома получается низкая концентрация отрицательных гидроксильных ионов.

Некоторые сульфотфалеины обладают дихроизмом, например бромфеноловый синий и бромкрезоловый пурпуровый. В щелочных растворах эти красители имеют синюю окраску в тонком слое и красную в совсем тонком слое.

Наиболее важными сульфотфалеиновыми индикаторами являются: бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпуровый, бромфеноловый синий, бромтимоловый синий, хлорфеноловый пурпуровый, бромфеноловый синий, бромтимоловый синий, хлорфеноловый красный, м-крезоловый пурпуровый, крезоловый красный, феноловый красный и тимоловый синий.

БРОМКРЕЗОЛОВЫЙ ЗЕЛЕНый

Тетрабром-м-крезолсульфотфалеин; 3,3',5,5'-тетрабром-м-крезолсульфотфалеин; бромкрезоловый синий; брутто-формула $C_{21}H_{14}O_5Br_4S$; мол. масса 698,0; структурная формула



Розовый, иногда коричневатый порошок. Ориндорф и Парди [151] синтезировали его в форме бесцветного лактона; $t_{пл}$ кристаллов 218—219°C. Можно также получить его в форме кирпично-красного аморфного гидрата хиноидной структуры. При нагревании эта форма теряет воду и превращается в бесцветную или слегка розовую лактонную форму. Индикатор умеренно растворим в воде, ледяной уксусной кислоте и бензоле, легко растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, этилацетате и разбавленных растворах едких щелочей. В качестве индикатора употребляют 0,1%-ный раствор в 20%-ном этиловом спирте или 0,04%-ный щелочной водный раствор. В последнем случае 0,04 г бромкрезолового зеленого

растворяют в 0,58 мл 0,1 М гидроокиси натрия, а затем доливают дистиллированной водой до 100 мл.

Интервал перехода бромкрезолового зеленого находится в пределах от рН 3,8 (желтый) до рН 5,4 (синий). В сильнокислой среде ($[H^+] > 2$ М) окраска сначала оранжевая, потом фиолетовая. Для определения интервала перехода готовят серию буферных растворов со следующими значениями рН: 3,4—3,6—3,8—4,0—4,7—5,2—5,4—5,6—5,8. Первоначальная желтая окраска по мере повышения рН изменяется; первый зеленоватый оттенок появляется при рН 3,8; при проведении процесса в противоположном направлении в сторону низких значений рН синяя окраска изменяется и при рН 5,4 появляется глубокая зеленая окраска. Значения pK_{ind} бром-

Таблица III.13
ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} БРОМКРЕЗОЛОВОГО ЗЕЛЕНОГО

Растворитель	Ионная сила (μ)	pK_{ind}
Вода ($t=20^\circ\text{C}$)	0	4,90 ($t=15-30^\circ\text{C}$)
	0,01	4,80
	0,05	4,70
	0,1	4,66
	0,5	4,50 (KCl)
	1 моль·л ⁻¹ KCl	4,44
	2 моля·л ⁻¹ KCl	4,54
	3 моля·л ⁻¹ KCl	4,63
CH ₃ OH	—	9,8
C ₂ H ₅ OH (10%-ный)	—	4,92
C ₂ H ₅ OH (20%-ный)	—	5,17
C ₂ H ₅ OH (абсолютный)	—	10,65
n-C ₄ H ₉ OH	—	10,08 ($t=25^\circ\text{C}$)
Гликоль (20%-ный)	—	4,83
Гликоль (40%-ный)	—	5,07

ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА БРОМКРЕЗОЛОВОГО ЗЕЛЕНОГО

Растворитель	рН
Вода	3,8—5,4
Ацетон (90%-ный)	8,3—9,8

крезолового зеленого в водных растворах различной ионной силы и в некоторых неводных растворителях приведены в табл. III.13 [11—14, 152—155].

Бромкрезоловый зеленый, как индикатор, обладает прекрасными свойствами. Его рекомендуют употреблять при кислотно-основном титровании вместо метилового красного. Бейли [156] нашел, что интервал перехода бромкрезолового зеленого находится близко от значения рН растворов хлорида аммония и сульфата аммония, поэтому предлагает применять его при титровании аммиака. Некоторые авторы используют его при титровании карбонатов и свободных алкалоидов, особенно лекарственных экстрактов [157].

Для определения стойкости жиров при хранении с применением пробы Свифта Хубата [158] использовал бромкрезоловый зеленый вместо органолептического метода и титрования перекисей для установления конечной точки индукционного периода. Для этого пропускается воздух сначала через растопленный жир при 100°C , а затем через 10 мл раствора индикатора. О достижении конечной точки индукционного периода судят по моменту изменения окраски индикатора.

Бромкрезоловый зеленый входит в состав смешанных индикаторов. Смесь метилового красного и бромкрезолового зеленого (1:5) резко изменяет окраску с винно-красной на зеленую при рН 5,1. Эту смесь предложили Ма и Чуацага [159] в качестве индикатора при титровании аммиака по методу определения азота по Кьельдалю, когда аммиак поглощают 0,2%-ным водным раствором борной кислоты и титруют непосредственно 0,01 М раствором соляной кислоты. Для определения содержания связанного азота в стали и железе Хирано использовал ту же смесь [160]. По данным Купера [161], этот индикатор благодаря четкости изменения окраски больше подходит для определения содержания карбонатов в природных водах, чем другие применяемые для этой цели индикаторы. Его можно также использовать при титровании фосфатов до рН 4,6. Питерс [162] работал со смесью метилового красного и бромкрезолового зеленого (1:1) при титровании аммиака. Хулл [163] нашел, что смесь бромкрезолового зеленого с метиловым оранжевым удобна для определения общей щелочности. Эта же смесь индикаторов предложена для установления эквивалентной кислотности и основности искусственных удобрений [164]. Грин [165] для титрования соды использует смесь из 6 ч. 0,1%-ного тимолового синего, 1 ч. 0,1%-ного крезолового красного и 14 ч. 0,1%-ного бромкрезолового зеленого. Изменение окраски наблюдается при рН ~ 4. Хопнер [166] испробовал для титрования насыщенных сахарных растворов смешанный индикатор следующего состава: 4 ч. 0,2%-ного спиртового раствора бромкрезолового зеленого и 1 ч. 0,2%-ного спиртового раствора диметилового желтого. Окраска резко изменяется из синей в щелочной среде на oran-

жево-желтую в кислой среде. Пенг и Чу [167] приготовили порошкообразный смешанный индикатор, содержащий бромкрезоловый зеленый для быстрого и точного определения реакции почвы: навески по 0,1 г бромкрезолового зеленого, бромкрезолового пурпурового и крезолового красного растирали с 5,9 мл 0,1 М раствора гидроокиси натрия в небольшом количестве воды. Этот концентрированный раствор смешивали с нейтральным сульфатом бария, доводили pH до 6,8 и выпаривали досуха на паровой бане. Сухой остаток растирали и просеивали через сито с величиной отверстий 100 меш. Затем к порошку индикатора добавляли разбавленный раствор коллодия, снова сушили и растирали. На белую фарфоровую пластинку помещали суспензию исследуемой почвы и тщательно посыпали поверхность порошком индикатора до полного покрытия почвы. Через 5 мин сравнивали окраску со стандартом (нанесенная краска на бумагу).

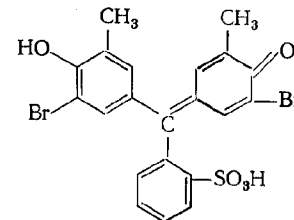
Бромкрезоловый зеленый можно с успехом применять во многих случаях для установления конечной точки кислотно-основных реакций в неводных средах. Так, Дэвис и Хетцер [168] титровали основания в смеси бензола и метилового спирта (4:1) дифенилфосфатом в присутствии бромкрезолового зеленого. Райс, Зуфанти и Ладер [169] считают, что это подходящий индикатор для титрования Льюисовых кислот и оснований в апротонных растворителях (бензол, хлорбензол, 1,2-дихлорэтан). Для определения свободной окиси кальция в извести и силикатных продуктах экстрагируют CaO этиленгликолем или глицерином, разбавляют раствор этиловым спиртом и титруют соляной кислотой в присутствии бромкрезолового зеленого [170].

Цомбори и Поллак [171] с успехом применили бромкрезоловый зеленый в качестве адсорбционного индикатора для меркурометрического определения бромид- и хлорид-ионов. В точке эквивалентности окраска резко изменяется с желтой на фиолетовую, особенно в случае бромид-ионов. Матсуо [172] использовал для этой же цели смешанный индикатор бромкрезолового зеленого и бромфенолового синего. Зиновьев и Соловьева [173] предложили проводить меркуриметрическое определение хлоридов в присутствии смешанного индикатора из бромкрезолового зеленого и дифенилкарбазона. В точке эквивалентности окраска раствора изменяется с желтой на фиолетовую. Бромкрезоловый зеленый используют при доведении pH до нужного значения перед началом титрования.

Исследования Хориоки [174], а также Томиса и Котиониса [175] показали, что сульфоталениновые красители реагируют с органическими основаниями с образованием окрашенных продуктов присоединения, растворимых в органических растворителях, особенно в хлороформе. Этим методом можно определять колориметрически некоторые основания, главным образом алкалоиды.

БРОМКРЕЗОЛОВЫЙ ПУРПУРОВЫЙ

Дибром-*о*-крезолсульфоталейн; 5,5'-дибром-*о*-крезолсульфоталейн; брутто-формула $C_{21}H_{16}O_5Br_2S$; мол. масса 540,2; структурная формула



Оранжево-желтый, иногда кирпично-красный порошок. Легко растворяется в спирте и разбавленных растворах гидроокисей щелочных металлов, но слабо растворяется в воде. Спиртовой раствор окрашен в зеленый цвет. Для приготовления раствора индикатора растирают 0,04 г бромкрезолового пурпурового с 0,74 мл 0,1 М раствора гидроокиси натрия, после растворения доливают дистиллированной водой до 100 мл и получают 0,04 %-ный водный раствор натриевой соли красителя. Можно использовать 0,1 %-ный раствор в 20 %-ном этиловом спирте.

Интервал перехода бромкрезолового пурпурового находится в пределах от pH 5,2 (желтый) до pH 6,8 (пурпурный). В сильнокислых растворах минеральных кислот ($[H^+] > 1 M$) желтая окраска превращается в оранжевую, а затем в фиолетовую. Для определения интервала перехода готовят серию буферных растворов со следующими значениями pH: 4,8—5,0—5,2—5,4—5,8—6,2—6,8—7,0—7,2. При переходе от низких к высоким значениям pH пурпурный оттенок появляется при pH 5,2 в желтом растворе, а при обратном титровании пурпурного раствора в сторону низких значений pH желтоватый оттенок наблюдается при pH 6,8. Значения $pK_{\text{та}}$ бромкрезолового пурпурового в водных растворах различной ионной силы и в некоторых неводных растворителях приведены в табл. III.14 [11—14].

Кларк и Лабс [150] предложили применять бромкрезоловый пурпуровый для колориметрического определения pH, однако он не подходит для этой цели, так как обладает дихроизмом. Его используют также в методе Джилеси. В кислотно-основном титровании в водных растворах его можно с успехом использовать для определения алкалоидов (особенно лекарственных экстрактов [157]), при титровании оснований дифенилфосфатом в смеси бензол — метиловый спирт [168], при определении некоторых Льюисовых кислот и оснований в апротонных растворителях [169] и т. д. Меротра [176] считает, что это хороший адсорбционный индикатор для титрования роданид-ионов, даже если титровать 0,01 М раст-

Таблица III.14

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} БРОМКРЕЗОЛОВОГО ПУРПУРОВОГО

Растворитель	Ионная сила (μ)	pK_{ind}
Вода ($t=20^\circ\text{C}$)	0	6,40—0,005 ($t=20^\circ\text{C}$)
	0,01	6,28
	0,05	6,21
	0,1	6,12
	0,5	5,9 (KCl)
CH_3OH	—	11,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	12,05

ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА БРОМКРЕЗОЛОВОГО ПУРПУРОВОГО

Растворитель	pH
Вода	5,2—6,8
Ацетон (90%-ный)	9,6—11,1

вором нитрата серебра. Томис и др. [174, 175] нашли, что органические основания, главным образом алкалоиды, дают окрашенные соединения с индикатором, которые можно экстрагировать хлороформом и определять колориметрически.

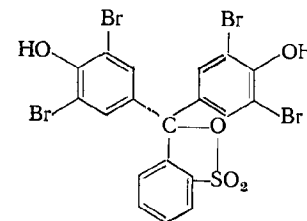
Мандль [177] использует бромкрезоловый пурпуровый в качестве метки в хроматографии аминокислот. Ромито [178] получил патент на метод проверки свежести замороженных пищевых продуктов при помощи бромкрезолового пурпурового. Если продукт был разморожен и находился в таком состоянии достаточно долгое время, о качестве его можно судить визуально при помощи бромкрезолового пурпурового. Смесь бромкрезолового пурпурового, бромкрезолового зеленого и крезолового красного применяют в виде порошкообразного индикатора для быстрого и точного определения реакции почвы [167].

Черномордик [179] предложил использовать в бактериологии молоко, окрашенное бромкрезоловым пурпуровым, которое более чувствительно к изменениям pH, чем молоко, окрашенное лакмусом. Для приготовления индикатора 1 л снятого молока смешивают с равным объемом воды и 1,5 мл 1%-ного спиртового раствора бромкрезолового пурпурового и доводят смесь до нейтральной реакции. Правильно приготовленная смесь имеет светло-голубую окраску. Желтая окраска указывает на слабокислую среду, а фиолетовая окраска — на щелочную. В присутствии индикатора микро-

организмы, образующие кислоты, окрашивают молоко в светло-желтый цвет, а микроорганизмы, образующие основания, — в фиолетовый. Можно приготовить соответствующую индикаторную бумагу.

БРОМФЕНОЛОВЫЙ СИНИЙ

Тетрабромфенолсульфоталейн; 3,3',5,5'-тетрабромфенолсульфоталейн; брутто-формула $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Br}_4\text{S}$; мол. масса 670,0; структурная формула



Бромфеноловый синий представляет собой светло-оранжевый, иногда коричневатый кристаллический порошок. По данным Ордорфа и Шервуда [180], практически бесцветные призмы получаются при кристаллизации из ледяной уксусной кислоты. Был получен также темно-красный хиноидный гидрат, который при нагревании превращается в бесцветную лактонную форму. Бромфеноловый синий слабо растворим в воде и диэтиловом эфире, но хорошо растворяется в спирте или разбавленном растворе гидроокиси щелочного металла. В качестве индикатора применяют 0,1%-ный раствор кислотной формы индикатора в 20%-ном этиловом спирте или 0,04%-ный водный раствор натриевой соли красителя. Для приготовления последнего раствора 0,04 г кислотной формы индикатора растирают с 0,6 мл 0,1 М раствора гидроокиси натрия и доливают дистиллированной водой до 100 мл.

Интервал перехода бромфенолового синего находится в пределах от pH 3,0 (желтый) до pH 4,6 (пурпурный). Для определения интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 2,6—2,8—3,0—3,9—4,2—4,4—4,6—4,8—5,0. Если начать титровать желтый раствор и повышать значения pH, то первый пурпурный оттенок наблюдается при pH 3,0, а в обратном направлении первый желтоватый оттенок в пурпурном растворе появляется при pH 4,6. Значения pK_{ind} бромфенолового синего, определенные в водных растворах различной ионной силы и в некоторых неводных растворителях, приведены в табл. III.15 [11—14, 154, 181].

Бромфеноловый синий был использован для колориметрического определения pH по методике Джилеспи, хотя из-за дихроизма он не подходит для этой цели. Хорат [182] рекомендует применять его в качестве индикатора при определении кислотности искусст-

Таблица III.15

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЕГО

Растворитель	Номинальная сила (μ)	pK_{ind}
Вода ($t=20^\circ\text{C}$)	0	4,10 ($t=15-25^\circ\text{C}$)
	0,01	4,06
	0,05	4,00
	0,1	3,85
	0,5	3,75 (KCl)
CH_3OH	—	8,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10 %-ный)	—	4,05
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (20 %-ный)	—	4,20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (абсолютный)	—	9,5
Гликоль (20 %-ный)	—	4,04
Гликоль (40 %-ный)	—	4,23

ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЕГО

Растворитель	pH
Вода	3,0—4,6
Ацетон (90 %-ный)	6,5—8,3

венных удобрений. Его можно использовать также при титровании алкалоидов [157] и при нейтрализации оснований дифенилфосфатом в смеси бензол — метиловый спирт [168] и т. д.

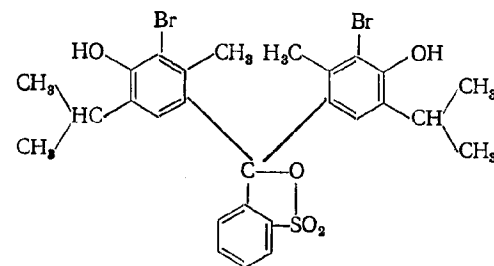
В качестве адсорбционного индикатора его впервые применил Кольтгоф [183] при титровании хлорид-ионов или хлорид- и иодид-ионов раствором нитрата серебра в присутствии уксусной кислоты. Роданид-ионы тоже можно титровать argentометрически даже в 0,004 М растворах, если pH ниже 3. В точке эквивалентности фиолетовая окраска суспензии переходит в зеленую [176]. Аммиак и роданид при совместном присутствии можно определить после нейтрализации аммиака азотной кислотой [184]. Содержание хлоридов в соевом соусе тоже можно оттитровать с достаточной точностью argentометрически в кислой среде [185]. Цомбори [186] использовал бромфеноловый синий в качестве индикатора при меркуриметрическом определении хлоридов и бромидов. Из-за адсорбции индикатора осадки Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 окрашиваются в желтый цвет, а в точке эквивалентности снова становятся фиолето-

выми. Можно проводить обратное титрование. В этом случае осадок имеет фиолетовый цвет до наступления точки эквивалентности из-за адсорбции соединения ртути(II) с красителем. Меротра [187] использовал бромфеноловый синий в качестве адсорбционного индикатора в осадительном анализе солей таллия(I). Стандартный раствор иодида титруют в слабокислой среде раствором сульфата или нитрата таллия(I). Окраска осажденного иодида таллия(I) изменяется в точке эквивалентности с желтой на зеленую. Можно также определять ионы серебра и таллия при их совместном присутствии. Коксис [188] ввел бромфеноловый синий для гидролитического объемного осаждения ионов ртути(II) и фосфат-ионов. Кларк сообщил [189], что смесь дифенилкарбазона и бромфенолового синего (2 г дифенилкарбазона и 0,5 г бромфенолового синего в 100 мл этилового спирта), использованная при меркуриметрическом титровании хлоридов, изменяет в конечной точке желтую окраску на фиолетовую.

Подобно бромкрезоловому зеленому и бромкрезоловому пурпуровому, бромфеноловый синий тоже удобен для колориметрического определения алкалоидов [175]. Природные белковые вещества (казеин, гемоглобин, яичный белок, желатин) можно обнаружить из-за их способности препятствовать изменению окраски индикатора. Для этого смешивают на пластинке 0,05 мл исследуемого раствора с одной каплей бромфенолового синего и добавляют кислоту или щелочь [190]. Коксис [191] рекомендует бромфеноловый синий в качестве реагента для обнаружения ртути, свинца и урана методом капельного анализа. Уже 0,02 мг ионов ртути(II) дают желтое пятно, окруженное светло-голубым кольцом, а ионы ртути(I) дают красновато-коричневое пятно тоже со светло-голубым кольцом. Фиолетово-красное кольцо получается в присутствии 0,025 мг свинца. Уран дает резкую красновато-коричневую окраску. Сам бромфеноловый синий дает фиолетовое пятно.

БРОМТИМОЛОВЫЙ СИНИЙ

Дибромтимолсульфоталеин; 3,3'-дибромтимолсульфоталеин; брутто-формула $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Br}_2\text{S}$; мол. масса 624,4; структурная формула



Орндорф и Корнуэлл [192] синтезировали его в бесцветной или светло-розовой лактонной форме. Бромтимоловый синий образует окрашенный хиноидный гидрат, который теряет воду при нагревании и превращается в бесцветное соединение. Гидрат имеет вид мелких почти черных кристаллов. В измельченном состоянии получается красный порошок. Бромтимоловый синий растворяется легко в метиловом спирте, этиловом спирте, диэтиловом эфире и разбавленных растворах едких щелочей, а плохо растворяется в воде и бензоле. В качестве индикатора употребляют 0,1%-ный раствор его в 20%-ном этиловом спирте или 0,04%-ный водный раствор его натриевой соли. Для приготовления водного раствора 0,04 г кислотной формы индикатора растирают с 0,64 мл 0,1 М раствора гидроокиси натрия и после растворения доливают дистиллированной водой до 100 мл.

Интервал пересхода бромтимолового синего находится в пределах от рН 6,0 (желтый) до рН 7,6 (синий). В концентрированных неорганических кислотах ($[H^+] > 4$ М) окраска становится розовой, затем фиолетовой. Для установления интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями рН: 5,6—5,8—6,0—6,2—6,8—7,2—7,6—7,8—8,0. При переходе от низких к высоким значениям рН первый зеленоватый оттенок в желтом растворе появляется при рН 6,0; при ведении процесса в обратном направлении зеленовато-синий оттенок проявляется при рН 7,6. Максимум поглощения желтой окраски находится при длине волны 435 нм, а синей окраски — при 620 нм [193]. Значения pK_{ind} бромтимолового синего, определенные в водных растворах различной ионной силы и в некоторых неводных растворителях, приведены в табл. III.16 [11—14, 29, 194].

Бромтимоловый синий можно с успехом использовать для колориметрического измерения рН. Он входит в состав смешанных индикаторов и является хорошим индикатором для нейтрализации в водных растворах. Кричфилд и Джонсон [29] титруют слабые основания в концентрированных водных растворах нейтральных солей в присутствии бромтимолового синего. Кольтоф [195] считает, что это подходящий индикатор для титрования *n*-оксибензойной кислоты как одноосновной. Его используют также при определении титра гидроокиси бария с помощью сульфаминовой кислоты [196] и при нейтрализации оснований дифенилфосфатом в смешанном растворителе бензол — метиловый спирт [169] и т. д.

Используемый в виде адсорбционного индикатора бромтимоловый синий резко изменяет окраску при титровании роданида нитратом серебра. При избытке ионов серебра бесцветный осадок превращается в синий [176].

Бромтимоловый синий дает с алкалоидами окрашенный комплекс, который можно экстрагировать хлороформом [174, 175]. Его можно использовать для проверки свежести замороженных пище-

Таблица III.16

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} БРОМТИМОЛОВОГО СИНЕГО

Растворитель	Ионная сила (μ)	pK_{ind}
Вода ($t=20^\circ\text{C}$)	0	7,30 ($t=15-30^\circ\text{C}$)
	0,01	7,19
	0,05	7,13
	0,1	7,10
	0,5	6,9 (KCl)
CH ₃ OH		12,4
C ₂ H ₅ OH (10%-ный)		7,49
C ₂ H ₅ OH (20%-ный)		7,85
C ₂ H ₅ OH (абсолютный)		13,2
Гликоль (20%-ный)		7,42
Гликоль (40%-ный)		7,69

ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА БРОМТИМОЛОВОГО СИНЕГО

Растворитель	рН
Вода	6,0—7,6
Ацетон (90%-ный)	11,4—12,8
Раствор LiCl (8 М)	6,2—7,5
Раствор CaCl ₂ (4,5 М)	6,1—7,4

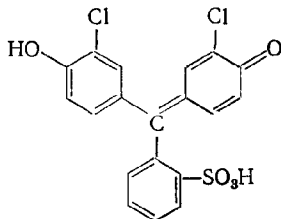
вых продуктов [178]. Кембл и Мак-Ферсон [197] используют бромтимоловый синий как индикатор для опрыскивания аминокислот в количественной одномерной хроматографии на бумаге. Индивидуальные аминокислоты обнаруживаются в виде желтых полос (кислых) на синем щелочном фоне. При бактериологических исследованиях окрашивают молоко бромтимоловым синим вместо лакмуса. Микроорганизмы, синтезирующие кислоты, вызывают окрашивание в ярко-желтый цвет, а микроорганизмы, синтезирующие основания, изменяют зеленую окраску молока в присутствии бромтимолового синего в синий цвет [179].

По данным Таплина и Дугласа [198], бромтимоловый синий можно использовать для дозиметрии γ - и рентгеновского излучения. В дозиметр впаивают внутренний контейнер, содержащий две жидкие фазы, из которых одна — хлороформ, а другая — водный

раствор красителя-индикатора. Водный раствор имеет рН 6,6—7,2 и содержит 0,9—12 мг/мл красителя. Объемное соотношение фазы хлороформа к водной фазе составляет 5—15 к 1. Хлороформ должен быть особой чистоты. Между количеством образующейся кислоты и силой излучения существует линейная зависимость.

ХЛОРФЕНОЛОВЫЙ КРАСНЫЙ

Дихлорфенолсульфоталеин; 3,3'-дихлорфенолсульфоталеин; брутто-формула $C_{19}H_{12}O_5Cl_2S$; мол. масса 423,3; структурная формула



Желтовато-коричневое, иногда коричневатое-красное вещество, легко растворимое в спирте или разбавленной гидроокиси щелочного металла, в воде растворяется очень слабо; иногда получается в виде зеленовато-коричневых очень мелких кристаллов [199] с $t_{пл}$ 261—262 °С. Применяется в качестве индикатора в виде 0,1%-ного раствора в 20%-ном этиловом спирте или в виде 0,04%-ного водного раствора его натриевой соли. Для этого 0,04 г индикатора растирают с 0,94 мл 0,1 М раствора гидроокиси натрия и затем доливают водой до 100 мл.

Интервал перехода хлорфенолового красного находится в пределах от рН 4,8 (желтый) до рН 6,4 (пурпурный). При $[H^+] > 1$ М раствор имеет оранжевую окраску. Для определения интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями рН: 4,4—4,6—4,8—5,2—5,8—6,0—6,4—6,6—6,8. В желтом растворе при изменении рН от низких значений к высоким пурпурный оттенок появляется при рН 4,8; при противоположном изменении рН желтый оттенок в пурпурном растворе наблюдается при рН 6,4. В табл. III.17 [11, 152] приведено несколько значений pK_{ind} для хлорфенолового красного.

Хлорфеноловый красный можно использовать как адсорбционный индикатор при меркурометрическом определении хлоридов и бромидов. Изменение окраски происходит особенно резко при титровании бромидов; при этом желтая окраска переходит в фиолетовую [171]. Замороженные пищевые продукты можно упаковывать с добавкой хлорфенолового красного; изменение его окраски укажет на разложение продукта вследствие повышения температуры [178]. Этот индикатор можно использовать в дозиметрии γ - и

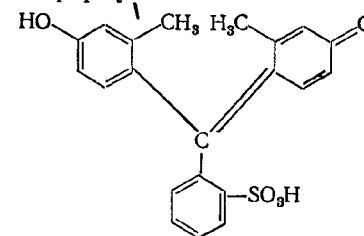
Таблица III.17
ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} ХЛОРФЕНОЛОВОГО КРАСНОГО
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ (ПРИ $t=20$ °С)

Ионная сила (μ)	pK_{ind}
0	6,25—0,005 ($t=20$ °С)
0,01	6,15
0,05	6,05
0,1	6,00
0,5	5,9 (KCl)

рентгеновского излучения и быстрых нейтронов. С его помощью количественно определяют соляную кислоту, образующуюся в Cl_2CCHCl или в хлороформе под действием облучения [198, 200].

М-КРЕЗОЛОВЫЙ ПУРПУРОВЫЙ

М-Крезолсульфоталеин; брутто-формула $C_{21}H_{18}O_5S$; мол. масса 382,4; структурная формула



Согласно данным Орндорфа и Пурди [201], м-крезоловый пурпуровый представляет собой темно-коричневые блестящие кристаллы с темно-зеленым отливом на поверхности. В растертом состоянии это темно-красный порошок; не имеет определенной точки плавления. Темная окраска, по-видимому, свидетельствует о его хиноидной структуре в твердом состоянии. Индикатор легко растворяется в метиловом и этиловом спирте, в ледяной уксусной кислоте и разбавленных растворах едких щелочей; в воде растворяется слабо, нерастворим в бензоле, диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде. Используется как индикатор в виде 0,04%-ного водного раствора его натриевой соли. Для получения такого раствора растирают 0,04 г индикатора в кислотной форме с 1,05 мл 0,1 М раствора гидроокиси натрия и доливают до 100 мл.

М-Крезоловый пурпуровый имеет два интервала перехода: первый в пределах от рН 1,2 (красный) до рН 2,8 (желтый), а второй

от pH 7,4 (желтый) до pH 9,0 (пурпурный). Для определения интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 1,0—1,2—1,4—1,6—2,8—3,0—3,2—4,0—5,0—7,2—7,4—7,6—8,4—8,6—9,0—9,2—9,4. При переходе от низких значений pH к высоким желтый оттенок в красном растворе появляется при pH 1,2; в области значений pH 2,8—7,4 раствор окрашен в желтый цвет. При pH 7,4 появляется пурпурный оттенок желтого раствора; при pH 9,0 раствор становится полностью пурпурным. В табл. III.18 [11, 12, 202, 203] приведены некоторые значения pK_{ind} *m*-крезолового пурпурового.

Таблица III.18

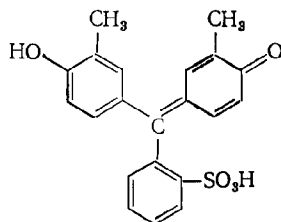
ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} *m*-КРЕЗОЛОВОГО ПУРПУРОВОГО
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ (ПРИ $t=20^\circ\text{C}$) И $\mu=0,1$

pK_{ind}	
pK_1	1,5
pK_2	8,3 ($t=30^\circ\text{C}$)
ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА <i>m</i> -КРЕЗОЛОВОГО ПУРПУРОВОГО	
Растворитель	pH
Вода	1,2—2,8
Ацетон (90%-ный)	2,8—4,5

m-Крезоловый пурпуровый можно применять как индикатор при титровании в неводных средах [168], Таплин и Дуглас использовали его в дозиметрии рентгеновского и γ -излучений [198].

КРЕЗОЛОВЫЙ КРАСНЫЙ

o-Крезолсульфоталенин; брутто-формула $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{S}$; мол. масса 382,4; структурная формула



Зеленые, блестящие кристаллы; в растертом состоянии красновато-коричневый порошок. Легко растворяется в спирте и разбавленных растворах едких щелочей, в воде растворяется слабо. В качестве индикатора используют 0,1%-ный раствор в 20%-ном этиловом спирте или 0,04%-ный водный раствор его натриевой соли. Для приготовления этого раствора растирают 0,04 г индикатора в кислотной форме с 1,05 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия и доливают до 100 мл водой.

Крезоловый красный имеет два интервала перехода: первый находится в пределах от pH 0,2 (красный) до pH 1,8 (желтый), второй — от pH 7,0 (желтый) до pH 8,8 (пурпурный). Для определения интервалов перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 0,0—0,2—0,4—0,6—1,0—1,2—1,8—2,0—2,2—6,6—6,8—7,0—7,5—8,0—8,2—8,8—9,0—9,2. При переходе от низких к высоким значениям pH желтый оттенок в красном растворе появляется при pH 0,2; в пределах pH 1,8—7,0 раствор окрашен в желтый цвет. При pH 7,0 появляется пурпурный оттенок, и при pH 8,8 раствор приобретает полностью пурпурную окраску. В табл. III.19 приведены значения pK_{ind} крезолового красного [11, 203, 204].

Кларк и Лабс предложили крезоловый красный для колориметрического определения pH. Его используют также при определении pH по методу Джилеспи. Для установления конечной точки титрования он используется в водных растворах, в ледяной уксусной кислоте по Томичеку [205] и в смеси растворителей бензол — метиловый спирт при титровании оснований дифенилфосфатом [168]. В составе смешанных индикаторов его рекомендуют для титрования карбоната натрия (6 ч. 0,1%-ного тимолового синего + 1 ч. 0,1%-ного крезолового красного + 14 ч. 0,1%-ного бромкрезолового зеленого) [165], для определения жирных кислот, растворенных в кипящем этиловом спирте, при титровании гидроксида натрия (крезоловый красный + тимоловый синий) [206] и в виде порошкообразного смешанного индикатора (бромкрезоловый зеленый + бромкрезоловый пурпуровый + крезоловый красный) для быстрого и точного установления реакции почвы [167]. Крезоловый красный используют также для быстрого определения способности к прорастанию семян культурных растений. Подготовленные семена вносят в пробирки, в которых находятся 2—3 мл дистиллированной воды и смешанный индикатор, приготовленный специально для

Таблица III.19

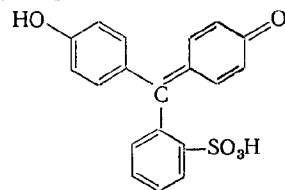
ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} КРЕЗОЛОВОГО КРАСНОГО
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ (ПРИ $t=20^\circ\text{C}$)

Ионная сила (μ)	pK_{ind}
0	8,46 ($t=30^\circ\text{C}$)
0,05	8,30
0,1	8,25

данного вида семян. Например, для люцерны применяют 2 капли крезолового красного и 1 каплю фенолфталеина, а для пшеницы — 2 капли крезолового красного и 1 каплю ксиленолового синего; затем добавляют по каплям 0,0125 М раствор гидроокиси калия до появления малиново-красной окраски. В пробирках с живыми семенами (которые выделяют CO_2) реакция становится кислая и снова наблюдается желтое окрашивание [207].

ФЕНОЛОВЫЙ КРАСНЫЙ

Фенолсульфоталеин; сульфенталь; брутто-формула $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{S}$; мол. масса 354,4; структурная формула



Красный (от светлых до темных оттенков) или коричневый кристаллический порошок [180]; устойчив на воздухе; легко растворяется в спирте или разбавленных растворах едких щелочей; слабо-растворим в воде и почти нерастворим в хлороформе и диэтиловом эфире. В качестве индикатора используют 0,1%-ный раствор кислотной формы в 20%-ном спирте или 0,04%-ный водный раствор натриевой соли. Для приготовления водного раствора растирают 0,04 г кислотной формы индикатора с 1,13 мл 0,1 М раствора гидроокиси натрия и доливают водой до 100 мл.

Интервал перехода фенолового красного находится в пределах от pH 6,4 (желтый) до pH 8,2 (красный). Для установления интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 6,0—6,2—6,4—6,8—7,7—8,0—8,2—8,4—8,6. При переходе от низких к высоким значениям pH красноватый оттенок в желтом растворе появляется при pH 6,4, а в обратном направлении желтый оттенок в красном растворе наблюдается при pH 8,2. По данным Себеледа и Шика [208] в кислой среде 0,02%-ный спиртовой раствор фенолового красного при облучении УФ-светом флуоресцирует зеленовато-желтым цветом, а в области значений pH 6,8—8,4 постепенно появляется фиолетовая флуоресценция. В табл. III.20 приведены значения pK_{ind} , определенные в водных растворах различной ионной силы и в некоторых неводных растворителях [11—14, 154, 209].

Феноловый красный в равной мере пригоден для колориметрического определения pH в буферных растворах и в отсутствие буфера по методу Джилеспи. Это хороший индикатор для нейтрализации

Таблица III.20

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} ФЕНОЛОВОГО КРАСНОГО

Растворитель	Ионная сила (μ)	pK_{ind}
Вода ($t=20^\circ\text{C}$)	0	8,00—0,007 ($t=20^\circ\text{C}$)
	0,01	7,92
	0,05	7,84
	0,1	7,81
	0,5	7,6 (KCl)
CH_3OH		12,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10%-ный)		7,97
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (20%-ный)		8,18
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (абсолютный)		13,55
Глицерол (20%-ный)	1	7,98
Глицерол (40%-ный)		8,12

ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА ФЕНОЛОВОГО КРАСНОГО

Растворитель	pH
Вода	6,4—8,2
Ацетон (90%-ный)	11,0—13,0

зации в водных растворах и в смеси растворителей бензол — метиловый спирт [168]. В спиртовых растворах изменение окраски тоже происходит резко. Его используют для определения конечной точки при титровании кислот в пиридине при помощи метилата натрия [210]. Феноловый красный входит в состав смешанных индикаторов [211].

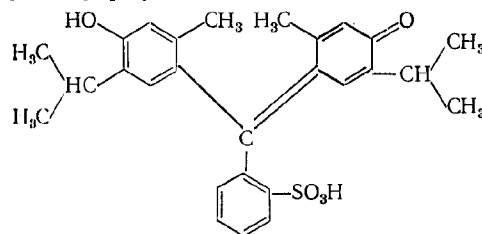
Раствор фенолового красного, не содержащий двуокиси углерода, в присутствии трихлорэтилена применяют для химической дозиметрии рентгеновского и γ -излучений, а также быстрых нейтронов. Образующаяся при облучении соляная кислота изменяет окраску индикатора. Изменение окраски зависит от общей дозы радиации [200, 212].

Хэнд [213] использует феноловый красный в качестве индикатора на испорченные продукты (крабы, моллюски и пр.) путем прокалывания продукта небольшой деревянной палочкой, пропитанной раствором фенолового красного. Замещенные амины. обра-

зовавшиеся при разложении продукта, изменяют желтую окраску индикатора в светло-красную. Власов [214] рекомендует применять феноловый красный в качестве реагента для обнаружения фторида натрия в импрегнированном дереве. В спиртовых растворах, содержащих серную кислоту, индикатор дает лимонно-желтую окраску с фторидом натрия, а необработанное фторидом дерево показывает малиновую окраску.

ТИМОЛОВЫЙ СИНИЙ

Тимолсульфоталеин; брутто-формула $C_{27}H_{30}O_5S$; мол. масса 466,6; структурная формула



Темно-синий либо красный аморфный порошок, либо зеленые кристаллы, которые при измельчении образуют шоколадно-коричневый порошок; цвет зависит от способа получения [192]. Легко растворяется в спирте или растворах едких щелочей, плохо растворим в воде. В качестве индикатора используют 0,04%-ный водный раствор натриевой соли; для этого 0,04 г кислотной формы красителя растирают с 0,86 мл 0,1 М раствора гидроокиси натрия и доливают водой до 100 мл.

Тимоловый синий имеет два интервала перехода: первый находится в пределах от pH 1,2 (красный) до pH 2,8 (желтый); второй от pH 8,0 (желтый) до pH 9,6 (синий). Для установления интервала перехода используют серию буферных растворов со следующими значениями pH: 0,8—1,0—1,2—1,5—2,0—2,4—2,8—3,0—3,2—7,6—7,8—8,0—8,8—9,2—9,6—9,8—10,0. При переходе от низких к высоким значениям pH первый желтый оттенок в красном растворе появляется при pH 1,2; в области значений pH 2,8—8,0 раствор остается желтым. Зеленоватый оттенок наблюдается при pH 8,0, а при pH 9,6 раствор становится чисто синим. Себелед и Шик [215] нашли, что в УФ-свете при pH 2 0,01%-ный спиртовой раствор тимолового синего начинает флуоресцировать светло-оранжевым светом, а в слабощелочной среде флуоресцирует светло-желтым светом, который в сильнощелочной среде переходит в голубой. Значения pK_{ind} тимолового синего в водных растворах различной ионной силы и в некоторых неводных растворителях приведены в табл. III.21 [11—14, 29, 194, 203].

Таблица III.21

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} ТИМОЛОВОГО СИНЕГО

Растворитель	Ионная сила (μ)	pK_1	pK_2
Вода ($t=20^\circ C$)	0	1,65 ($t=15-30^\circ C$)	9,20 ($t=15-30^\circ C$)
	0,01	—	9,01
	0,05	1,65	8,95
	0,1	1,65	8,90
	0,5	1,65	—
CH ₃ OH	1	4,7	14,0
C ₂ H ₅ OH (10%-ный)		1,63	—
C ₂ H ₅ OH (20%-ный)		1,68	—
C ₂ H ₅ OH (абсолютный)		5,35	15,2
Гликоль (20%-ный)		1,70	—
Гликоль (40%-ный)		1,80	—

ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА ТИМОЛОВОГО СИНЕГО

Растворитель	pH
Вода	1,2—2,8
Ацетон (90%-ный)	2,4—4,0
Раствор LiCl (8 М)	1,5—2,7
Раствор CaCl ₂ (4,5 М)	1,5—3,0

Тимоловый синий обычно используют для колориметрического определения pH, поскольку его первый интервал перехода находится в области низких значений pH. Он является хорошим индикатором при нейтрализации водных растворов, но его можно также с успехом применять для титрования в неводных растворителях, например в бутиламин, смеси бензола с метиловым спиртом, в апротонных растворителях, в пиридине, концентрированных растворах нейтральных неорганических солей и пр. [29, 168, 169, 210, 216, 217]. Так как изменение окраски происходит очень резко, его можно наблюдать даже в темноокрашенных растворах, подобных маслам [218]. Тимоловый синий входит в состав ряда смешанных индикаторов [165, 206, 219].

Иошитака Кобайаши [220] использует для определения малых количеств аммиака в воздухе (0,002—0,07%) порошок акриловой

Индикатор	Формула	Свойства
м-Крезоловый пурпуровый; м-крезолсульфоталенин	$C_{21}H_{18}O_5S$ мол. масса 382,4	Темно-коричневые блестящие кристаллы; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Тимоловый синий; тимолсульфоталенин	$C_{27}H_{30}O_5S$ мол. масса 466,6	Темно-синий порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Крезоловый красный; о-крезолсульфоталенин	$C_{21}H_{16}O_5S$ мол. масса 382,4	Зеленые блестящие кристаллы или красновато-коричневый порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Бромфеноловый синий; 3,3',5,5'-тетрабромфенолсульфоталенин	$C_{19}H_{10}O_5Br_4S$ мол. масса 670,0	Желтоватый или коричневатый порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Бромхлорфеноловый синий; 3,3'-дибром-5,5'-дихлорфенолсульфоталенин	$C_{19}H_{10}Cl_2Br_2O_5S$ мол. масса 581,1	Фиолетово-розовый порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Бромкрезоловый зеленый; 3,3',5,5'-тетрабром-м-крезолсульфоталенин	$C_{21}H_{14}O_5Br_4S$ мол. масса 698,0	Розовый или коричневатый порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Хлорфеноловый красный; 3,3'-дихлорфенолсульфоталенин	$C_{19}H_{12}O_5Cl_2S$ мол. масса 423,3	Желтовато-коричневый или коричневатый-красный порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Бромкрезоловый пурпуровый; 5,5'-дибром-о-крезолсульфоталенин	$C_{21}H_{16}O_5Br_2S$ мол. масса 540,2	Оранжево-желтый или кирпично-красный порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Бромфеноловый красный; 3,3'-дибромфенолсульфоталенин	$C_{19}H_{12}O_5Br_2S$ мол. масса 512,2	Красновато-коричневый порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Диодфенолсульфоталенин	$C_{19}H_{12}O_5I_2S$ мол. масса 606,1	Розовый порошок; растворим в спирте, дитиловом эфире, умеренно растворим в воде и бензоле
Бромтимоловый синий; 3,3'-дибромтимолсульфоталенин	$C_{27}H_{26}O_5Br_2S$ мол. масса 624,4	Темно-коричневый порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Феноловый красный; фенолсульфоталенин	$C_{19}H_{14}O_5S$ мол. масса 354,4	Темно-коричневый порошок; растворим в спирте, умеренно растворим в воде
Ксиленоловый синий; п-ксиленолсульфоталенин [221]	$C_{23}H_{22}O_5S$ мол. масса 410,5	Темно-красный или коричневатый-черный порошок, растворим в спирте

ИНДИКАТОРЫ

Интервал перехода, рН	Окраска		Объем 0,1 М NaOH для растворения 0,04 г индикатора, мл
	кислая	щелочная	
1,2—2,8 7,4—9,0	Красная Желтая	Желтая Пурпурная	1,05
1,2—2,8 8,0—9,6	Красная Желтая	Желтая Синяя	0,86
0,2—1,8 7,0—8,8	Красная Желтая	Желтая Пурпурная	1,05
3,0—4,6	Желтая	Пурпурная	0,6
3,0—4,6	»	»	0,69
3,8—5,4 [H ⁺] > 2 М	Желтая Оранжевая Фиолетовая	Синяя	0,58
4,8—6,4 [H ⁺] > 1 М	Желтая Оранжевая	Пурпурная	0,94
5,2—6,8 [H ⁺] > 1 М	Желтая Фиолетовая	»	0,74
5,2—6,8	Желтая	Красная	0,78
5,7—7,3	»	Пурпурная	
6,0—7,6 [H ⁺] > 4 М	» Фиолетовая	Синяя	0,64
6,4—8,2	Желтая	Красная	1,13
1,2—2,8 8,0—9,6	Красная Желтая	Желтая Синяя	0,98

Индикатор	Формула	Свойства
Дибромксиленоловый синий [221] α -Нафтолсульфоталенин	$C_{23}H_{20}O_5Br_2S$ $C_{27}H_{18}O_5S$ мол. масса 454,5	Белое кристаллическое вещество

Более редкие индикаторы

Катехинсульфоталенин [222]	$C_{19}H_{14}O_7S$	Темно-красный аморфный порошок; растворим в воде, метаноле, этаноле
Салициловый красный; салицилсульфоталенин [223]	$C_{21}H_{14}O_6S$	Красный аморфный порошок
Салициловый пурпуровый; тетрабромсалицилсульфоталенин [223]	$C_{21}H_{10}O_6Br_4S$	Желтый аморфный порошок
Гидрохинонсульфоталенин [224]	$C_{19}H_{12}O_6S$	Темно-красные тонкие пластинки; растворим в воде и спирте
Оксигидрохинонсульфоталенин [225]	$C_{19}H_{12}O_8S \cdot 0,5H_2O$	Зеленые кристаллы или оранжево-красный порошок; растворим в спирте, ацетоне, умеренно растворим в воде
Дибромоксигидрохинонсульфоталенин [225]	$C_{19}H_{10}O_8Br_2S \cdot 2,5H_2O$	Зеленые кристаллы; растворим в воде

Индикаторы с заместителями в кольце сульфобензойной кислоты [226—228]

Тетрабромфенолтетрабромсульфоталенин; 4Br-фенол-4Br; тетрабромфеноловый синий	$C_{19}H_6O_5Br_8S$ мол. масса 986	Кристаллы кремового цвета
Тетрабромфенолтетрахлорсульфоталенин; 4Br-фенол-4Cl	$C_{19}H_6O_5Cl_4Br_4S$ мол. масса 808	Оранжево-розового цвета
Дибром-о-крезолтетрабромсульфоталенин; 2Br-о-крезол-4Br	$C_{21}H_{12}O_5Br_6S$ мол. масса 856	Розовый аморфный порошок
Дибром-о-крезолтетрахлорсульфоталенин; 2Br-о-крезол-4Cl	$C_{21}H_{12}O_5Br_2Cl_4S$ мол. масса 688	Белые кристаллы

Интервал перехода, pH	Окраска		Объем 0,1 М NaOH для растворения 0,04 г индикатора, мл
	кислая	щелочная	
6,0—7,6	Желтая	Синяя	
7,5—9,0	»	»	

0,2	Розовая		
0,8	Оранжевая		
4,0	Желтая		
7,0	Зеленая		
8,5	Фиолетовая		
10,2	Синяя		
6,6—8,2	Желтая	Синевато-красная	0,1% в 70%-ном спирте
7,0—7,2	Коричневая		
3,2—4,6	Желтая	Пурпурная	То же
1—5	Коричневато-желтая		
5—6	Желтая		
6,4—8	»	Зеленая	0,01%-ный водный раствор
Оранжевая—желтая—pH 7,2—красная			
Фиолетовая—красная—pH 12,0—красная—фиолетовая			
Оранжевая—красная—pH ~6,4—фиолетовая—красная			
В разбавленных щелочах—красная			
В концентрированных щелочах—синяя			
			Водный раствор

2,6—4,4 $pK_{ind} = 3,56$	Желтая	Синяя	0,40
2,6—4,4 $pK_{ind} = 3,56$	»	»	0,49
5,2—6,8	»	Фиолетовая	0,46
4,8—6,6 $pK_{ind} = 5,64$	»	Синяя	0,58

Индикатор	Формула	Свойства
Дибромфенолтетрабром- сульфоталеин	$C_{19}H_8O_5Br_6S$ мол. масса 828	Очень хорошо растворим в воде
Фенолтетрабромсульфо- фталейн; фенол-4Br	$C_{19}H_{10}O_5Br_4S$ мол. масса 670	Очень мелкие красновато- черные кристаллы; раство- рим в спирте
Фенолтетрахлорсульфо- фталейн; фенол-4Cl	$C_{19}H_{10}O_5Cl_4S$ мол. масса 492	Красный или розовый аморфный порошок
Фенолтетраиодсульфо- фталейн; фенол-4I	$C_{19}H_{10}O_5I_4S$	Красновато-черные мелкие кристаллы; $t_{пл}$ 180 °C; растворим в спирте, аце- тоне, этилацетате, немно- го растворим в воде
<i>o</i> -Крезолтетрабромсуль- фоталеин; <i>o</i> -крезол- 4Br	$C_{21}H_{14}O_5Br_4S$ мол. масса 698	Зеленовато-красные блестя- щие пластинки
<i>o</i> -Крезолтетрахлорсуль- фоталеин; <i>o</i> -крезол- 4Cl	$C_{21}H_{14}O_5Cl_4S$ мол. масса 520	
<i>o</i> -Крезолтетраиодсуль- фоталеин	$C_{21}H_{14}O_5I_4S$ мол. масса 886	

Нитропроизводные фенолсульфоталеина [229]

Фенолнитросульфотала- ейн; 3,3'-динитрофенол- сульфоталеин	$C_{19}H_{12}O_9N_2S$	Светло-желтые кристаллы; $t_{пл}$ 187—188 °C
3,3',5,5'-Тетранитрофе- нолсульфоталеин	$C_{19}H_{10}O_{13}N_4S$	Желтые кристаллы; $t_{пл}$ 292—294 °C

смолы, пропитанный спиртовым раствором тимолового синего и затем высушенный. При пропускании образца воздуха через индикаторную трубку с порошком такой смолы образуется желтая полоса, ширина которой пропорциональна количеству аммиака; ошибка определения $\pm 5\%$.

В табл. III.22 обобщены сульфоталеиновые индикаторы и их свойства.

АНИЛИНСУЛЬФОФАЛЕИНЫ

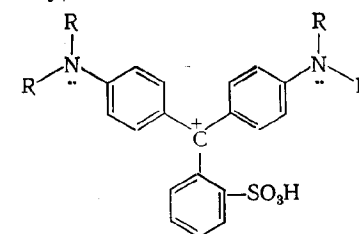
Шварценбах и сотр. [230—232] синтезировали ряд новых соединений, обладающих кислотно-основными свойствами. Они назвали основное соединение этой группы анилинсульфоталеином,

Продолжение

Интервал перехода, pH	Окраска		Объем 0,1 М NaOH для растворения 0,04 г индикатора, мл
	кислая	щелочная	
5,6—7,2	Желтая	Пурпурная	0,48
5,8—7,7 $pK_{ind} = 7,03$	»	Фиолетовая	0,59
5,8—7,7 $pK_{ind} = 7,04$	»	»	0,81
6,4—8,0	»	Красная	
6,6—8,3 $pK_{ind} = 7,53$	»	Пурпурная	0,57
6,6—8,3 $pK_{ind} = 7,51$	»	»	0,76
7,0—8,6	»	»	0,45

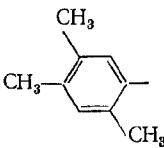
6,6—8,4 2,6—3,9 11,5—14	Желтая » Фиолетовая	Пурпурная Фиолетово-красная Красно-желтая	
9,5—11,0	»	»	

который в структурном отношении подобен фенолсульфоталеину (феноловому красному):



где R — заместитель; в анилинсульфоталеине R=H. Производные с заместителем в положении R синтезируют путем конденсации

АНИЛИНСУЛЬ

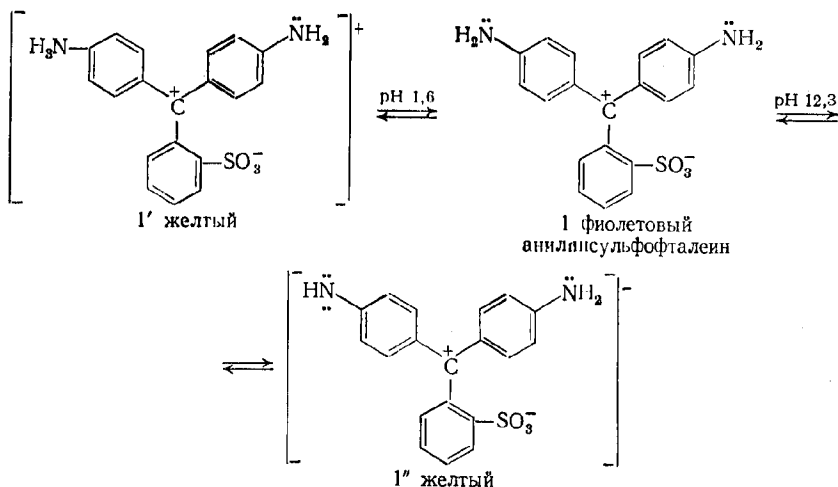
Индикатор	R	Формула	Внешний вид
Анилинсульфоталеин	H—	$C_{19}H_{16}O_3N_2S$	Листочки или короткие столбики или призмы с зеленым или бронзовым блеском
N-Бензиламинсульфоталеин	$C_6H_5CH_2—$	$C_{33}H_{28}O_3N_2S$	То же
N-(Оксиэтил)анилинсульфоталеин	$HO—CH_2CH_2—$	$C_{23}H_{24}O_5N_2S$	»
N-Метиланилинсульфоталеин	$CH_3—$		»
N-Пропиламинсульфоталеин	$C_3H_7—$		»
N-Этиламинсульфоталеин	$C_2H_5—$	$C_{23}H_{24}O_3N_2S$	»
N-(п-Этоксифенил)-анилинсульфоталеин	$C_2H_5O—C_6H_4—$	$C_{35}H_{32}O_5N_2S$	»
N-(п-Оксифенил)анилинсульфоталеин	$HO—C_6H_4—$	$C_{31}H_{24}O_5N_2S$	»
N-(Триметилфенил)-анилинсульфоталеин			»
N-(м-Оксифенил)анилинсульфоталеин	$HO—C_6H_4—$	$C_{31}H_{24}O_5N_2S$	»
N-(о,п-Диметилфенил)-анилинсульфоталеин	$(CH_3)_2—C_6H_3—$	$C_{33}H_{32}O_3N_2S$	»
N-(о-Метилфенил)-анилинсульфоталеин	$CH_3—C_6H_4—$		»
N-(п-Аминофенил)анилинсульфоталеин	$NH_2—C_6H_4—$	$C_{31}H_{26}O_3N_4S$	»
N-(о-Бромфенил)анилинсульфоталеин	$Br—C_6H_4—$	$C_{31}H_{22}O_3N_2Br_2S$	»
Тетрабром-N-этиламинсульфоталеин	$C_2H_5—$	$C_{23}H_{20}O_3N_2Br_4S$	»
Тетраброманилинсульфоталеин	H—	$C_{19}H_{12}O_3N_2Br_4S$	»

ФОФТАЛЕИНЫ

Интервал перехода, pH	Изменение окраски		Раствор
	1-е изменение	2-е изменение	
1,32 — 1,92 $pK_1 = 1,59$ 11,75 — 12,53 $pK_2 = 12,26$	Желтая—фиолетовая	Фиолетовая—желтая	Спиртовой
0,26 — 0,98 $pK_1 = 0,30$ 12,10 — 12,85 $pK_2 = 12,76$ 0,37 — 0,98 $pK_1 = 0,51$ 11,75 — 12,71 $pK_2 = 12,49$ 0,91 — 1,92 $pK_1 = 1,36$ 11,75 — 13,06 $pK_2 = 12,94$ 0,82 — 1,80 $pK_1 = 1,57$ 12,59 — 13,18 $pK_2 = 13,11$ 0,91 — 1,92 $pK_1 = 1,73$ 11,75 — 13,06 $pK_2 = 13,20$ 10,50 — 11,30 $pK_2 = 11,48$ 9,84 — 11,30 $pK_2 = 10,92$ 9,84 — 11,30 $pK_2 = 10,89$	Желтая—синяя	Синяя—желтая	»
9,84 — 11,30 $pK_2 = 10,76$ 9,84 — 11,30 $pK_2 = 10,73$ 9,85 — 11,30 $pK_2 = 10,60$ 9,84 — 11,30 $pK_2 = 10,49$ 8,12 — 8,92 $pK_2 = 8,88$ 8,12 — 9,33 $pK_2 = 8,65$ 8,12 — 8,92 $pK_2 = 8,48$	»	»	»

фенолового красного или сложного эфира фосфорной кислоты или же диацетильного производного фенолового красного с соответствующим амином при повышенной температуре. Новые индикаторы приведены в табл. III.23.

Анилинсульфоталеины легко кристаллизуются в небольшие пластинки, призмы или чешуйки с зеленым или бронзовым блеском. Исходное соединение растворяется в воде, остальные индикаторы растворяются только в спирте. Если спиртовой раствор вылить в воду, то получается водный раствор индикатора, устойчивый в течение долгого времени. Водный раствор анилинсульфоталеина окрашен в фиолетовый цвет. Соединения с алифатическими заместителями дают голубые растворы, а с ароматическими заместителями — синие или зеленовато-синие. В присутствии оснований и кислот окраска изменяется на желтую; цвет оксифенилпроизводного в щелочной среде становится оранжевым, а аминифенилпроизводного — малиново-красным.



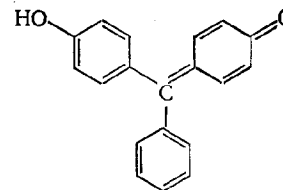
Изменение окраски анилинсульфоталеина в сильноокислой среде на желтую объясняется тем, что присоединение протона превращает симметричную структуру I в асимметричную I'. В щелочной среде образуется структура I'', которую в случае трифенилметановых красителей называют основанием Гомолки. Диссоциация протекает аналогично диссоциации фенолового красного, но изменение окраски в щелочной среде происходит при значительно более высоких значениях pH, поскольку симметричная фиолетовая форма устойчива в более широкой области значений pH (почти десять единиц pH), чем соответствующая несимметричная форма фенолового красного, устойчивость которого около шести единиц pH.

В табл. III.23 даны значения pK_1 и pK_2 — показатели диссоциации азоксхромных аминогрупп. Производные с алифатическими заместителями имеют две точки перехода в области pH для воды; значения pK_1 других индикаторов находятся в области pH концентрированных сильных кислот.

Преимуществом анилинсульфоталеинов как индикаторов является их небольшая солевая ошибка, резкое изменение окраски и ясный цвет даже при pH 10.

БЕНЗЕИНЫ

Наряду с фталенами и сульфоталенами следует рассмотреть свойства индикаторов ряда бензеина. Исходным соединением этой группы является фенолбензеин



Бензеины не имеют ни карбоксильной, ни сульфогруппы; поэтому они нерастворимы в воде. В твердом состоянии они окрашены в темный цвет, так как имеют хиноидную структуру. Свойства бензеинов напоминают свойства сульфоталеинов, даже одинаковы структурные изменения, вызывающие изменение окраски. Бари [233] в 1935 г. объяснил окраску фенолбензеина образованием резонансной системы между двумя структурами диосновного иона (хинофенолятного аниона) в щелочной среде. Значения дипольных моментов α -нафтолбензеина и тимолбензеина, определенные в бензольном растворе, подтверждают это объяснение [234]. Некоторые бензеины используются в настоящее время в качестве индикаторов при кислотно-основном титровании в неводных средах. Значения $pK_{\text{ма}}$ тимолбензеина, например, составляют 3,5 и 13,15 в метиловом спирте, а в этиловом 3,3 и 13,9 [13, 14]. В табл. III.24 приведены некоторые сведения о бензеиновых индикаторах.

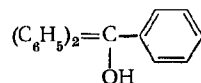
ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Важнейшими индикаторами этой группы являются кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый, метиловый фиолетовый, пентаметоксикрасный и гексаметоксикрасный. Эти соединения ведут себя как очень слабые, в некоторых случаях как многокислотные основания.

БЕН

Индикатор	Формула	Свойства
Фенолбензеин (бензаурин) [235]	$C_{10}H_{14}O_2$	Оранжево-красные кристаллы; растворим в абсолютном этаноле
о-Крезолбензеин [236]	$C_{21}H_{18}O_2$	Мелкие, красно-оранжевые кристаллы; $t_{пл}$ 260—262 °С
Дибром-о-крезолбензеин [236]	$C_{21}H_{16}Br_2O_2$	
Тимолбензеин [237]	$C_{27}H_{30}O_2$	Ярко-красный порошок; $t_{пл}$ 184 °С; растворим в муравьиной, уксусной кислотах, метаноле, ацетоне
Дибромтимолбензеин [237]	$C_{27}H_{28}O_2Br_2$	Крупные красные кристаллы; $t_{пл}$ 89—90 °С; растворим в ацетоне, диэтиловом эфире, метаноле, этаноле
α-Нафтолбензеин		

Метокситрифенилкарбинолы являются производными трифенилкарбинола:



Ланд [238] описал их синтез, а Кольтоф [239] изучил их свойства как индикаторов. Он нашел, что гексаметоксикрасный и пентаметоксикрасный можно применять в качестве индикаторов как в титриметрии, так и колориметрии. Они имеют красную окраску в кислой среде и бесцветны в щелочной. В воде (ионная сила $\mu=0$) значения pK_{ind} пентаметоксикрасного 1,86, гексаметоксикрасного 3,3, а гептаметоксикрасного 5,9 [11]. В метанольных растворах они находятся главным образом в виде метиловых эфиров. В смеси растворителей метилового спирта с водой (при избытке воды) они существуют в виде соединения RON ; в метиловом спирте $pK_{ROCH_3}=5,1$, а $pK_{RON}=4,3$ для пентаметоксикрасного; а для гексаметоксикрасного соответствующие значения составляют 7,25 и 6,15. При переходе от воды к метиловому спирту значение pK_{RON} возрастает больше, чем в случае других катионных кислот [240].

По сравнению с другими красителями более тщательно изучены

Таблица III.24

ЗЕИНЫ

Интервал перехода, рН	Окраска		Раствор
	кислая	щелочная	
6,0—7,6	Желтая	Красная	0,1%-ный спиртовой
7,2—8,6	»	»	То же
5,2—6,8	»	Пурпурная	»
В 50%-ном спиртовом растворе			
1,5—2,5	Красная	Желтая	»
7,6—9	Желтая	Синяя	»
В 50%-ном спиртовом растворе			
5,6—7,2	Желтая	Синяя	»
9,8	Коричневатая		»
11,0	Зелено-синяя		»

соотношения ионизации кристаллического фиолетового [241—244]



В зависимости от значения рН раствора кристаллический фиолетовый может постепенно присоединять протоны за счет неподеленных пар электронов у атомов азота. Так образуются зеленые, желто-зеленые или оранжевые катионы красителя с различным числом положительных зарядов. Использование кристаллического фиолетового и родственных ему красителей в качестве индикаторов при титриметрии в водных растворах не имеет большого значения. Изменение их окраски нерезкое, кислотная форма неустойчива, являясь поливалентными катионами, они дают большую солевую ошибку. Эти индикаторы гораздо важнее для определения конеч-

ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ

Индикатор	Формула	Свойства
Малахитовый зеленый; тетраметил-ди- <i>п</i> -диаминофуксонийхлорид; С.И. 42000 ^a	$C_{25}H_{25}N_2Cl$ мол. масса 364,7	Фиолетово-зеленые кристаллы с бронзовым блеском; растворим в воде и спирте
Метиловый зеленый; производное гексаметиламо- этил- <i>п</i> -розанилина; С.И. 42590	$C_{20}H_{35}N_3Cl_2 \cdot ZnCl_2$ мол. масса 594,7	Мелкие зеленые кристаллы с золотым блеском; растворим в воде
Метиловый фиолетовый; смесь тетра-, пента- и гексаметил- <i>п</i> -розанилингидрохлоридов; С.И. 42535		Кристаллический зеленый порошок с бронзовым блеском; растворим в воде, очень хорошо растворим в спирте
Кристаллический фиолетовый; гексаметил- <i>п</i> -розанилинхлорид; С.И. 42555	$C_{25}H_{30}N_3Cl$	Кристаллы с бронзовым блеском; растворим в воде, очень хорошо растворим в спирте
Пентаметоксикрасный; 2,4,2',4',2''-пентаметокситрифенилкарбинол [238—240]	$C_{24}H_{26}O_6$	Белые мелкие кристаллы; $t_{пл}$ 146—147 °C; растворим в спирте
Гексаметоксикрасный; 2,4,2',4',2'',4''-гексаметокситрифенилкарбинол [238—240]	$C_{25}H_{28}O_7$	Белый кристаллический порошок; $t_{пл}$ 147 °C; растворим в спирте
Гептаметоксикрасный; 2,4,6,2',4',2'',4''-гептаметокситрифенилкарбинол [238—240]	$C_{26}H_{30}O_8$	Белый кристаллический порошок; $t_{пл}$ 149 °C; растворим в спирте
Патентованный синий V; С.И. 42045 [248]	$C_{27}H_{31}O_7N_2S_2Na$	Темно-синий или пурпурный порошок; хорошо растворим в воде и спирте
Розоловая кислота; натриевая соль аурина; желтый кораллин; <i>п</i> -хинономоно(бис-4-оксифенилметид); диоксифуксон; С.И. 43800	$C_{19}H_{16}O_8$	Красновато-коричневый; растворим в спирте; натриевая соль растворима в воде
Щелочный синий; смесь моносольфокислот ди- и трифенилпарарозанилинов; С.И. 42750		Синий порошок; растворим в спирте
Пуаррьер синий С4В; натриевая или калиевая соль трифенилрозанилинсульфокислоты		Растворим в воде и спирте
Руброфен; триметоксидиокситрифенилметан [249]		Растворим слабо в воде
Тригваяколметан [250]		

КРАСИТЕЛИ

Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
	кислая	щелочная	
0,0—2,0 11,5—14,0	Желтая Синяя	Зеленая Бесцветная	Спиртовой
1,0,1—2,3	Желтая	Зеленовато-синяя	0,1%-ный водный
0,15—3,2	»	Фиолетовая	То же
8—2,6	Зеленая	Синяя	Спиртовой
1,2—3,2	Красновато-фиолетовая	Бесцветная	0,1%-ный спиртовой
2,6—4,6	Красновато-розовая	»	То же
5,0—7,0	Красная	»	»
0,8—3,0	Желтая—желтовато-зеленая—синеватая—синяя		0,1%-ный водный раствор, цвет зависит от pH
6,9—8,0	Коричневая	Красная	0,2%-ный в 50%-ном спирте
9,4—14,0	Фиолетовая	Розовая	0,2-ный спиртовой
11,0—13,0	Синяя	Фиолетово-красная	Водный раствор
1—3 6,5—7,2	Вишнево-красная Желтая	Желтая Фиолетовая	То же
~3 ~4,4 ~10	Красная Оранжево-красная Фиолетовая		

^a См. список литературы к настоящей главе.

РАЗЛИЧНЫЕ

СОЕДИНЕНИЯ

Индикатор	Формула	Свойства
Хинальдиновый красный [251, 252]	$C_{21}H_{23}N_2I$	Темный красновато-черный порошок; растворим в спирте
Пинахромовый; <i>n</i> -этоксихинальдин- <i>n</i> -этоксихинолинэтилцианин [253]	Мол. масса 518	Темно-зеленый порошок; растворим в разбавленной HCl
Хинолиновый синий; цианин	$C_{19}H_{15}N_2I$	Зеленые кристаллы с темным блеском
Оксиновый синий; 5-(<i>n</i> -диэтиламинофенилимино)-5,8-дигидро-8-оксихинолин [254]	$C_{19}H_{19}N_3O$	$t_{пл} = 134—135^\circ C$
7-Хлор-8-оксихинолин-5-сульфокислота [255]	$C_9H_6O_4NCIS$	
Индофенол; <i>n</i> -оксифенилхинонмоноимин [256]	$C_{12}H_9O_2N$	
Нейтральный красный; 3-амино-6-диметиламино-2-метилфеназингидрохлорид; C.I. 50040 [257—259]	$C_{16}H_{16}N_4 \cdot HCl$ мол. масса 288,8	Серовато-черный порошок; растворим в воде, спирте
7-Диметиламино-3,4-диокси-1-фен-оксазинкарбоксамид [260]		
Ализариновый красный; ализаринсульфокислота; C.I. 58005	$C_{14}H_9O_7S$	Оранжево-желтые кристаллы; растворим в воде, этаноле
Индигокармин; индиготин-5,5'-дисульфокислота; C.I. 73015	$C_{16}H_{10}O_8N_2S_2$	Синий порошок; растворим в воде
Бензонлаурамин G [261]	$C_{24}H_{25}N_3O$	Мелкие желтые иглы; $t_{пл} 176—177^\circ C$
Бензоилэтилаурамин; бензоил-4,4'-тетраэтилдиминобензофенонимин [262]	$C_{28}H_{33}N_3O$	Длинные желтые иглы; $t_{пл} 165^\circ C$
Этил-бис-2,4-динитрофенилацетат; [2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃] ₂ CHCO ₂ C ₂ H ₅ [263] <i>n</i> -Нитробензилцианид [264]	$C_{16}H_{12}N_4O_{10}$	Бледно-желтые кристаллы; $t_{пл} 150—153^\circ C$

Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
	кислая	щелочная	
1,4—3,2	Бесцветная	Красная	0,1%-ный спиртовой
5,6—8,0	»	Фиолетовая	0,1%-ный в 70%-ном спирте
7,0—8,0	»	»	1%-ный спиртовой
3,9—5,5 pH _{1/2} 4,70	Синяя	Оранжевая	0,25%-ный спиртовой
Кислотная диссоциация при pH 6,80 Щелочная диссоциация при pH 11,10 $pK_{ind} = 8,1$	Красная	Синяя	1 ч. натриевой соли на 100 мл воды
6,8—8,0	Синевато-красная	Оранжево-желтая	0,1%-ный в 70%-ном спирте
2—4 7—9 3,7—4,2	Красная Светло-синяя Желтая	Светло-синяя Пурпурная Красная	0,1%-ный водный
11,6—14,0	Синяя	Желтая	0,05%-ный водный раствор калиевой соли
5,—5,6	Интенсивно-фиолетовая	Бледно-желтая	0,25%-ный в метаноле
4—5,2	Синяя	Желтая	
7,5—9,1 pH _{1/2} ~8,3	Бесцветная	Темно-синяя	Насыщенный раствор в смеси растворителей ацетон : спирт = 1 : 1
11,4—12,9	Желтая	Оранжево-красная	

Индикатор	Формула	Свойства
Ди-5-бромванилиденциклогексанон	$C_{22}H_{20}Br_2O_5$	Светло-желтые кристаллы; $t_{пл}$ 222—224 °C
Ди-5-бромванилиден- <i>n</i> -метилциклогексанон	$C_{23}H_{22}Br_2O_5$	$t_{пл}$ 189 °C
Ди-5-бромванилиден- <i>m</i> -метилциклогексанон [265]	$C_{23}H_{22}Br_2O_5$	$t_{пл}$ 120 и 165—170 °C
Ди-4-окси-3-этоксibenзилиденциклогексанон	$C_{23}H_{24}O_5$	Желтые чешуйки; $t_{пл}$ 158 °C; умеренно растворим в спирте
Ди-4-окси-3-этоксibenзилиден- <i>n</i> -метилциклогексанон	$C_{25}H_{26}O_5$	$t_{пл}$ 148—149 °C
Ди-4-окси-3-этоксibenзилиден- <i>m</i> -метилциклогексанон [265]	$C_{25}H_{26}O_5$	Лимонно-желтый; $t_{пл}$ 153 °C
Ди-3,4-диоксибензилиденциклогексанон	$C_{20}H_{18}O_6$	Желтые чешуйки; $t_{пл}$ 242—245 °C
Ди-3,4-диоксибензилиден- <i>n</i> -метилциклогексанон	$C_{21}H_{20}O_6$	$t_{пл}$ 221—223 °C
Ди-3,4-диоксибензилиден- <i>m</i> -метилциклогексанон [265]	$C_{21}H_{20}O_6$	$t_{пл}$ 242—245 °C
Продукты конденсации циклопентанона с фенолальдегидами: $R-C-CH_2-CH_2-C(=R)-CO$ [266]		
R=ванилин	$C_{21}H_{20}O_5$	Оранжевые пластинки; $t_{пл}$ 214—215 °C; растворим в ацетоне, спирте
R=4,3—(OH) $(C_2H_5O)C_6H_3CHO$	$C_{23}H_{24}O_5$	Красные иглы; $t_{пл}$ 188—189 °C
R=5,4,3-Br(NO) $(ClH_3O)C_6H_2CHO$	$C_{21}H_{18}Br_2O_5$	Лимонно-желтые иглы; $t_{пл}$ 268—269 °C
R=3,4-(HO) $_2$ — C_6H_3CHO	$C_{16}H_{16}O_5$	Коричневые иглы; $t_{пл}$ 274—275 °C
1,2-Диоксибензол-3,5-дисульфокислота, соль железа(III) [267]		Получен только водный раствор индикатора
Чувствительный реагент Шиффа [268]		Используется вместо метилового оранжевого
Тетраоксидифенилгидробалата [269]	$(C_{17}H_{18}O_4)_x$	Темно-красный аморфный порошок; $t_{пл}$ 220 °C; растворим в спирте
Изонитрозотиокамфора [270]	$C_{10}H_{15}NOS$	Фиолетовые кристаллы; $t_{пл}$ 148 °C; растворим в воде

Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
	кислая	щелочная	
7,2—8,6	Желто-зеленая	Оранжево-красная	0,1%-ный спиртовой
7,2—8,6	»	»	»
7,2—8,6	»	»	»
8—10,4	Желтая	Красная	Спиртовой
8—10,4	»	»	»
8—10,4	»	»	»
~11,8	»	Красная → фиолетовая	»
~11,8	»	То же	»
~11,8	»	»	»
7,4—9,8	»	Красная	0,05%-ный спиртовой
7,4—9,8	»	»	»
7,0—8,1	»	»	0,005%-ный спиртовой
6,6—6,8	»	»	0,1%-ный спиртовой
1—2	Бесцветная	Зеленая	Универсальный индикатор
4—6	Зеленая	Светло-фиолетовая	
6—8	Светло-фиолетовая	Бесцветная	
8—10	Бесцветная	Светло-оранжевая	
3—5,5	»	Красная	
Яркая зеленая флуоресценция, заметно выраженные индикаторные свойства в разбавленных растворах			
8,6—9,0	Фиолетовая	Желтая	

Индикатор	Формула	Свойства
Фенолмалеин [271]		Желтые кристаллы; $t_{пл}$ 188—190 °C
<i>п</i> -Бромфенолмалеин [271]		Желтые кристаллы, $t_{пл}$ 301 °C
Резорцинмалеин [271]		Желтые кристаллы; $t_{пл}$ 275—278 °C
<i>п</i> -Нитрофенилгидразин [318]		
2,4-Динитрофенилгидразин [318]		
1-(4'-Нитробензол)-2-ацетилгидразин [319]		
2,4-Динитрофенилпиридинийхлорид [320]		Красный порошок
Парафуксингексауксусная кислота [321]		Фиолетовые кристаллы
Бензальдегид- <i>п</i> -нитрофенилгидразон [322]		
<i>п</i> -Нитробензгидразид [323]		Растворим в этаноле; $t_{пл}$ 211 °C

ной точки титрования в неводных средах [245—247]. В табл. III.25 обобщены трифенилметановые индикаторы и приведены их свойства.

РАЗЛИЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

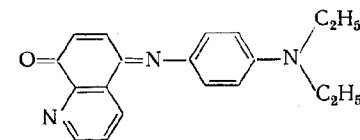
В табл. III.26 перечислены индикаторы, не принадлежащие ни к одной из рассмотренных групп. Для практического применения наибольшее значение имеют оксиновый синий, нейтральный красный, бензоилаурамин G и этил-бис-2,4-динитрофенилацетат.

Продолжение

Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
	кислая	щелочная	
8,5—10,5	Бесцветная	Соломенно-желтая	
5,5—7,2	Желтая	Красная	
5,0—6,5	»	Оранжево-красная	
2,5—3 pK_{ind} 2,7	Бесцветная	Желтая	0,3%-ный спиртовой
11,0—12,5 pK_{ind} 12,1	Желтая	Коричневая	0,3%-ный спиртовой
10—11,6 pK_{ind} 11,4	Оранжевая	Красная	Получен путем ацелирования
11,3—12,8 pK_{ind} 12,4	Желтая	Фиолетовая	0,25%-ный спиртовой
3,1—5,0	Розовая	Синевато-фиолетовая	
10,3—12,8 $K_1 = 3,09 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3,81 \cdot 10^{-5}$ $K_3 = 6,3 \cdot 10^{-6}$ $K_4 = 5,16 \cdot 10^{-10}$ $K_5 = 6,83 \cdot 10^{-11}$ $K_6 = 3,51 \cdot 10^{-11}$	Синевато-фиолетовая	Бесцветная	
11—12	Желтая	Красная	Калиевая соль, растворенная в метаноле
8,2—9,5	Бесцветная	Желтая	1%-ный раствор в ацетоне

ОКСИНОВЫЙ СИНИЙ

Оксиновый синий [254]; 5,8-дегидро-5-*п*-диэтиламинофенилимино-8-оксихинолин; структурная формула



Индикатор синтезируют следующим образом: в колбе емкостью 250 мл растворяют 5,7 г хлорида ртути(II) в 50 мл воды, нагревают до кипения и осаждают раствором 1,7 г гидроокиси натрия

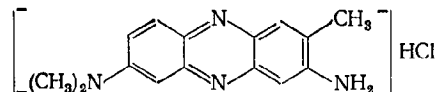
в 30 мл воды. Осадок окиси ртути(II) промывают несколько раз водой при декантации. К суспензии осадка в 25 мл воды добавляют 1,1 г карбоната натрия и растворяют осадок. Затем вносят раствор 1,84 г *n*-диэтилфенилендиаминсульфоната натрия в 10 мл воды и 1,02 г 8-оксихинолина в 50 мл этилового спирта и смесь интенсивно перемешивают в течение 1,5 ч при облучении лампой мощностью 300 Вт. Добавляют 30 мл этилового спирта и фильтруют синий раствор, осадок промывают спиртом, а фильтрат выпаривают на водяной бане. Сухой остаток промывают 2 М раствором гидроокиси натрия и 3—4 раза водой, затем перекристаллизуют из спирта и сушат над серной кислотой. $T_{пл}$ 134—135 °С. Выход 81,2%.

В кислой среде оксиновый синий окрашен в оранжевый цвет, а в щелочной — в синий. В качестве индикатора применяют 0,25%-ный раствор в этиловом спирте. Интервал перехода находится в пределах от рН 3,90 до рН 5,50; $pH_{1/2}$ = 4,7. Влияние температуры и присутствия солей на интервал перехода незначительно.

Оксиновый синий с успехом можно использовать для установления конечной точки при титровании сильных кислот сильными основаниями и наоборот.

НЕЙТРАЛЬНЫЙ КРАСНЫЙ

Нейтральный красный или толуиленовый красный является производным азина: 3-амино-6-диметиламино-2-метилфеназингидрохлоридом; брутто-формула $C_{15}H_{16}N_4 \cdot HCl$; мол. масса 288,8; структурная формула



Серовато-черный порошок, легко растворимый в воде и спирте. В водном растворе краситель имеет малиново-красный цвет, а спиртовой раствор — фуксиново-красный. В качестве индикатора применяют 0,1%-ный водно-спиртовой раствор. Порошок индикатора растворяют в 70 мл спирта и понемногу разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. В форме основания это оранжевые кристаллы.

Интервал перехода нейтрального красного находится в пределах от рН 6,8 (синеvато-красный) до рН 8,0 (оранжево-желтый). Для определения интервала перехода применяют серию буферных растворов со следующими значениями рН: 6,4—6,6—6,8—7,0—7,2—7,8—8,0—8,2—8,4. При переходе от низких к высоким значениям рН желтоватый оттенок наблюдается при рН 6,8; при обратном ведении процесса красноватый оттенок в желтом растворе появляется при рН 8,0 [257]. Значение pK_{ind} нейтрального красного

составляет 7,4 в воде и 8,2 в метиловом и этиловом спирте [13, 14]. При облучении УФ-светом 0,01%-ный водный раствор флуоресцирует фиолетовым цветом в кислой среде и красновато-оранжевым в щелочной [258].

Нейтральный красный можно использовать для колориметрического определения рН при помощи буферных растворов. Это хороший индикатор с небольшой солевой ошибкой. Томичек [205] нашел, что он удобен для определения конечной точки при титровании хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте. Нейтральный красный можно также использовать как реагент на степень хлорирования воды: 2 ч. на млн. хлора в 180—200 мл воды обесцвечивают 0,6 мг нейтрального красного в кислом растворе; при более низком содержании хлора обесцвечивание не происходит [259]. Нейтральный красный используется также в качестве окислительно-восстановительного индикатора. Восстановленная форма бесцветна, окисленная форма красновато-фиолетовая; окислительно-восстановительный потенциал зависит от рН: при рН = 7 $E'_0 = -0,340$ В (нвэ).

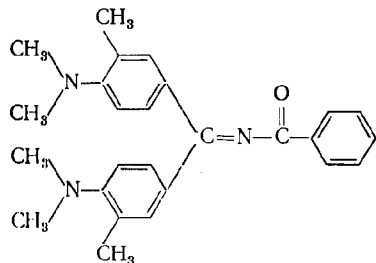
БЕНЗОИЛАУРАМИН G

Бензоилаурамин G получают бензоилированием свободного основания аурамина G [261].

Получение основания аурамина G: смесь 3500 мл воды, 25 г торгового препарата аурамина G и 125 мл бензола интенсивно перемешивают механической мешалкой. Добавляют избыток раствора аммиака и перемешивание продолжают 15 мин. Затем отделяют бензольный слой, а водный слой экстрагируют 125 мл бензола. Объединенные бензольные растворы сушат сульфатом натрия и выпаривают досуха при комнатной температуре в токе воздуха. Остаток сушат в вакууме над хлоридом кальция. Выход 11 г.

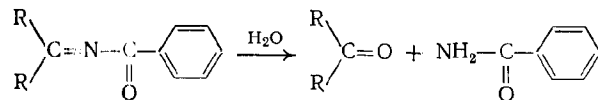
Бензоилирование основания: 10 г основания растворяют в 60 мл бензола, добавляют раствор 8,5 г бензойного ангидрида (не содержащего бензойной кислоты) в 40 мл бензола и кипятят с обратным холодильником в течение 5 ч. Раствор охлаждают, фильтруют, смешивают с 150 мл петролейного эфира ($t_{кип}$ 30—65 °С) и оставляют на ночь. Продукт в виде тяжелой жидкости отделяют и дважды промывают небольшими порциями петролейного эфира, которые после этого выбрасывают. Промытый продукт кипятят последовательно с двумя-тремя порциями по 50 мл диэтилового эфира, затем к каждой добавляют по 50 мл петролейного эфира и оставляют на ночь. Жидкость или смолу красного цвета отбрасывают. Продукт, выкристаллизовавшийся из эфирных экстрактов в виде красной смолы и светло-желтых кристаллов, отделяют путем декантации, промывают петролейным эфиром и перекристаллизуют из хлорбензола в виде мелких желтых игл, а из объединенных промывных жидкостей получают чистый продукт перекристаллизацией

из хлорбензола. Общий выход бензоилаурамина составляет 2,5 г. $T_{пл}$ 177—178°C; брутто-формула $C_{24}H_{25}N_3O$; структурная формула



В качестве индикатора используют 0,25%-ный спиртовой раствор.

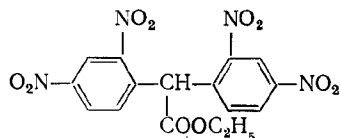
Бензоилаурмин G в растворе гидроокиси натрия имеет бледно-желтый цвет, а в соляной кислоте ярко-фиолетовый. Переход окраски резкий и определяется безошибочно даже при добавлении менее одной капли 0,1 М раствора щелочи. Такая резкость обусловливается узким интервалом перехода, который находится при pH 5—5,6. Изменение окраски объясняют образованием соли по одному из атомов азота аминогруппы и превращением одного из бензоеидных колец в хиноидную форму. Хиноеидная форма проявляет заметный дихроизм. Недостатком бензоилаурамина G является его гидролизустойчивость:



В нейтральных растворах при комнатной температуре гидролиз идет очень медленно, но с увеличением концентрации водородных ионов или повышением температуры скорость гидролиза быстро возрастает. В щелочной среде гидролиз менее выражен. Для предотвращения гидролиза индикатора его следует добавлять к раствору перед самым титрованием.

Бензоилаурмин G в особенности удобен для определения азота по Кьельдалю.

Этил-бис-(2,4-динитрофенил)ацетат



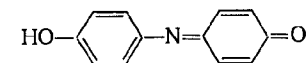
Этил-бис-(2,4-динитрофенил)ацетат [263] получают следующим образом: 11,5 г металлического натрия растворяют в 200 мл абсолют-

ного спирта в трехгорлой колбе емкостью 1 л, оснащенной обратным холодильником, мешалкой с приводом от электромотора и капельной воронкой. Раствор охлаждают и вносят по каплям 0,25 моля диэтилмалоната в течение 30 мин при постоянном перемешивании. Затем перемешивают еще 10 мин и добавляют в течение последующих 30 мин 0,5 моля 2,4-динитрохлорбензола в 200 мл абсолютного спирта. Темно-красную реакционную смесь нагревают при перемешивании в течение 4 ч и оставляют на ночь. К оливково-коричневой жидкости добавляют воду до общего объема 1200 мл, подкисляют небольшим количеством концентрированной серной кислоты, перемешивают 20 мин и оставляют в покое на 30 мин. Водный слой сливают, смолистый осадок промывают дважды водой, затем порциями (по 200 мл) спирта до тех пор, пока не образуется зернистая черная масса. Повторным промыванием горячим спиртом получают твердое вещество оранжевого цвета, которое после перекристаллизации из бензола дает бледно-желтые кристаллы; $t_{пл}$ 150—153°C; выход: 19,0 г перекристаллизованного достаточно чистого вещества для употребления в качестве индикатора. Обычно применяют насыщенный раствор в смеси ацетон — спирт (1 : 1).

Интервал перехода этил-бис-(2,4-динитрофенил)ацетата находится в пределах от pH 7,5 до pH 9,1; окраска изменяется от бесцветной до темно-синей. Следовательно, его можно применять во многих случаях титрования, в котором обычно используется фенолфталеин, т. е. при титровании слабых кислот сильными основаниями. Особенно удобен этот индикатор для титрования оранжевых или красных растворов, в которых не различимо изменение окраски фенолфталеина. Удовлетворительные результаты получаются даже при работе с темно-окрашенными маслами.

ИНДОФЕНОЛЫ

Индофенолы были подробно изучены Кларком и сотр. [256] главным образом как окислительно-восстановительные индикаторы:



В ходе этих исследований было обнаружено, что окисленная форма индофенола проявляет свойства кислотно-основного индикатора, в кислой среде окраска темно-красная или коричневатокрасная, а в щелочной темно-синяя. Красная кислотная форма оказалась неустойчивой. Применяют 0,02%-ные водные растворы натриевых солей. В табл. III.27 даны значения pK_{ind} некоторых индофенолов.

Таблица III.27

ЗНАЧЕНИЯ pK_{ind} ИНДОФЕНОЛОВ

Индикатор	pK_{ind}
Индофенол	8,1
2,6-Дихлорфенолиндо-о-крезол	5,5
2,6-Дихлорфенолиндофенол	5,7
2,6-Дибромфенолиндофенол	5,7
2,6-Дихлорфенолиндо-о-хлорфенол	5,8
2,6-Дибромфенолиндо-о-фенолсульфокислота	6,1
1-Нафтолиндо-3',5'-дихлорфенол-2-сульфокислота	6,1
2,6-Дихлорфенолиндо-м-хлорфенол	6,2
о-Хлорфенолиндофенол	7,1
1-Нафтолиндофенол-2-сульфокислота	8,7

ЛАКМУС

Лакмус, окрашенное в синий цвет вещество, получают из различного вида лишайников в виде синего порошка либо в виде шариков или кубиков, частично растворимых в воде или спирте. Торговый препарат является смесью различных соединений, многие из которых не имеют свойств индикатора. Важнейшее индикаторное соединение — азолитмин [272] — содержится в количестве более 4—5%. Интервал перехода лакмуса находится в пределах от pH 4,5 до pH 8,3, окраска изменяется с красной на синюю. В настоящее время его используют только в виде индикаторной бумаги. При облучении УФ-светом 0,05%-ного раствора азолитмина, начиная с pH 7—8, наблюдается синяя флуоресценция [273].

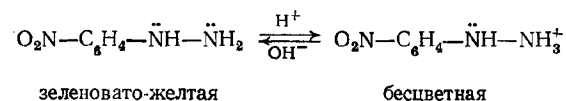
ЛАКМОИД

Брутто-формула лакмоида, или резорцинового синего, $C_{12}H_9O_5N$. Чистый лакмоид получают следующим образом: хороший торговый препарат обрабатывают в горячем 96%-ном спирте, раствор фильтруют и сушат в вакууме над концентрированной серной кислотой. Из чистого вещества готовят 0,2%-ный спиртовой раствор. Интервал перехода находится в пределах от pH 4,4 до pH 6, окраска изменяется с красной на синюю.

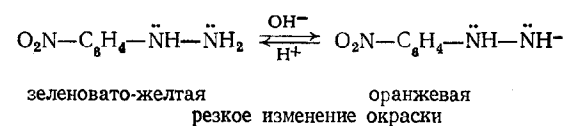
ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНИЛГИДРАЗИНА

Введение кислотной группы в бензольное кольцо фенилгидразина (который менее основен, чем гидразин) уменьшает его основность. Например, *n*-нитрофенилгидразин очень слабое основание.

Это соединение обладает амфотерными свойствами, поскольку содержит кислотную и основную группы. При значениях pH 3—11 оно имеет зеленовато-желтую окраску, при подкислении обесцвечивается, так как присоединяет протон:



При повышении pH раствор становится оранжевым, так как освобождает протон:



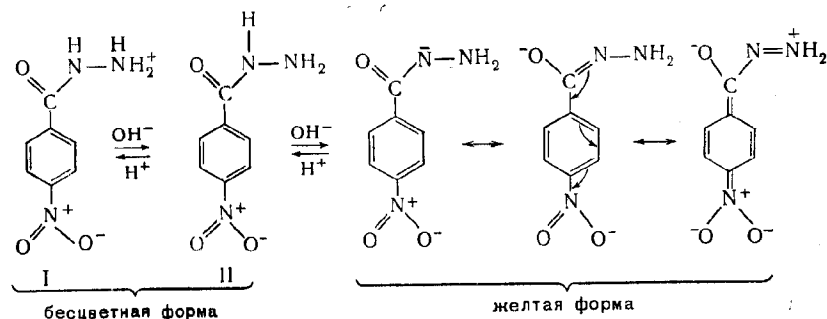
Резкое изменение окраски вызвано электрофильным заместителем фенильной группы. Так как бензольное кольцо становится беднее электронами, плотность электронов группы гидразина тоже уменьшается, причем в большей степени, чем у незамещенного фенилгидразина. Из-за уменьшения электронной плотности от молекулы может оторваться протон. Степень диссоциации тем выше, чем больше электрофильных заместителей содержится в кольце. Кислотно-основные индикаторные свойства производных гидразина не связаны с наличием нитрогрупп, другие электрофильные заместители тоже вызывают изменение окраски, например сульфогруппы. Если протон отделяется от атома азота иминогруппы, соседней с фенильной группой, и среда при этом щелочная, то образуется хиноидная структура.

При ацетилировании *n*-нитрофенилгидразина, т. е. при получении 1,4'-нитробензол-2-ацетилгидразина, исчезают амфотерные свойства и появляются следующие важные для индикатора свойства: в щелочной среде окраска темнее, изменение окраски происходит в щелочной среде более четкое, чем в кислой в случае 2,4-динитрофенилгидразина, но 1,4'-нитробензол-2-ацетилгидразин более устойчив, чем 2,4-динитрофенилгидразин [318, 319].

Изменение окраски *n*-нитробензгидразида в щелочной среде объясняется образованием хиноидной структуры.

Спектрофотометрическое исследование *n*-нитробензгидразида в различных буферных растворах показало, что существуют две изобестические точки. Наличие второй указывает на второе равновесие между окрашенными и неокрашенными частицами. Кажущиеся константы диссоциации $pK_1=2,77$ и $pK_2=11,17$. При более вы-

соких значениях pH существует одно равновесие, которое обуславливает переход окраски:



Первичная аминогруппа кислого гидразида обладает основными свойствами и способна к протонированию, следовательно, поддерживает равновесие $I \rightleftharpoons II$. В щелочных растворах отделение протона приводит к образованию резонансной гибридной структуры. Этот процесс требует меньше энергии для возбуждения и поэтому поглощает свет при большей длине волн, чем нейтральная молекула. Благодаря этим качествам кислый гидразид можно применять в качестве кислотно-основного индикатора [323].

ЭКСТРАКТЫ РАСТЕНИЙ

В некоторых растениях содержатся природные красители, главным образом антоцианины, проявляющие в качестве индикатора кислотно-основные свойства. Экстракты их не имеют практического значения, так как они содержат много примесей, а основные формы их неустойчивы.

К широко известным растительным экстрактам относятся бразилин, красный и синий капустный сок, карминовая кислота, синальбин и куркумин.

Бразилин получают из древесины цезальпинии бразильской. Интервал перехода находится в пределах от pH 5,8 (зеленовато-желтый) до pH 7,7 (темно-фиолетовый), $pH_{1/2}$ 6,8. В качестве индикатора обычно применяют 1%-ный спиртовой раствор. Его можно использовать при титровании сильных кислот сильными основаниями вместо метилового красного. Окисление бразилина в щелочных растворах воздухом дает окрашенное вещество бразилеин [274].

Красный капустный сок изменяет окраску в области pH 2,4—4,5, с красной на зеленую; **синий капустный сок** (смесь антоцианинов) имеет различные оттенки красного, синего, зеленого и желтого цветов в области pH 2—11 [275—278].

Карминовая кислота ($C_{22}H_{20}O_{13}$, мол. масса 492,4) является довольно сложным оксиантрахиноновым производным, получаемым из кошенили (*Coccus cacti* L.). Это глюкозидное окрашенное вещество, темный красновато-бурый или ярко-красный порошок. Растворим в воде, спирте, концентрированной серной кислоте и едких щелочах. В водных растворах при pH 4,8 имеет желтую окраску, при 6,2 — фиолетовую.

Синальбин — гликозид белой горчицы (*Sinapis alba*). Интервал перехода окраски находится в пределах от pH 6,2 (бесцветный) до pH 8,4 (желтый) [279].

Куркумин ($C_{21}H_{20}O_6$, мол. масса 368,4) получают из куркума, корневища *Curcuma longa* L. Zingiberaceae. Это оранжево-желтый кристаллический порошок, $t_{пл}$ 183 °C. Растворяется в спирте и ледяной уксусной кислоте. Интервал перехода находится в пределах от pH 7,8 (желтый) до pH 9,2 (коричневый).

СМЕШАННЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Смеси индикатора с инертным красителем

Чувствительность определения конечной точки титрования можно повысить, если использовать смесь индикатора с инертным красителем. Четкое изменение окраски показывают те индикаторы, кислотная и основная формы которых окрашены в дополнительные цвета, например красный и зеленый. Таких «идеальных индикаторов» не существует, поэтому путем добавки инертного красителя изменяют обе окраски индикатора так, чтобы они стали дополнительными цветами. Вместо перехода красной окраски в желтую, характерного для метилового оранжевого, метилового красного и диметилового желтого, можно, добавив синий краситель, например метиленовый голубой или индигокармин, получить более контрастный переход из фиолетового в зеленый. Изменение окраски такого смешанного индикатора, состоящего из метилового красного и метиленового голубого, показан на рис. III.2. В кислой среде смесь красного и синего выглядит красновато-фиолетовой, а в щелочной среде желтый и синий дают зеленый цвет. Оба цвета, красновато-фиолетовый и зеленый, являются дополнительными цветами, так что в точке эквивалентности наблюдается нейтральная серая окраска и по ней точка эквивалентности определяется с точностью $\pm 0,2$ единицы pH [280].

Кинг [281] изучал кривые поглощения такого рода смешанных индикаторов, а также теоретические вопросы в связи с их практическим применением. Он представил изменение окраски индикаторов как функцию значений pH в трехцветной системе Международной комиссии по освещению (CIE) (International Commission on Illumination). Изменение окраски некоторых индикаторов показано на рис. III.3.

С качественной стороны изменения окраски индикатора определяются тремя факторами: 1) интервал перехода должен быть узким; 2) изменение окраски должно легко различаться, т. е. цвета

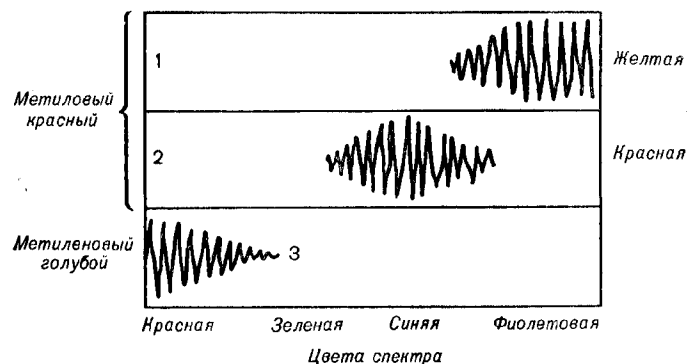


Рис. III.2. Изменение окраски смешанного индикатора метилового красного с метиленовым голубым.

кислотной и основной форм должны быть дополнительными цветами; 3) окраска раствора должна быть четкой при любом значении pH. Ни один из известных до сих пор индикаторов не отвечает

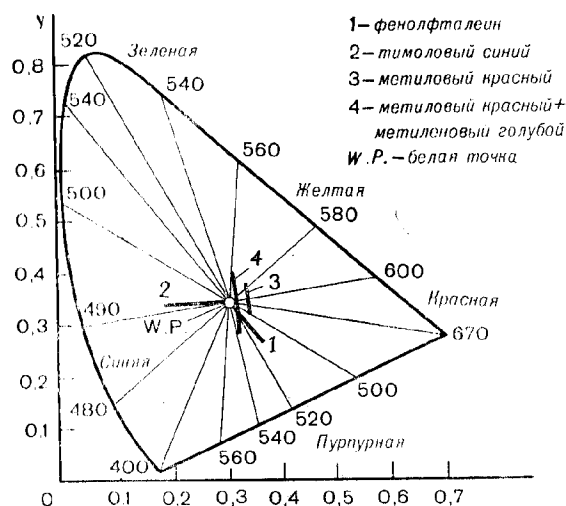


Рис. III.3. Схематическое изображение изменения окраски растворов индикатора.

этим условиям, что видно из рис. III.3. Свойства смешанных индикаторов с добавкой красителя наиболее близки к свойствам «идеального индикатора». Например, кривая фенолфталеина проходит через белую точку, но интенсивность пурпурной окраски с повышением значений pH медленно увеличивается. Кривая индикатора метилового красного, смешанного с метиленовым голубым, проходит очень близко от белой точки, тогда как кривая метилового красного проходит далеко от нее. В точке перехода смешанный индикатор имеет серый цвет.

Нужное соотношение между индикатором и красителем (или красителями) находили до сих пор путем подбора. Это соотношение можно вычислить при помощи так называемой трехцветной колориметрии, если известны координаты дополнительного цвета (u , v и w) индикатора и добавляемых красителей, а также оптическая плотность их исходного раствора. Для получения серого цвета в конечной точке кислотно-основного титрования при некотором значении pH раствор, содержащий нужное количество индикатора, доводят до этого значения pH, определяют кривую поглощения и рассчитывают параметры дополнительного цвета. Условия появления серого цвета при любом значении pH в пределах интервала перехода данного индикатора можно рассчитать, если известны константа индикатора и параметры дополнительного цвета индикатора в кислотной и основной формах [282, 283].

По этому способу Флашка [284, 285] рассчитал следующие условия обесцвечивания для метилового оранжевого: 1 мл исходного раствора метилового оранжевого смешивают с растворами красителей (0,509 мл синего С. I. 671 и 0,888 мл фиолетового С. I. 697); оба красителя имеют дополнительные цвета. При титровании соляной кислоты гидроокисью натрия наблюдалась нейтральная серая окраска в конечной точке при pH 4,03 (среднее значение). Теоретически найденное значение pH для этой точки равно 4,00. В табл. III.28 приведены некоторые смешанные индикаторы с добавкой красителя.

Смеси индикаторов

Все компоненты смесей, состоящих только из индикаторов, обладают свойствами кислотно-основных индикаторов. Если подобрать такие пары индикаторов, чтобы их кислотные и основные формы были окрашены в дополнительные цвета и соотношение смешиваемых компонент было подходящим, то можно получать резкое изменение окраски в таком узком интервале перехода, какой не имелся ни у одного из индивидуальных индикаторов. Сульфифталеино-вые индикаторы образуют хорошие смешанные индикаторы такого рода. В последнее время предложен одноцветный смешанный индикатор, очень близкий к «идеальному». Недостаток смесей из инди-

СМЕСИ ИНДИКАТОРА

Компоненты	Состав
Диметиловый желтый (I) Метиленовый голубой (II) Диметиловый желтый (I) Метиленовый голубой (II) [16]	1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (II) 0,8 г (I) и 0,04 г (II) растворяют в 1 л этанола
Метиловый оранжевый (I) Индигокармин (II)	0,1 г (I) и 0,25 г (II) растворяют в 100 мл воды
Метиловый оранжевый (I) Ксиленцианоловый FF (II) [287]	1 ч. (I) и 1,4 ч. (II) растворяют в 400 мл 50%-ного этанола
Метиловый оранжевый (I) Фталоцианин-4,4',4'',4'''-тетрасульфонат меди (II) [32]	4 ч. 0,1%-ного водного раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного водного раствора (II)
Метиловый оранжевый (I) Флуоресцеин (II) [33, 34] Метиловый красный, натриевая соль (I) Альфазурин (II) [48]	0,2%-ный водный раствор (I) + 0,2%-ный спиртовой раствор (II) 0,045 г (I) и 0,055 г (II) растворяют в 100 мл воды
Метиловый красный (I) Метиленовый голубой (II) Метиловый красный, натриевая соль (I) Фталоцианинсульфонат меди (II) [47]	1 ч. 0,2%-ного спиртового раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (II) 2 ч. 0,1%-ного водного раствора (I) + 3 ч. 0,1%-ного водного раствора (II)
Нейтральный красный (I) Метиленовый голубой (II) Феноловый красный (I) Метиленовый голубой (II)	1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (II) 1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (I) + 2 ч. 0,02%-ного водного раствора (II)

каторов в том, что они имеют слишком широкий интервал перехода [286]. Некоторые из смешанных индикаторов приведены в табл. III.29.

Смешанные индикаторы и индикаторы с добавкой красителя можно с успехом применять при титровании в условиях искусственного освещения, в слабоокрашенных растворах и при решении специальных аналитических задач.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИКАТОРОВ

Пригодность индикаторов можно оценить путем установления интервала перехода и интенсивности окраски. Для этой цели получают 0,1%-ный или 0,01%-ный раствор индикатора в соответ-

Таблица III.28

С ИНЕРТНЫМ КРАСИТЕЛЕМ

Значение pH при изменении окраски	Окраска	
	кислая	щелочная
3,25	Синевато-фиолетовая Розовая	Зеленая Желто-зеленый оттенок
4,1	Фиолетовая	Зеленая
3,8	»	»
3,6—4,0	Розовая	»
4,5—4,8	Красная	Зеленая флуоресценция
4,8	Пурпурная	Зеленая
5,4	Красновато-фиолетовая	»
4,6—5,5	Розовая	»
7,0	Фиолетово-синяя	»
7,3	Зеленая	Фиолетовая

ствующем растворителе (вода, спирт) или, если надо получить натриевую соль, в растворе гидроксида натрия. Раствор индикатора должен быть прозрачным и содержать минимум нерастворимых примесей.

а) *Определение интервала перехода* проводят по следующему простому способу. Готовят серию буферных растворов соответственно ожидаемому интервалу перехода в десяти пробирках одинакового цвета и диаметра; при этом значение pH в первой пробирке должно быть на 0,4 единицы pH ниже нижнего предела, а в последней — на 0,4 единицы pH выше верхнего предела ожидаемого интервала перехода. Остальные пробирки заполняют буферными растворами, возрастающие значения pH которых находятся в пределах интервала перехода. Покажем это на практическом приме-

СМЕСИ

Компоненты	Состав
Бромкрезоловый зеленый (I) Диметиловый желтый (II) [166]	4 ч. 0,2%-ного спиртового раствора (I) + 1 ч. 0,2%-ного спиртового раствора (II)
Бромкрезоловый зеленый (I) Метиловый оранжевый (II) [164]	0,1%-ный спиртовой раствор (I) + 0,02%-ный водный раствор (II)
Бромкрезоловый зеленый (I) Метиловый красный (II)	3 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (I) + 1 ч. 0,2%-ного спиртового раствора (II)
Бромкрезоловый зеленый (I) Метиловый красный (II) [159, 161]	0,1 г (I) и 0,02 г (II) растворяют в 100 мл этанола
Бромкрезоловый зеленый (I) Метиловый красный (II) [162]	1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (II)
Тимоловый синий (I) Крезоловый красный (II) Бромкрезоловый зеленый (III) [165]	6 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (II) + 14 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (III)
Бромкрезоловый зеленый, натриевая соль (I) Хлорфеноловый красный, натриевая соль (II)	1 ч. 0,1%-ного водного раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного водного раствора (II)
Бромкрезоловый пурпуровый, натриевая соль (I) Бромтимоловый синий, натриевая соль (II)	1 ч. 0,1%-ного водного раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного водного раствора (II)
Бромтимоловый синий, натриевая соль (I) Феноловый красный, натриевая соль (II)	1 ч. 0,1%-ного водного раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного водного раствора (II)
Крезоловый красный, натриевая соль (I) Тимоловый синий, натриевая соль (II) [206]	1 ч. 0,1%-ного водного раствора (I) + 3 ч. 0,1%-ного водного раствора (II)
α-Нафтофталейн (I) Фенолфталейн (II)	1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (I) + 3 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (II)
Фенолфталейн (I) Тимолфталейн (II) [127]	1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (I) + 1 ч. 0,1%-ного спиртового раствора (II)

Таблица III.29

ИНДИКАТОРОВ

Значение pH при изменении окраски	Окраска	
	кислая	щелочная
	Желтая	Синяя
4,3	Оранжевая	Зеленая
5,1	Винно-красная	»
4,6—5,0	»	»
~4		
6,1	Желтовато-зеленая	Синевато-фиолетовая
6,7	Желтая	Фиолетово-синяя
7,5	»	Фиолетовая
8,3	»	»
8,9	Бледно-розовая	»
9,9	Бесцветная	»

ре. Окраска фенолового красного в кислой среде желтая, а в щелочной среде красная, интервал перехода находится в пределах от рН 6,4 до рН 8,2. Серия пробирок содержит буферные растворы следующих значений рН: 6,0, 6,2, 6,4, 6,8, 7,2, 7,7, 8,0, 8,2, 8,4, 8,6. В каждую пробирку наливают 10 мл буферного раствора и добавляют пипеткой 0,1 мл раствора индикатора. Изменение окраски выбрано правильно, если, начиная от желтой окраски в сторону высоких значений рН, красный оттенок появляется впервые при рН 6,4, а при изменении рН в противоположном направлении желтоватый оттенок замечается впервые при рН 8,2. Оттенок и интенсивность окраски растворов в двух первых и двух последних пробирках должны быть одинаковы.

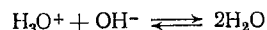
б *Интенсивность окраски* индикатора измеряют спектрофотометрически путем определения удельной экстинкции ($E_{1\%}^{1\text{см}}$) в максимуме кривой поглощения. Кривые поглощения снимают при нижнем и верхнем пределах значений рН, чтобы избежать измерения смешанных цветов:

$$E_{1\%}^{1\text{см}} = \frac{A}{cd},$$

где A — наблюдаемая экстинкция, c — концентрация (г/100 мл), d — толщина слоя кюветы. Результаты, полученные для новых индикаторов, следует сопоставить с данными для чистых препаратов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ РЕАКЦИЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ЦВЕТНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Реакции нейтрализации происходят в водном растворе, т. е. взаимодействие между эквивалентными количествами кислоты и основания подразумевает присоединение гидроксид-иона к иону гидроксония с образованием воды:



При количественном проведении этого процесса кислоты можно определять титрованием раствором основания (алкалиметрия) и, наоборот, количество оснований оттитровывают раствором кислоты (ацидиметрия); концентрация раствора, которым титруют, должна быть точно известна.

Значения рН, относящиеся к каждой отдельной стадии нейтрализации, можно определить путем вычисления. Их также можно замерить потенциометрически стеклянным, водородным или каким-либо другим подходящим электродом. Изменение значения рН в ходе титрования представляют в виде так называемой кривой нейтрализации при условии, что рН раствора есть функция израсходованного объема титранта или процента нейтрализации. Следует отметить, что рН в точке эквивалентности реакций нейтрализации

почти равно 7, если взаимодействуют сильная кислота и сильное основание, а во всех других случаях титрования эквивалентная точка находится в кислой или щелочной области рН. Согласно Бьерруму, показатель водородного иона, до которого следует титровать, называется показателем титрования и обозначается рТ.

Значение рН в точке эквивалентности устанавливают соответствующим индикатором. Ошибка определения конечной точки посредством индикаторов состоит из трех частей [288]:

Таблица III.30
НАИБОЛЕЕ ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Индикатор	Окраска		рТ	Переходная окраска	Содержание 0,1%-ного раствора индикатора в 100 мл титруемого раствора, мл
	кислая	щелочная			
Тимоловый синий	Красная	Желтая	2—3	Желтовато-красная	1
Лиметилловый желтый	»	»	3—4	Оранжево-желтая	0,2—0,5
Метилловый оранжевый	»	»	3—4	»	0,2—0,5
<i>n</i> -Этоксихризидин	»	»	4—5	Оранжево-красная	Несколько капель
Оксиновый синий	Оранжевая	Синяя	4—5	Зеленоватая	То же
Бромкрезоловый зеленый	Желтая	»	4—5	»	0,5—1
Метилловый красный	Красная	Желтая	5—6	Оранжево-желтая	0,2—0,5
Бензоилауранин G	Фиолетовая	»	5—5,6	Серая	Несколько капель
Бромкрезоловый пурпуровый	Желтая	Пурпурная	5—7	Желтовато-пурпурная	0,5—1
Бромтимоловый синий	»	Синяя	6—7	Зеленая	0,5—1
Нейтральный красный	Красная	Желтая	7—8	Оранжево-красная	0,2—0,8
Феноловый красный	Желтая	Красная	7—8	Розовато-красная	0,5—1
Крезоловый красный	»	Пурпурная	7—8	Красная	0,5—1
Фил-бис-2,4-динитрофенилацетат	Бесцветная	Синяя	8—9	Бледно-синяя	Несколько капель
Фенолфталеин	»	Пурпурная	8,2	Бледно-розовая	0,8—1,0
Тимоловый синий	Желтая	Синяя	9	Пурпурная	0,3—0,4
Гимолфталеин	Бесцветная	»	8—9	Зеленоватая	0,5—1
			9—10	Бледно-синяя	0,5—1

а) Химическая ошибка, обусловленная тем, что индикатор не изменяется точно в точке эквивалентности, т. е. значение рН в точке перехода индикатора отличается от значения рН в точке эквивалентности.

б) Визуальная дискриминационная ошибка, которая соответствует отклонению вследствие ограниченной способности глаза запоминать или сравнивать цвета. Обычно эта ошибка составляет около 0,1 единицы рН.

в) Индикаторная ошибка в результате расхода некоторого количества стандартного раствора на индикатор. Это количество зависит от природы индикатора и его концентрации, например является ли он основанием и пр.

Две последние ошибки незначительны по сравнению с первой; поэтому при выборе индикатора большое значение имеет величина химической ошибки.

В последующих разделах будут обсуждаться различные реакции нейтрализации, расчеты химической ошибки и принципы выбора подходящего индикатора. В табл. III.30 перечислены наиболее употребимые кислотно-основные индикаторы. В графе рТ даны области значений рН, которые можно установить с помощью индикаторов титрованием до переходной окраски. В случае непрерывного изменения окраски индикаторов, особенно двухцветных, титрование становится невозможным, так как нельзя четко установить точку перехода.

ТИТРОВАНИЕ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ СИЛЬНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ И НАОБОРОТ

Кривая титрования

В ходе процесса нейтрализации можно рассчитать получающиеся значения рН следующим образом.

1) До наступления точки эквивалентности рН раствора определяется количеством остающейся сильной кислоты.

2) В точке эквивалентности $\text{pH} = 7$.

3) После перехода через точку эквивалентности значение рН определяется избытком основания.

В табл. III.31 показано, как изменяется рН при титровании 100 мл 0,1 М соляной кислоты 1 М раствором гидроксида натрия. Можно не обращать внимания на изменение объема, поскольку 100 мл 0,1 М соляной кислоты эквивалентно 10 мл 1 М раствора гидроксида натрия.

При титровании 1 М раствором нейтрализация, прошедшая на 99,0%, соответствует рН 3, тогда как перетитрование на 0,1% соответствует рН 11; при титровании 0,01 М растворами нейтрализация, прошедшая на 99,0%, соответствует рН 5, перетитрование на

Таблица III.31
НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ 0,1 М РАСТВОРА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
ГИДРООКСИДЫ НАТРИЯ

Нейтрализация, %	$[\text{H}^+]$	рН
0	$1 \cdot 10^{-1}$	1
50	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3
90	$1 \cdot 10^{-2}$	2
99	$1 \cdot 10^{-3}$	3
99,9	$1 \cdot 10^{-4}$	4
100	$1 \cdot 10^{-7}$	7
Перетитрование:		
0,1	$1 \cdot 10^{-10}$	10
1	$1 \cdot 10^{-11}$	11
10	$1 \cdot 10^{-12}$	12

0,1% отвечает рН 9. Построение графика по рассчитанным соотношениям дает кривую нейтрализации для процесса титрования сильной кислоты сильным основанием (рис. III.4). Скачок в точке эквивалентности тем больше, чем концентрированнее растворы. По-

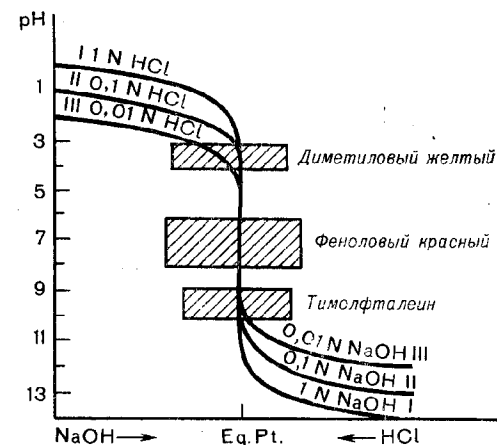


Рис. III.4. Титрование сильных кислот сильными основаниями.

скольку получаются совсем симметричные кривые, то они действительны и для обратного процесса, т. е. для титрования сильного основания сильной кислотой.

Химическая ошибка

Для определения химической ошибки нужно знать концентрацию водородных ионов в титруемом растворе и фактическую концентрацию этих ионов в конечной точке.

Если чувствительность индикатора в точке перехода обозначить a и выразить в молях водородных ионов на 1 литр, то тогда концентрация этих ионов в конечной точке при объеме V_2 будет

$$[H^+] = \frac{a}{1000} V_2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Начальная концентрация водородных ионов равна

$$[H^+] = \frac{NV_1}{1000} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

где N — нормальность раствора титруемой кислоты, а V_1 — объем титруемого раствора. Частное от деления обоих уравнений дает величину химической ошибки в процентах:

$$\Delta i \% = \frac{aV_2}{NV_1} 100$$

Химическую ошибку можно уменьшить путем выбора подходящего индикатора, не разбавляя сверх меры титруемый раствор и работая с возможно более концентрированными стандартными растворами.

Например, 50 мл 0,1 М соляной кислоты титруют 0,1 М раствором гидроокиси натрия в присутствии диметилового желтого. Чувствительность индикатора $a \sim 10^{-4}$; индикатор изменяет окраску до наступления точки эквивалентности; химическая ошибка, следовательно, будет отрицательной и составит $-0,2\%$. Если это же титрование проводить в присутствии фенолфталеина, чувствительность выражается концентрацией гидроксильного иона ($[OH^-] = a = 10^{-5}$), изменение окраски индикатора будет позже точки эквивалентности, а химическая ошибка будет положительной и составит $+0,02\%$.

Выбор индикатора

Для установления конечной точки считаются подходящими те индикаторы, интервал перехода которых находится между значениями pH, соответствующими точности $\pm 0,1\%$, т. е. на восходящей части кривой титрования. Значит, надо выбирать индикатор, учитывая концентрацию титруемого раствора. Для 1 М раствора можно использовать все индикаторы, интервал перехода которых на-

ходится в области pH 3—11, т. е. любой индикатор, начиная с диметилового желтого и кончая тимолфталеином. Однако из-за влияния двуокиси углерода приходится выбирать индикатор, у которого значение $pK_{ind} \sim 4$ (диметиловый желтый, метиловый оранжевый и др.). Для 0,1 М раствора можно выбирать индикаторы, интервал перехода которых находится в пределах pH 4—10. Однако химическая ошибка индикаторов, которые меняют окраску при pH 4 или pH 10 (диметиловый желтый, метиловый оранжевый, тимолфталеин), значительна. В 0,01 М растворах надо использовать индикаторы с интервалом перехода в области pH 5—9. В таком случае химическая ошибка будет незначительна только для индикаторов, изменяющих окраску вблизи точки нейтрализации (например, нейтральный красный).

ТИТРОВАНИЕ СЛАБЫХ КИСЛОТ СИЛЬНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Кривые титрования

Для построения кривой титрования нужно вычислить следующие значения pH:

1) pH слабой кислоты

$$pH = 0,5pK_A - 0,5 \lg [\text{кислота}]$$

Точнее, $[H^+] = 0,5[(K_A^2 + 4K_A[\text{кислота}])]^{0,5} - K_A$.

2) Вплоть до точки эквивалентности значение pH раствора определяется показателем диссоциации слабой кислоты и соотношением концентрации свободной кислоты ($HA = \text{кислота}$) и оттитрованной кислоты ($A^- = \text{соль}$) (буферный раствор):

$$pH = pK_A + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$$

Значения pH, соответствующие проценту нейтрализации, приведены в табл. III.32.

3) Значение pH в точке эквивалентности больше 7 вследствие щелочного гидролиза образующейся соли:

$$pH = 7 + 0,5pK_A + 0,5 \lg [\text{соль}]$$

4) После перехода точки эквивалентности избыток основания определяет pH раствора, даже если совсем не будет гидролизующейся соли.

Рассчитав все значения pH, строят кривые титрования слабых кислот (рис. III.5). В начале нейтрализации pH изменяется сравнительно быстро, так как образование соли способствует диссоциации слабой кислоты. Под влиянием буферного эффекта при нейтра-

Таблица III.32
НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СЛАБЫХ КИСЛОТ
СИЛЬНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ
(по данным Томичека)

Нейтрализация, %	pH
0,1	$pK_A - 3$
1,0	$pK_A - 2$
10	$pK_A - 1$
50	pK_A
90	$pK_A + 1$
99	$pK_A + 2$
99,9	$pK_A + 3$

ту титруют до появления оттенка, одинакового с оттенком раствора сравнения, значение pH которого соответствует точке эквивалентности.

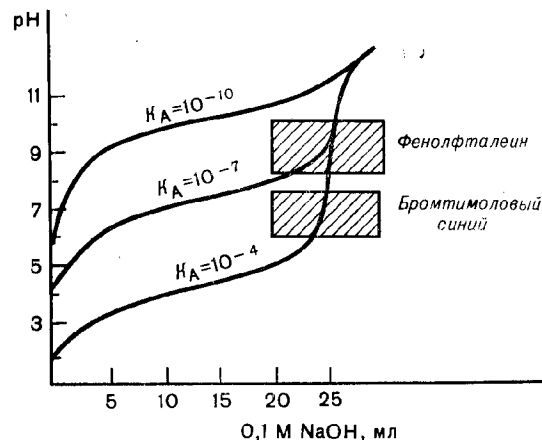


Рис. III.5. Титрование слабых кислот сильными основаниями.

Кислоты, pK_A которых превышает 9, нельзя титровать в водных растворах.

лизации на 50% pH изменяется очень мало. Вблизи точки эквивалентности величина скачка зависит в первую очередь от показателя диссоциации слабой кислоты.

Слабые кислоты, имеющие $pK_A = 5$, можно титровать даже в 0,01 М водных растворах, тогда как при $pK_A = 6$ или $pK_A = 7$ следует работать только с 0,1 М или 1 М растворами соответственно. При использовании растворов сравнения можно увеличить эти пределы на два порядка. Слабую кисло-

Химическая ошибка

Химическую ошибку при титровании слабых кислот можно вычислить при избытке слабой кислоты следующим образом. Титруя до данного значения pH, вычисляют соотношение концентраций нейтрализованной и еще не оттитрованной кислоты, исходя из равновесия реакции диссоциации. Отсюда находят ошибку в процентах:

$$\Delta i\% = \frac{100 \cdot [H^+]}{K_A + [H^+]}$$

Например, 0,1 М уксусную кислоту титруют 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Если в растворе много индикатора, первая розовая окраска появляется при pH ~8. Тогда химическая ошибка составляет —0,055%. Отсутствие зависимости величины химической ошибки от разбавления только кажущееся. В растворах, концентрация которых меньше 0,001 М, следует учитывать гидролиз соли, на который не обращалось внимание в приведенном выше уравнении.

Выбор индикатора

При титровании слабых кислот обычно применяют индикаторы, изменяющие окраску в щелочной pH области. По данным табл. III.32, нейтрализацию, прошедшую на 99%, устанавливают при помощи индикаторов, точка перехода которых равна или выше $pT = pK_A + 2$, а для нейтрализации, прошедшей на 99,9%, используют индикаторы с точкой перехода, равной или выше $pT = pK_A + 3$ при условии, что значение pH не превышает 10. Например, для нейтрализации муравьиной кислоты выбирают индикатор, у которого $pK_A = 3,7$; $pT = 3,7 + 3 = 6,7$. Такими индикаторами для определения конечной точки являются бромтимоловый синий, метиловый красный до перехода его полностью в желтый цвет и др.

Ограничения в значениях pH вызваны тем, что для получения pH 10 надо иметь в растворе некоторый избыток основания. Для этого достаточно иметь 0,1 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия в 100 мл раствора. Чтобы получить pH 11, необходимо 1 мл раствора щелочи, что значительно снижает точность титрования.

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ И СМЕСЕЙ КИСЛОТ

Если константы равновесия различных кислот или константы равновесия различных стадий диссоциации одной и той же кислоты существенно различаются между собой, то на кривой титрования появляется несколько скачков, т. е. можно наблюдать несколько конечных точек в одном и том же растворе, как, например, на кри-

вой нейтрализации 0,1 М фосфорной кислоты раствором гидроокиси натрия (рис. III.6).

Многоосновные кислоты можно титровать до образования кислых солей, если разность в значениях pK_{ind} не меньше 4. В таком

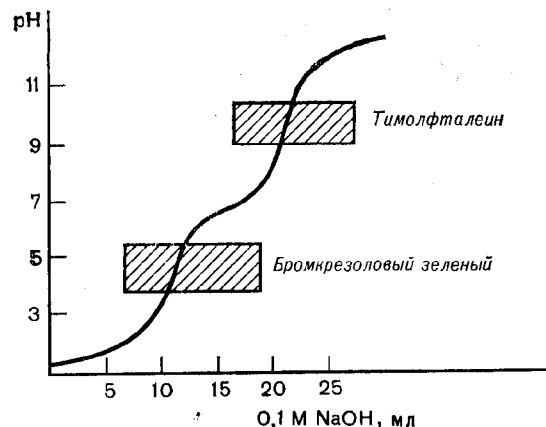


Рис. III.6. Титрование фосфорной кислоты гидроокисью натрия.

случае достигается точность в 1%. Значение pH в точке эквивалентности составляет

$$\text{pH} = 0,5(pK_{A_1} + pK_{A_2})$$

Это же равенство относится и к титрованию двух кислот различной силы, начальные концентрации которых равны. В случае различных концентраций равенство приобретает следующий вид:

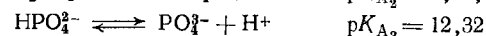
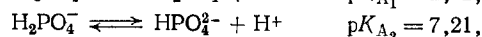
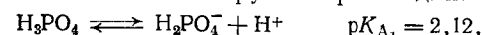
$$\text{pH} = 0,5(pK_{A_1} + pK_{A_2}) + 0,5 \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Если соотношение c_1/c_2 значительно отличается от единицы, например если количество более слабой кислоты в сто раз больше количества сильной кислоты, то для получения точности 1% необходимо, чтобы разность между значениями pK_{ind} и $pK_{\text{ind}} + 1$ была не менее 6.

Если надо оттитровать многоосновную кислоту до образования нормальной соли, то pH в точке эквивалентности вычисляют, исходя из наибольшего значения pK_{ind} , таким же способом, как в случае одноосновных кислот.

При титровании до кислой соли с точностью до 1% надо выбирать такой индикатор, интервал перехода которого находится в области значений pH, определяемых равенствами $\text{pH} = pK_{A_1} + 2$ и $\text{pH} = pK_{A_2} - 2$ (табл. III.32).

Фосфорная кислота диссоциирует в три стадии:



Следовательно, фосфорную кислоту можно титровать или как одноосновную, или как двухосновную кислоту. Для нейтрализации ее до первичной соли надо выбирать индикатор, который изменяется в области значений pH $2,12 + 2 = 4,12$ и $7,21 - 2 = 5,21$. Для этого подходят метиловый оранжевый и бромкрезоловый зеленый. В качестве раствора сравнения надо брать раствор NaH_2PO_4 такой же концентрации. Точность титрования составляет ~1%, так как, согласно данным табл. III.32, при pH 4,12 99% фосфорной кислоты находится в виде первичной соли (H_2PO_4^-), а при pH 5,21 образуется только 1% вторичной соли (HPO_4^{2-}). Если фосфорную кислоту титруют как двухосновную, то, согласно сказанному выше, надо выбрать индикатор с точкой перехода в области значений pH $9,21 - 10,32$, а именно тимолфталейн, тимоловый синий или фенолфталейн. В присутствии двух последних индикаторов надо предварительно насытить раствор хлоридом натрия.

Винная кислота диссоциирует в две стадии, т. е. $pK_{A_1} = 3,02$ и $pK_{A_2} = 4,54$. Из этих данных видно, что винную кислоту можно титровать только как двухосновную кислоту. При pH $3,02 + 2 = 5,02$ уже 99% винной кислоты превращается в кислый тартрат. Это значение гораздо выше значения pH $4,54 - 2 = 2,54$, при котором уже присутствует 1% тартрата. Значит, при нейтрализации винной кислоты образование нормальной соли начинается задолго до количественного превращения в кислую соль. Винную кислоту можно титровать как двухосновную кислоту до значения $pT = 4,54 + 2 = 6,54$ в присутствии фенолового красного или нейтрального красного.

ТИТРОВАНИЕ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ СИЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Кривые титрования

Значения pH в ходе титрования можно рассчитать следующим образом:

1) Значение pH раствора слабого основания:

$$\text{pH} = 14 - 0,5pK_B + 0,5 \lg [\text{основание}]$$

Точнее, $[\text{H}^+] = K_B / (0,5[(K_B^2 + 4K_B[\text{основание}])^{0,5} - K_B])$

2) Значение pH вплоть до точки эквивалентности:

$$\text{pH} = 14 - pK_B + \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]}$$

Таблица III.33

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ
СИЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ
(по данным Томичека)

Нейтрализация, %	pH
0,1	$14 - pK_B + 3$
1	$14 - pK_B + 2$
10	$14 - pK_B + 1$
50	$14 - pK_B$
90	$14 - pK_B - 1$
99	$14 - pK_B - 2$
99,9	$14 - pK_B - 3$

Объяснения кривых титрования слабых кислот применимы и для слабых оснований.

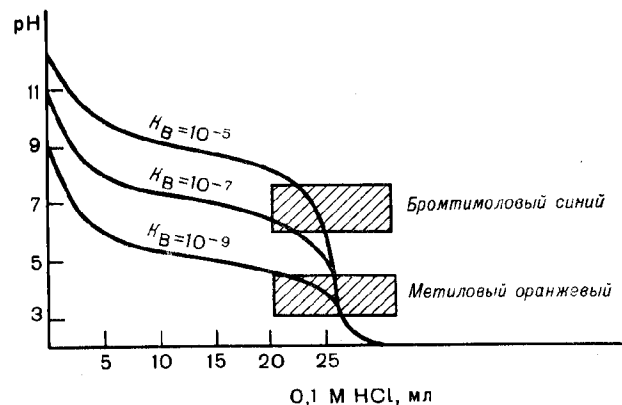


Рис. III.7. Титрование слабых оснований сильными кислотами.

Химическая ошибка

В присутствии избытка слабого основания вычисляют химическую ошибку, исходя из равновесия реакции диссоциации, как случае слабых кислот, для данной константы диссоциации:

$$\Delta i \% = \frac{-100[\text{OH}^-]}{K_B + [\text{OH}^-]}$$

Значения pH, соответствующие разной степени нейтрализации, приведены в табл. III.33.

3) Значение pH в точке эквивалентности ниже 7 из-за гидролиза образовавшейся соли:

$$pH = 7 - 0,5pK_B - 0,5 \lg [\text{соль}]$$

4) После точки эквивалентности значение pH определяется избытком кислоты.

Вид кривых нейтрализации подобен кривым слабых кислот (рис. III.7).

Выбор индикатора

Для установления конечной точки титрования слабых оснований применяются главным образом индикаторы, которые изменяют окраску в кислой области значений pH. Согласно данным табл. III.33, для нейтрализации на 99% интервал перехода индикатора должен быть между значениями $pT = 14 - pK_B - 2$ и $pT = 14 - pK_B - 3$ при требуемой точности 0,1%, причем pT не должно быть меньше 4. Например, pK_B водного раствора аммиака 4,7; нейтрализация на 99% соответствует $pT = 14 - 4,7 - 2 = 7,3$. Для установления конечной точки титрования водного раствора аммиака можно использовать индикаторы, точка перехода которых находится в области pH 7,3—4, т. е. метиловый оранжевый, метиловый красный, бромтимоловый синий и др.

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ МНОГОКИСЛОТНЫХ ОСНОВАНИЙ И СМЕСЕЙ ОСНОВАНИЙ

При титровании многокислотных оснований с образованием основных солей или смеси оснований различной силы значение pH в точке эквивалентности находят по выражению

$$pH = 14 - 0,5(pK_{B_1} + pK_{B_2})$$

При титровании многокислотных оснований с образованием их нормальной соли значение pH в точке эквивалентности можно вычислить, исходя из наибольшей степени диссоциации, так же как и в случае однокислотных оснований.

Если титровать многокислотные основания до получения основной соли, то конечную точку можно установить при помощи индикаторов, точка перехода которых находится в пределах значений $pH = 14 - pK_{B_1} - 2$ и $pH = 14 - pK_{B_2} + 2$ (с точностью до 1%, см. табл. III.33).

Карбонат натрия можно титровать сильной кислотой, как если бы это было двухкислотное основание. Это как раз обратный случай нейтрализации угольной кислоты основанием. В присутствии фенолфталеина карбонат нейтрализуется как однокислотное основание до показателя титрования $pT = 10,25 - 2 = 8,25$. Точность титрования недостаточна, так как переход бикарбонат-ионов в угольную кислоту уже начался при этом значении pH. В присутствии диметилового желтого, метилового оранжевого или бромкрезолового зеленого карбонат натрия титруется как двухкислотное основание до значения показателя титрования $pT = 6,37 - 2 = 4,37$.

ТИТРОВАНИЕ С ЗАМЕЩЕНИЕМ

Если соль очень слабой кислоты титровать сильной кислотой, то происходит замещение слабой кислоты на сильную. Такой же процесс наблюдается и при титровании соли слабого основания силь-

ным основанием. Значение рН в точке эквивалентности определяется степенью диссоциации и концентрацией замещенной слабой кислоты или основания. Примерами этих случаев являются титрование тетрабората натрия, цианидов и карбонатов щелочных металлов, солей алкалоидов и др. Если 0,1 М раствор анилина солянокислого титруют 0,1 М раствором гидроокиси натрия, то в точке эквивалентности рН будет 8,64 ($pK_B=9,42$). Индикатором может быть фенолфталеин.

ТИТРОВАНИЕ В СРЕДЕ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Интересным вариантом реакций замещения является титрование в двух несмешивающихся растворителях. Если, например, раствор соли алкалоида и сильной кислоты титровать сильным основанием, освобождается основание алкалоида, которое можно экстрагировать из реакционной смеси не смешивающимся с водой растворителем, например хлороформом. Таким образом, равновесие сдвигается в сторону полного протекания реакции. Конечная точка определяется по изменению окраски индикатора в водной фазе, т. е. присутствие другого растворителя не мешает этому изменению. На основе этого принципа можно оттитровать серную кислоту в сульфате хинина, кислоту сульфата хинина и сульфат хинидина. Подобным образом определяется содержание соляной кислоты в солянокислых хинине и папаверине.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН ПРИНЦИПЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Колориметрическое определение рН основывается на том, что окраска кислотно-основных цветных индикаторов зависит от рН (см. стр. 93). Естественно, что отдельные индикаторы пригодны для определения в интервале значений $pH = pK_{ind} \pm 1$, т. е. в той области, где происходит изменение их окраски. Измерения наиболее точны в непосредственной близости к показателю индикатора pK_{ind} . В этой области небольшое измерение рН вызывает значительное изменение окраски вследствие большого сдвига равновесия диссоциации. Определение можно проводить, руководствуясь двумя различными принципами. Согласно Сёренсену, Кларку и Лабсу, а также Кольтгофу, к исследуемому раствору добавляют индикатор и сопоставляют окраску этого раствора с окраской того же индикатора в буферных растворах с известными значениями рН при прочих равных условиях. Джилеспи и Михаэлис, зная значения pK_{ind} индикаторов, определяют рН, не применяя буферные растворы, а замеряя степень окраски исследуемого раствора.

Для полноты сведений следует напомнить, что интерпретация рН далека от однозначности, т. е. сравнение значений рН, определенных различными путями, приводит к разногласиям. По первоначальному определению Сёренсена рН является отрицательным логарифмом концентрации водородных ионов, тогда как с термодинамической точки зрения правильнее выражать значение рН активностью водородных ионов:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg (f \cdot c_{H^+}),$$

где f — коэффициент активности электролита. Согласно определению Сёренсена, рН не зависит от присутствия других электролитов в растворе, тогда как рН на основе активности зависит от этого, потому что коэффициент активности является функцией ионной силы. Так как на практике во многих случаях трудно определить в принципе правильные значения рН с учетом коэффициентов активности, удобнее использовать первоначальное определение. Однако это значит, что используется эмпирическая, т. е. обычная, шкала значений рН. Именно эта шкала и применяется при колориметрических измерениях значений рН.

ВЫБОР ПОДХОДЯЩЕГО ИНДИКАТОРА

Для колориметрического определения рН удобны те индикаторы, кислотные и основные формы которых устойчивы. Они хорошо растворяются в воде и не дают осадка при хранении. Лучшие результаты получаются с индикаторами с узким интервалом перехода, так как даже при слабом изменении рН легко заметить изменение в их окраске. В некоторых случаях очень важно, чтобы ошибки, вызванные присутствием солей и белковых веществ, были малы.

В первую очередь надо определить приблизительное значение рН раствора. Для этой цели используют различные индикаторы или универсальные индикаторы на бумаге или в растворе. Если, например, окажется, что красный лакмус стал синим, а фенолфталеин остался бесцветным, значение рН раствора находится в области 6—8. Следовательно, как было показано раньше, для измерений подходят такие индикаторы, как бромтимоловый синий, феноловый красный, крезоловый красный или нейтральный красный. Затем нужно установить предельные цвета индикаторов. Для этого 10 мл 0,1 М соляной кислоты, 10 мл 0,1 М гидроокиси натрия и 10 мл исследуемого раствора окрашивают несколькими каплями разбавленного раствора индикатора. Для точных измерений подходит тот из перечисленных индикаторов, окраска которого изменилась в растворе с неизвестным значением рН. Из одноцветных индикаторов можно использовать p - и m -нитрофенолы, если их окраска в исследуемом растворе слабее, чем в растворе гидроокиси натрия.

Продолжение

pH	P—OH	H C	C—OH	KH ₂ P—Na ₂ HP
4,8	17,70	88,0	—	0,35
4,9	20,70	95,6	—	0,60
5,0	23,85	—	3,6	0,95
5,1	26,95	—	9,7	1,35
5,2	29,95	—	14,9	1,80
5,3	32,85	—	19,6	2,30
5,4	35,45	—	23,7	3,00
5,5	37,80	—	27,7	3,90
5,6	39,85	—	31,0	4,90
5,7	41,55	—	34,0	6,20
5,8	43,00	—	36,4	7,90
5,9	44,30	—	38,5	9,80
6,0	45,45	—	40,4	12,1
6,1	46,40	—	42,0	15,0
6,2	47,00	—	43,4	18,4
6,3	—	—	44,6	22,1
6,4	—	—	45,5	26,4
6,5	—	—	46,3	31,3
6,6	—	—	47,0	37,2
6,7	—	—	—	43,0
6,8	—	—	—	49,2
6,9	—	—	—	55,2
	II B	B—OH	G—OH	KH ₂ P—Na ₂ HP
7,0	—	—	—	61,2
7,1	—	—	—	67,0
7,2	—	—	—	72,6
7,3	—	—	—	77,7
7,4	—	—	—	81,8
7,5	—	—	—	85,2
7,6	—	—	—	88,5
7,7	—	—	—	91,2
7,8	53,40	—	—	93,6
7,9	54,65	—	—	95,5
8,0	55,85	—	—	96,9
8,1	57,15	—	—	—
8,2	58,65	—	—	—
8,3	60,70	—	—	—
8,4	62,95	—	—	—
8,5	65,25	—	—	—

Продолжение

pH	H—B	B—OH	G—OH	KH ₂ P—Na ₂ HP
8,6	68,00	—	5,8	—
8,7	71,20	—	7,1	—
8,8	75,50	—	8,6	—
8,9	80,50	—	10,4	—
9,0	85,60	—	12,4	—
9,1	91,90	—	14,6	—
9,2	98,10	—	17,0	—
9,3	—	8,9	19,7	—
9,4	—	15,4	22,3	—
9,5	—	21,0	25,2	—
9,6	—	26,8	28,0	—
9,7	—	32,3	31,0	—
9,8	—	36,3	33,8	—
9,9	—	39,0	36,2	—
	B—OH	G—OH		
10,0	41,0	38,3		
10,1	42,7	40,2		
10,2	44,0	41,9		
10,3	45,2	43,5		
10,4	46,3	44,8		
10,5	47,2	45,8		
10,6	48,0	46,7		
10,7	48,6	47,4		
10,8	49,1	48,0		
10,9	49,5	48,5		
11,0	49,9	48,9		
11,1	—	49,35		
11,2	—	49,8		
11,3	—	50,2		
11,4	—	50,6		
11,5	—	51,0		
11,6	—	51,4		
11,7	—	51,95		
11,8	—	52,6		
11,9	—	53,4		
12,0	—	54,45		
12,1	—	55,8		
12,2	—	57,4		
12,3	—	59,4		

pH	B—OH	G—OH
12,4	—	61,8
12,5	—	65,4
12,6	—	70,0
12,7	—	75,0
12,8	—	81,0
12,9	—	90,0

^aОбъяснения к табл. III.34

Буферные растворы	Условные обозначения	Числа в таблице указывают на состав растворов
0,1 М HCl+0,1 М глицин	H—G	мл раствора глицина в 100 мл буферного раствора
0,1 М HCl + 0,1 М цитрат натрия	H—C	мл раствора цитрата натрия в 100 мл буферного раствора
0,2 М бифталат калия+0,2 М HCl	P—H	мл HCl, смешанные с 50 мл раствора кислого фталата калия и разбавленные до 200 мл дистиллированной водой
0,2 М бифталат калия+0,2 М NaOH	P—OH	мл раствора NaOH, смешанные с 50 мл раствора кислого фталата калия и разбавленные до 200 мл дистиллированной водой
0,1 М цитрат натрия +0,1 М NaOH	C—OH	мл раствора NaOH в 100 мл буферного раствора
1/15 М первичный фосфат калия + 1/15 М вторичный фосфат натрия	KH ₂ P—Na ₂ HP	мл раствора Na ₂ HPO ₄ в 100 мл буферного раствора
0,1 М HCl+0,2 М борат натрия	H—B	мл раствора бората натрия в 100 мл буферного раствора
0,2 М борат натрия+0,1 М NaOH	B—OH	мл раствора NaOH в 100 мл буферного раствора
0,1 М глицин+0,1 М NaOH	G—OH	мл раствора NaOH в 100 мл буферного раствора

ров, окрашенных индикатором, можно использовать для сравнения окраски цветные стеклянные пластинки. Компаратор марки Хеллиге-Нео, например, имеет наборы пластинок для девяти индикаторов в интервале значений pH 1,2—11,8 (при разности 0,2 единицы pH). Точность измерения $\pm 0,1$ pH; если работать с буферными растворами с разницей 0,1 pH, точность определения будет $\pm 0,05$ pH.

При работе с объемами порядка 2—3 мл число пробирок должно быть меньше, а раствор индикатора разбавляют в десять раз.

Помехи вследствие слабой окраски или небольшого помутнения исследуемого раствора можно устранить, используя принцип Уолпола следующим образом. Берут четыре пробирки одинакового размера (стаканы или ячейки). В две из них наливают исследуемый раствор, окрашенный индикатором, и дистиллированную воду, а в другие две — окрашенный буферный раствор и исследуемый раст-

вор без добавки индикатора. Проводят сравнение, наблюдая окраску через двоянные пробирки. Для сравнения окраски используют компаратор (рис. III.9), состоящий из деревянного блока с соответствующими отверстиями. Отверстия расположены так, чтобы можно было наблюдать окраску двух рядом расположенных растворов.

Определение окраски при помощи инструментальных методов

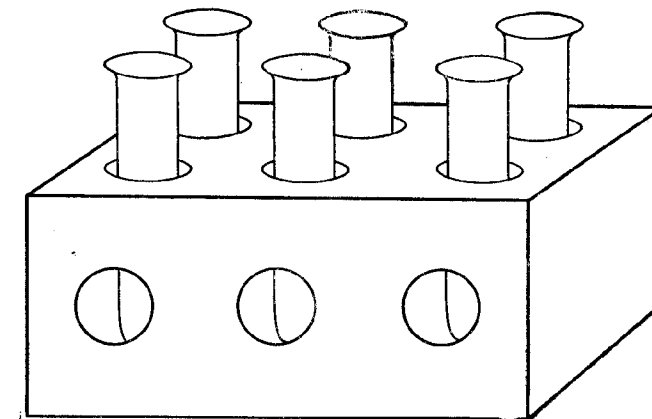


Рис. III.9. Компаратор.

повышает точность результатов. Для этой цели используют колориметры с объективом, фотометры или спектрофотометры любого типа, имеющие чувствительный гальванометр.

В табл. III.35 приведены индикаторы, используемые для определения pH.

Из перечисленных в таблице индикаторов сульфоталейны, имеющие четкое изменение окраски и узкий интервал перехода, а также тропеолин 00, метиловый оранжевый, метиловый красный, алizarиновый желтый R и фенолфталеин пригодны для определения pH. Небольшую солевую ошибку дают метаниловый желтый, тропеолин 00, метиловый оранжевый, метиловый красный и нейтральный красный, тогда как метиловый красный и фенолфталеин имеют небольшую белковую ошибку. С нейтральным красным надо работать быстро, так как его основная форма недостаточно устойчива. Тимолфталеин не совсем подходит для колориметрических определений, поскольку кислотная форма его малорастворима в воде и поэтому окраска ослабевает при стоянии. Из сульфоталейнов нельзя использовать бромфеноловый синий и бромкрезоловый пурпуровый из-за дихроизма. Тимоловый синий применяют главным образом в кислотном интервале перехода.

В табл. III.34 даны буферные растворы, используемые для измерения pH. Для приготовления исходных растворов надо приме-

ЦВЕТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ pH

Индикатор ^а	Интервал перехода, pH	Кислая окраска
Метаниловый желтый (С)	1,2—2,3	Красная
м-Крезоловый пурпуровый (КЛ)	1,2—2,8	»
Тимоловый синий (КЛ)	1,2—2,8	»
Тропеолин 00 (С)	1,3—3,2	»
Бензиловый оранжевый (С)	1,9—3,3	»
Тетрабромфеноловый синий	3,0—4,6	Желтая
Метиловый оранжевый (С)	3,1—4,4	Красная
α-Нафтиловый красный (С)	3,5—5,7	»
Бромкрезоловый зеленый (КЛ)	3,8—5,4	Желтая
Метиловый красный (С)	4,4—6,2	Красная
Хлорфеноловый красный (КЛ)	4,8—6,4	Желтая
Бромфеноловый красный (КЛ)	5,2—6,8	»
Бромтимоловый синий (КЛ)	6,0—7,6	»
Феноловый красный (КЛ)	6,4—8,2	»
Нейтральный красный (С)	6,8—8,0	Красная
Крезоловый красный (КЛ)	7,2—8,8	Желтая
α-Нафтолфталеин (С)	7,3—8,7	Оранжево-желтая
м-Крезоловый пурпуровый (КЛ)	7,4—9,0	Желтая
Тропеолин 000 (С)	7,6—8,9	Желтовато-зеленая
Тимоловый синий (КЛ)	8,0—9,6	Желтая
Фенолфталеин (С)	8,2—10,0	Бесцветная
Тимолфталеин (С)	9,3—10,5	»
Ализариновый желтый R (С)	10,0—12,1	Светло-желтая
Тропеолин 0 (С)	11,1—12,7	Желтая

^а Индикаторы с обозначением (С) предложены Сёрсененом, а (КЛ) — Кларком и Лабсом.

^б В таблице имеются сокращения: водн. щел. — водный щелочной раствор (о пригот. раствор: 0,01% в 96% сп. — 0,01 г индикатора растворяют в 100 мл 96%-ного спирта; 0,1% лиризованной водой до 100 мл.

^в Число капель раствора индикатора на 10 мл титруемого раствора.

нять химические реагенты, выпускаемые специально для этой цели. Навески берут на аналитических весах и растворяют в дистиллированной воде, из которой удалена двуокись углерода путем кипячения. Объем раствора доливают до метки при 20°C. Готовые для работы растворы хранят в склянках из стекла с низким содержанием щелочных металлов с притертыми пробками. Значения pH буферных растворов, приготовленных заранее из исходных растворов, надо время от времени проверять электрометрическим методом. Согласно Сёрсенену, а также Кларку и Лабсу, буферные растворы с pH 1,1—12,9 готовят из следующих исходных растворов:

- 0,1 М и 0,2 М соляная кислота;
- 0,1 М глицин (7,505 г глицина + 5,85 г хлорида натрия на 1 л);
- 0,2 М бифталат калия (40,836 г · л⁻¹);
- 0,1 М цитрат натрия (21,008 г лимонной кислоты моногидрата + 200 мл 1 М гидроокиси натрия в 1 л);

Таблица III.35

С ПОМОЩЬЮ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Щелочная окраска	Раствор ^б	Число капель ^в
Желтая	0,01%, водн.	3—5
»	0,04% водн. щел.	5
»	То же	5
»	Натриевая соль, 0,1% водн.	3—5
»	Калиевая соль, 0,01% водн.	5—10
Синяя	0,04% водн. щел.	2—4
Желтая	Натриевая соль, 0,02% водн.	10—20
»	0,01% в 96% сп.	5
Синяя	0,04% водн. щел.	2—4
Желтая	0,02% водн. щел.	10
Красная	0,04% водн. щел.	»
»	0,04% водн. щел.	3—6
Синяя	0,04% водн. щел.	3—6
Красная	0,02% водн. щел.	10—20
Желтая	0,01% в 50% сп.	5
Пурпурная	0,04% водн. щел.	4—12
Зеленовато-синяя	0,1 г/150 мл сп. + 100 мл воды	5
Пурпурная	0,04% водн. щел.	4—10
Розовая	Натриевая соль, 0,01% водн.	5
Синяя	0,04% водн. щел.	1—5
Пурпурная	1,0% в 96% сп.	2—5
Синяя	0,1% в 50% сп.	5—10
Коричневато-красная	0,1% в 50% сп.	»
Красно-коричневая	»	»

лении растворов см. раздел, где рассматриваются отдельные индикаторы); сп — спиртовой в 50% сп. — 0,1 г индикатора растворяют в 50 мл 96%-ного спирта и затем доливают дистил-

0,1 М и 0,2 М гидроокись натрия;
 1/15 М первичный фосфат калия (9,078 г $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{л}^{-1}$);
 1/15 М вторичный фосфат натрия (11,876 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{л}^{-1}$);
 0,2 М борат натрия (12,404 г $\text{H}_3\text{BO}_3 + 100 \text{ мл } 1 \text{ М гидроокиси натрия в } 1 \text{ л}$).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

МЕТОД МИХАЭЛИСА

Михаэлис и Дьемант [91] измеряли pH, не применяя буферных растворов, а используя для этой цели индикаторы с бесцветной кислотной и окрашенной основной формами. В интервале перехода

этих индикаторов интенсивность окраски постепенно увеличивалась с ростом значений pH, пока не достигала максимума — предельной окраски в щелочной среде.

Если к исследуемому раствору добавить несколько капель одноцветного индикатора и предположить, что pH раствора понижается в данном интервале перехода индикатора, наблюдаемая окраска максимального значения не достигает, так как часть индикатора будет находиться в бесцветной кислотной форме. Правильное значение pH рассчитывают по показателю индикатора и интенсивности окраски.

Измерение производят следующим образом: к 5 или 10 мл раствора с неизвестным pH добавляют микропипеткой раствор индикатора до тех пор, пока не появится четкое окрашивание.

Объем добавленного раствора индикатора не должен быть больше 1,0 мл; даже лучше, чтобы он был 0,5 мл. В другой пробирке к 4 или 9 мл раствора сильного основания (0,01 М NaOH или 0,05 М Na₂CO₃) добавляют раствор индикатора по каплям из микробюретки до выравнивания окрасок обоих растворов. Окончательно доводят окраску при помощи 10- или 20-кратного разбавления раствора индикатора. Затем объем раствора сравнения доливают до 5 или 10 мл соответственно, т. е. до объема исследуемого раствора. Отношение объема раствора индикатора, добавленного в щелочной раствор сравнения, к объему раствора индикатора в исследуемом образце дает степень окрашивания (x). Значение pH исследуемого раствора вычисляют из уравнения

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} + \lg \frac{x}{1-x}$$

Для этого определения можно использовать индикаторы, перечисленные в табл. III.36. При серийных определениях не рассчитыва-

Таблица III.36

ОДНОЦВЕТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ
ОПРЕДЕЛЕНИЙ pH БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Индикатор	Интервал перехода, pH	pK _{ind} (при t = 20 °C)	Раствор
2,6-Динитрофенол	1,7—4,4	3,68	Насыщенный водный
2,4-Динитрофенол	2,0—4,7	4,05	» »
2,5-Динитрофенол	4,0—5,8	5,14	» »
n-Нитрофенол	5,6—7,6	7,16	0,1%-ный водный
m-Нитрофенол	6,8—8,6	8,31	» »
Фенолфталеин	8,2—9,8	9,5	0,04% в 30%-ном спирте

ют значения pH для каждого измерения, а используют серию растворов сравнения с известными значениями pH. Для приготовления

таких растворов применяют следующие исходные растворы индикаторов:

2,6-динитрофенол:	100 мг/300 мл воды
2,4-динитрофенол:	100 мг/200 мл воды
2,5-динитрофенол:	100 мг/400 мл воды
n-нитрофенол:	100 мг/100 мл воды
m-нитрофенол:	300 мг/100 мл воды

Эти растворы разбавляют 10 раз, отбирают пипеткой разбавленные растворы (в количествах, указанных в табл. III.37) в пробир-

Таблица III.37

РАСТВОРЫ ОДНОЦВЕТНЫХ ИНДИКАТОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ

pH	Индикатор, мл	pH	Индикатор, мл	pH	Индикатор, мл
2,6-Динитрофенол		4,4	6,7	6,2	0,94
2,4	0,49			6,4	1,4
2,6	0,76	2,5-Динитрофенол		6,6	2,0
2,8	1,15	4,0	0,78	6,8	3,0
3,0	1,68	4,2	1,1	7,0	4,05
3,2	2,44	4,4	1,65		
		4,6	2,4		
2,4-Динитрофенол		4,8	3,4		
2,8	0,51	5,0	4,5	m-Нитрофенол	
3,0	0,78	5,2	5,5	6,8	0,27
3,2	1,20	5,4	6,6	7,0	0,43
3,4	1,74			7,2	0,66
3,6	2,5	n-Нитрофенол		7,4	1,0
3,8	3,4	5,4	0,16	7,6	1,5
4,0	4,6	5,6	0,25	7,8	2,3
4,2	5,7	5,8	0,40	8,0	3,0
		6,0	0,63	8,2	4,2
				8,4	5,2

ки одинакового размера и диаметра и доливают точно до 7 мл 0,05 М карбонатом натрия. Каждая пробирка соответствует определенному значению pH. В запаянных трубках эти растворы устойчивы в течение длительного времени. Для измерения вносят 6 мл исследуемого раствора в пробирку такого же размера, добавляют 1 мл неразбавленного раствора индикатора и сравнивают окраски.

В качестве растворов сравнения можно использовать устойчивые по окраске растворы, содержащие различные количества хромата или бихромата калия (табл. III.38). Например, если окраска образца, окрашенного некоторым количеством 2,4-динитрофенола

(0,2 мл 0,1 %-ного 2,4-динитрофенола добавлено к 10 мл исследуемого раствора), одинакова с окраской «0,7 мл хроматного раствора» (0,7 мл 0,1 %-ного K_2CrO_4 , разбавленного до 10 мл дистиллированной водой), то рН будет 3,35.

Таблица III.38

УСТОЙЧИВЫЕ РАСТВОРЫ СРАВНЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ рН ПО МЕТОДУ МИХАЭЛИСА ПРИ 15 °С

Объем ^а 0,1 %-ного раствора K_2CrO_4 , мл	Значения рН, соответствующие окраске анализируемого раствора	
	0,1% 2,4-динитрофенол ^б	0,3% п-нитрофенол ^б
0,3	2,95	—
0,45	3,18	5,70
0,7	3,35	5,78
1,1	3,55	5,93
1,5	3,75	6,1
1,8	3,95	6,24
2,3	4,15	6,45
3,1	4,35	6,8
3,7	4,60	7,05
4,0	—	7,15

Объем ^а 0,1 %-ного раствора $K_2Cr_2O_7$, мл	Значения рН, соответствующие окраске анализируемого раствора		
	0,1% 2,5-динитрофенол ^б	0,3% м-нитрофенол ^в	0,05% салициловый желтый ^б
0,23	3,95	7,0	—
0,35	4,05	7,2	—
0,55	4,25	7,5	—
0,72	4,45	7,7	(9,8)
1,10	4,65	7,9	10,20
1,55	4,85	8,1	10,46
1,80	5,05	8,3	10,60
2,20	5,25	8,5	10,84
3,00	5,45	—	11,28

^а Это количество разбавляется дистиллированной водой до 10 мл.

^б 0,2 мл на 10 мл анализируемого раствора.

^в 0,4 мл на 10 мл анализируемого раствора.

Метод Михаэлиса очень чувствителен к концентрации индикатора, поэтому по нему измеряется интенсивность окраски, а не сравниваются оттенки (как в случае использования двухцветных

индикаторов). Другая возможность неточности состоит в том, что из-за кислой природы индикаторов и их сравнительно высокой концентрации надо в случае недостаточно забуференных растворов учитывать так называемую кислотную ошибку.

МЕТОД ДЖИЛЕСПИ

Для измерения рН без применения буферных растворов Джилеспи [289] использует двухцветные индикаторы. Он сопоставляет окраску неизвестного раствора, окрашенного индикатором, с переходными окрасками, образуемыми предельными цветами кислотной и основной форм индикатора. Используемые этим автором индикаторы приведены в табл. III.39, с помощью которой можно сделать соответствующий выбор.

Таблица III.39

ДВУХЦВЕТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ рН БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Индикатор	pK_{ind}	$t, ^\circ C$	Раствор, %
Бромфеноловый синий	4,06	31	0,008
Метиловый красный	4,96	30	0,003
Бромкрезоловый пурпуровый	6,26	30	0,012
Феноловый красный	7,72	29	0,004
Крезоловый красный	8,08	24	0,008
Тимоловый синий	8,82	24	0,008

В каждый из 18 небольших стаканчиков или пробирок одинакового диаметра вносят 10 мл дистиллированной воды. К первой половине пробирок добавляют 2 капли 0,05 М серной кислоты, а ко второй половине — 2 капли 0,1 М гидроокиси калия. К девяти кислым растворам прикапывают 1, 2 и т. д. до 9 капель раствора индикатора, а к основным растворам — такие же количества, но в обратном порядке. Затем устанавливают пробирки в таком порядке, чтобы рядом находились кислый раствор с 1 каплей и основной раствор с 9 каплями индикатора:

	основной ряд								
воды	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10 мл	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Образец	кислый ряд								

капли индикатора

Если смотреть через две пробирки, поставив их одна за другой, то наблюдается некоторая смешанная окраска. В ряду от 1 до 9 получается вся шкала изменений окраски индикатора от кислой до основной среды. Для измерения рН вносят в пробирку 10 мл исследуемого раствора и окрашивают десятью каплями индикатора. Чтобы получить слой одинаковой толщины с растворами сравнения, устанавливают пробирку с 10 мл дистиллированной воды позади пробирки, в которой находится исследуемый раствор. Сравнивая окраски, определяют соотношение капель, соответствующее окраске исследуемого раствора. Значение рН вычисляют из уравнения

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} + \lg [\text{отношение числа капель}]$$

Например, если в случае метилового красного окраска образца одинакова с раствором, соотношение капель которого 2/8 (основание/кислота), то значение рН исследуемого раствора будет

$$\text{pH} = 4,96 + \lg 2/8 = 4,36$$

ОШИБКИ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ рН

При колориметрическом определении рН существуют два наиболее часто встречающихся источника ошибок: высокое и неизвестное содержание солей в исследуемом растворе и возможное содержание белковых веществ. Теоретическое рассмотрение влияния солей и белковых веществ уже было подробно рассмотрено выше в разделе «Влияние экспериментальных условий на изменение окраски индикатора» настоящей главы. В этом разделе даны некоторые поправочные коэффициенты, учитывающие оба влияния (табл. III.40 и III.41). Таблицами пользуются следующим образом: с применением хлорфенолового красного и обычных буферных растворов найдено, что рН некоторого раствора равно 5,5. Зная общую концентрацию соли в растворе, находим, что ионная сила $\mu = 0,05$. Каково реальное (исправленное) значение рН раствора? Находим, что

$$\text{pH} = 5,5 + 0,05 = 5,55$$

Однако для полноты сведений надо отметить, что поправочные коэффициенты для хлоридов натрия и калия не соответствуют поправке при отклонении рН, обусловленном присутствием других солей. Близкие значения поправки можно получить в области концентраций буферных растворов от 0,05 М до 0,2 М. Также обстоит дело с белковой ошибкой, обусловленной присутствием белковых веществ, так как ее величина зависит от рН, концентрации белковых веществ и от природы индикатора. Ошибка тем меньше,

Таблица III.40

ПОПРАВКА НА СОДЕРЖАНИЕ СОЛЕЙ В РАСТВОРАХ ИНДИКАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛЫ
ПО СРАВНЕНИЮ С БУФЕРНЫМИ РАСТВОРАМИ. ИОННАЯ СИЛА КОТОРЫХ 0,1 [290]

Ионная сила (μ)	ТС кислый	Тр	МО	БФС	БКЗ	МК	ХФК	n-НФ	БТС	ФК	НК	Ф	ТС основной
0,0025			-0,04	+0,15	+0,21	0,00		+0,06	+0,14	-0,14	-0,07		
0,005			-0,04	+0,14	+0,18	0,00	+0,15	+0,05	+0,12	+0,12	-0,06	+0,18	+0,16
0,01		0,00	-0,02	+0,14	+0,16	0,00	+0,18	+0,03	+0,11	+0,11	-0,05	+0,12	+0,12
0,02		0,00	0,00	+0,13	+0,14	0,00	+0,12	+0,02	+0,07	+0,07	-0,04	+0,10	+0,09
0,05		0,00	0,00	+0,10	+0,05	0,00	+0,05	+0,01	+0,04	+0,04	-0,02	+0,05	+0,05
0,1		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5 (KCl)		0,00	0,00	-0,10	-0,12	0,00	-0,16	-0,18	-0,20	-0,20	+0,07	-0,26	-0,12
0,5 (NaCl)		0,00	0,00	-0,18	-0,16	0,00	-0,19	-0,19	-0,28	-0,29	+0,12	-0,21	-0,19

Сокращения в таблице: ТС — тимоловый синий; Тр — тиролин 00; МО — метиловый оранжевый; БФС — бромфеноловый синий; БКЗ — бромкрезоловый зеленый; МК — метиловый красный; ХФК — хлорфеноловый красный; n-НФ — n-нитрофенол; БТС — бромтимоловый синий; ФК — феноловый красный; НК — нейтральный красный; Ф — фенолфталеин.

Таблица III.41

ПОПРАВКА НА БЕЛКОВУЮ ОШИБКУ

Индикатор	Пептонный бульон Кларка и Лабса [291]	10%-ный желатин	5%-ный вилт—пептон Коена [292]
Бромхлорфеноловый синий			—0,35
Бромкрезоловый зеленый			—0,12
Бромкрезоловый пурпуровый	+0,01	+0,04	от +0,11 до —0,10
Бромфеноловый синий	+0,05		—0,35
Бромфеноловый красный			от +0,11 до —0,10
Бромтимоловый синий	+0,10	+0,04	от +0,34 до +0,07
Хлорфеноловый красный			от +0,09 до —0,07
Крезолфталеин	—0,03	+0,20	
Крезоловый красный	+0,03	+0,20	0,0
м-Крезоловый пурпуровый			
в кислой области			—0,20
в щелочной области			0,0
Метиловый красный	—0,10		
Феноловый красный	+0,04	+0,20	от +0,24 до —0,01
Тимоловый синий			
в кислой области	+0,04	+0,20	—0,20
в щелочной области			от +0,09 до —0,03

чем проще структура индикатора. Если основные и кислые индикаторы показывают одно и то же значение pH, то полученный результат верен. Однако целесообразно определять pH растворов неизвестного состава электрометрически с применением стеклянного электрода.

Сами индикаторы обладают кислотно-основными свойствами и поэтому могут изменять pH исследуемого раствора. Это случается главным образом тогда, когда буферная емкость раствора мала, например при определении pH питьевой воды, речной воды, сильно разбавленных растворов нейтральных солей. Чтобы избежать кислотно-основной ошибки, используют для измерения соль индикатора, а не его кислоту или основание; для устранения этой ошибки надо работать с так называемыми изоводородными растворами индикатора, значение pH которых равно pH исследуемого раствора. Понятно, что pH нельзя определять колориметрически, если растворы сильно окрашены. В растворах окислителей или восстановителей может измениться окраска и без изменения pH, а из-за разложения индикатора. Подобные изменения окраски могут произойти и в результате адсорбции веществ, диспергирован-

ных в коллоидной форме. Колориметрическому определению pH может помешать и даже сделать его невозможным присутствие посторонних растворителей.

БЫСТРЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ pH ПРИ ПОМОЩИ УНИВЕРСАЛЬНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ РАСТВОРОВ И ИНДИКАТОРНЫХ БУМАГ

Универсальные индикаторные растворы

При помощи универсальных индикаторных растворов, легко изменяющих свою окраску, можно наблюдать варьирование значений pH в широком интервале. Так, индикаторный раствор можно приготовить из подходящих индикаторных красителей с различными интервалами перехода. Требования к хорошему универсальному индикатору сводятся к следующему. Раствор должен быть устойчив в течение длительного времени и даже под влиянием сравнительно высоких концентраций нейтральных солей; индикатор не должен выпадать в осадок; каждый оттенок окраски должен соответствовать только одному значению pH; окраска должна быть достаточно устойчивой; не должна появляться серая окраска и т. д.

В литературе можно найти ряд универсальных индикаторных растворов различного состава, отвечающих этим требованиям. Универсальный раствор, предложенный Ван-Урком [293], изменяется от красного до синего, проходя в интервале значений pH 3—11,5 через оттенки окраски, соответствующие цветам спектра. В состав его входят 0,1 г метилового оранжевого, 0,04 г метилового красного, 0,4 г бромтимолового синего, 0,32 г α -нафтолфталеина, 0,5 г фенолфталеина и 1,6 г крезолфталеина. Эти красители сначала растворяют в 70 мл спирта, а затем доливают дистиллированной водой до 100 мл.

Универсальный индикаторный раствор, составленный Чута и Каменом [294], тоже дает хорошие результаты. Окраска его изменяется от красной до фиолетовой и затем снова до красной в области pH 1,2—12,7. Этот раствор состоит из 1,1250 г *симм*-тринитробензола, 0,0355 г фенолфталеина, 0,300 г *о*-крезолфталеина, 0,1000 г бромтимолового синего, 0,0220 г метилового красного и 0,0085 г метилового оранжевого. Эти индикаторы растворяются в безводном метиловом спирте; к прозрачному раствору добавляется по каплям раствор гидроокиси натрия в метиловом спирте до тех пор, пока раствор не станет темно-зеленым. Затем в нем растворяют 0,5000 г пентаметоксикрасного и доливают все до 1000 мл метиловым спиртом. Значения pH устанавливают с помощью 28 окрашенных полосок бумаги, окраска которых соответствует различным значениям pH.

Дубски и Лангер [295] предлагают два универсальных индикатора для определения pH 1—7 и pH 7—14 соответственно. Первый раствор состоит из 0,35 г тимолсульфоталеина, 0,20 г тропеолина 00, 0,10 г тетрабромфенолсульфоталеина, 0,30 г бромкрезолового зеленого и 0,40 г бромкрезолового пурпурового, растворенных в 1 л 50%-ного этилового спирта. Второй раствор содержит 0,35 г нейтрального красного, 0,15 г тимолсульфоталеина, 0,25 г тимолфалеина, 0,10 г нитрамина и 0,60 г *m*-нитрофенола, растворенных в 1 л 50%-ного этилового спирта. Оба универсальных индикатора последовательно изменяют окраску от красной до синей соответственно цветам спектра. Бург [296] получает универсальный индикатор, растворяя 5 мг тимолового синего, 25 мг метилового красного, 60 мг бромтимолового синего и 60 мг фенолфалеина в 75%-ном этиловом спирте до объема 100 мл. Затем этот раствор нейтрализуют 0,01 М гидроокисью натрия до образования зеленой окраски. Этот раствор четко изменяет свою окраску в области pH 4—10 в следующем порядке: красный, оранжевый, желто-зеленый, синий, индиго, фиолетовый. Промежуточные изменения цвета различаются с точностью до 0,5 pH.

Имеется новый универсальный индикатор, содержащий 40 мг тимолового синего, 50 мг метилового красного, 60 мг бромтимолового синего, 60 мг фенолфалеина и 100 мг ализарина GG в 100 мл 80%-ного этилового спирта. К этому раствору добавляют 0,1 М гидроокись натрия и получают зеленую окраску при pH 7. Окраски чистые, однородные и интенсивные в широкой области значений pH. Цвета при изменении значений pH на единицу получаются при следующих pH: 3 — красный, 4 — алый, 5 — оранжевый, 6 — желтый, 7 — желто-зеленый, 8 — зелено-синий, 9 — индиго, 10 — сине-фиолетовый, 11 — красно-фиолетовый, 12 — красно-коричневый, 13 — коричнево-зеленый. Особенно удачен этот индикатор для титрования смесей минеральной и борной кислот. Минеральную кислоту определяют по желтой окраске при pH 6, а борную — по окраске при pH 9 после добавки маннита [297].

Фирма Мерк производит универсальные растворы индикаторов для области значений pH 1—11, к которым прилагаются таблицы с соответствующими окрасками.

Индикаторная бумага

Индикаторная бумага выпускается в виде полосок, пропитанных индикаторами-красителями; ее используют для быстрого ориентировочного измерения pH. На точность определения влияет ряд факторов: качество бумаги, концентрации индикатора в бумаге, состав исследуемого раствора, вид измерения и т. д.

Для приблизительной оценки, например для определения реакции раствора, используют бумагу, пропитанную такими индикато-

рами-красителями, как ализарин, конго красный, синий лакмус, красный лакмус и т. д.

С помощью универсальной индикаторной бумаги можно измерять pH почти во всей области его значений. Получившуюся окраску сопоставляют с цветной шкалой, соответствующей различным значениям pH. Имеется индикаторная бумага для определения изменений pH на единицу, но имеется также для изменений на 0,2—0,3 единицы pH. Таковую бумагу, которая изменяет окраску от красной через желтую и зеленую до синей, выпускает фирма Мерк. Характеристики окрасок для отдельных значений pH, начиная с 1, 2 и т. д. до 10, даны на упаковке. Бумага «Лифан» предназначена для точных измерений в области pH 3—10. На полосках бумаги, пропитанной индикаторными красителями, напечатаны значения pH, соответствующие окраске. Каждый пакетик индикаторной бумаги сопровождается таблицей, где перечисляются значения pH. Изменения окраски соответствуют различию в 0,2 единицы pH, а весь набор предназначен для измерений в области 3—10 pH. Имеются индикаторные бумаги для измерения pH в пределах интервала перехода одного индикатора (порядка 1,4 единицы pH).

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ pH

Колориметрические измерения pH с успехом применяются для серийных анализов, для быстрых и приблизительных определений pH и для недостаточно забуференных растворов. Только этим методом можно определить pH сильнощелочных растворов (pH > 12). Обычно для области pH 10,08—12,22 рекомендуется применять ализариновый желтый GG, нитрамин и тропеолин 0 [298]. Однако окраска этих индикаторов очень бледная. Предложенные Чугреевой индикаторы [79], подобные *n*-нитрофенил- и 2,4-динитрофенилозонам диоксидной кислоты, 2,4-динитрофенилгидразону пировиноградной кислоты и 2,4-динитрофенилгидразону ацетона (см. табл. III.8), можно использовать в растворах с высокой концентрацией солей, этилового спирта, белковых веществ при температурах от 0 до 80°C для определений pH в пределах 11,5—13,5. Конопик и Леберль [299, 300] нашли, что некоторые азокрасители и производные оксазина с успехом можно применять для определения pH в сильнощелочной среде. Эти индикаторы приведены в табл. III.42.

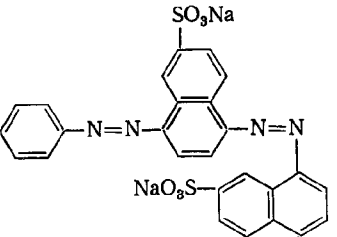
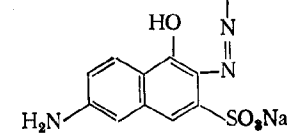
При помощи индикаторов, изменяющихся в сильноокислой среде, можно сравнивать кислотность концентрированных водных растворов минеральных кислот, а также кислотность сильных кислот в различных неводных растворителях. Кислотность (H_0) по Гаммету и Дейрапу [301—303] измеряют посредством индикаторов.

ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Индикатор	Структура при $pH_{1/2}$
Кислотный синий 92; нейтральный синий; C.I. 13390 ^a	
Кислотный синий 89; нейтральный синий В; C.I. 13405 ^a	
Хромовый оранжевый GR; протравной оранже- вый 6; C.I. 26520 ^a	
Ланацильный фиолетовый BF (с); C.I. 13375 ^a	
Карбазоловый желтый (В); C.I. 25700 ^a	

В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ЗНАЧЕНИЙ pH

$pH_{1/2}$	Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
		кислая	щелочная	
11,22	11—12	Синяя	Розовая	Водный
11,29	11—12	»	Красная	»
11,71	11—13	Желтая	»	»
12,12	11—13	Фиолетовая	Оранжевая	»
~13,7	12—14	Желтая	Красная	»

Индикатор	Структура при $pH_{1/2}$
Прямой синий 72; хлорантиновый светлосиний GLN; С.І. 34 145 ^a	
Колестиновый синий	

^a См. список литературы в конце главы.

Таблица III.43

ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ, ПРЕДЛОЖЕННЫЕ ГАММЕТОМ С СОТР.

Индикатор	Значения pK_{ind} смесей воды и кислоты				
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HClO ₄	HCOOH
Аминоазобензол	+2,80				
Бензолазодифениламин	+1,52				
<i>p</i> -Нитроанилин	+1,11	(+1,11)	(+1,11)	(+1,11)	
<i>o</i> -Нитроанилин	-0,17	-0,20	-0,13	-0,19	(+0,13)
<i>p</i> -Хлор- <i>o</i> -нитроанилин	-0,91	-0,97	-0,85	-0,91	-0,64
<i>p</i> -Нитродифениламин			-2,38		-2,21
2,4-Дихлор-6-нитроанилин			-3,22	-3,18	-3,01
<i>p</i> -Нитроазобензол			-3,35	-3,35	-2,99
2,6-Динитро-4-метиланилин			-4,32		
2,4-Динитроанилин			-4,38	-4,43	
N,N-Диметил-2,4,6-тринитроанилин			-4,69		
Бензальацетофенон			-5,61		
β -Бензоилнафталин			-5,92		
<i>p</i> -Бензоилдифенил			-6,19		
6-Бром-2,4-динитроанилин			-6,59		
Антрахинон			-8,15		
2,4,6-Тринитроанилин			-9,29		

Продолжение

$pH_{1/2}$	Интервал перехода, pH	Окраска		Раствор
		кислая	щелочная	
$\sim 13,8$	13—14	Синяя	Фиолетовая	Водный (умеренно)
$\sim 14,7$	14—15	»	Красновато-фиолетовая	

представляющих собой однокислотные основания (табл. III.43). Для определения кислотности H_R растворов, содержащих от 0 до 97% серной, или от 0 до 60% хлорной, или от 0 до 59% азотной кислоты, применяют ряд замещенных фенилметанольных индикаторов [304, 305].

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Гидроокись алюминия

При титровании сильной кислоты стандартным раствором гидроокиси натрия происходит сначала медленное, а затем быстрое повышение pH. В присутствии соли алюминия, как только pH достигнет значения, при котором осаждается гидроокись алюминия, начинается образование осадка, и это служит указанием того, что сильная кислота оттитрована количественно. После этого значение pH остается почти постоянным до полного выпадения гидроокиси алюминия. При значительном перетитровании осадок начинает растворяться вследствие образования алюмината. С помощью солей алюминия определяется конечная точка кислотно-основного титрования в области pH 5—7 в зависимости от их концентрации. Аналогичное действие проявляют соли цинка и серебра.

Сульфат меди (II) + большой избыток хлорида аммония

При титровании кислот сильным основанием в присутствии этого индикатора избыток сильного основания в точке эквивалентности выделяет аммиак из хлорида аммония и раствор становится синим вследствие образования ионов тетраамминмеди (II).

Коллоидный основной сульфат железа(III)

При действии на раствор сульфата железа (II) перекисью водорода образуется осадок коллоидного основного сульфата железа (III). Осадок отфильтровывают, промывают и суспендируют в воде. В щелочных растворах желтая окраска суспензии переходит в ярко-красную с образованием аморфной $\text{FeO}(\text{OH})$ в области pH 8—8,5. Эту суспензию можно использовать в качестве индикатора при титровании большинства кислот (0,01—3 М концентрации) гидроокисью щелочных металлов, но нельзя проводить обратное титрование. При титровании соляной кислоты необходимо добавлять сульфат калия. Цитраты, тартраты и фосфаты мешают определению [306].

Система цианид ртути (II) + роданид хрома (III)

Ион гексароданидхрома (III), $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$, является чувствительным индикатором для иона водорода. При $\text{pH} < 4,0$ появляется помутнение от образования $\text{Hg}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$, которое исчезает при более высоких значениях pH.

Соединение $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ получают по методу Мара [307] из хлорида хрома (III) и роданида калия, дважды перекристаллизовывают из этилового спирта. Продукт следует хранить в сухом состоянии, так как в водных и спиртовых растворах он постепенно разлагается. Чтобы индикатор был чувствителен, он не должен содержать избытка роданида. Исходный раствор готовят, растворяя 6 г чистого $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и 1 г NH_4NO_3 в 100 мл воды; добавка нитрата аммония необходима, чтобы предупредить разложение иона $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ при внезапном повышении щелочности во время титрования. Перед началом титрования растворяют 0,02 г $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ в 10 мл исходного раствора; получается раствор индикатора, из которого берут по 1 мл на каждые 25 мл титруемого раствора. Фиолетовый раствор индикатора сохраняется почти 3 дня.

Этот индикатор можно применять для окрашенных растворов, на него не влияет присутствие небольших количеств хлора и брома. Его используют для титрования хромовой кислоты даже в растворах бихромата, а также для титрования фосфорной кислоты как одноосновной [308].

ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЛОИДОВ В КАЧЕСТВЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Некоторые обратимые полукolloиды можно с успехом применять для установления конечной точки титрования очень слабых кислот и оснований. Эти индикаторы представляют собой органические кислоты и основания высокого молекулярного веса, которые коагулируют из раствора при определенных значениях pH. Сюда относятся некоторые соединения ряда изонитрозоацетиламиноазобензола. В области значений pH 9—11,5 эти индикаторы дают легко различимое помутнение. На коагуляцию коллоида влияют, кроме pH раствора, также температура, присутствие защитного коллоида, примеси солей, скорость титрования и пр. Неджели [309, 310] предложил использовать в качестве индикаторов изонитрозо-*n*-аминобензол, коагулирующий при pH 10,85—11, и изонитрозоацетил-*n*-толуазо-*n*-толуидин, который коагулирует при pH 11,3.

ПРИМЕНЕНИЕ АДсорбАТОВ КРАСИТЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

При исследовании *n*-этоксихризоидина в качестве адсорбционного индикатора было найдено [27, 28], что адсорбаты, образовавшиеся из хлорида серебра и красителя в процессе argentометрического титрования галоидов, особенно иодида (а также при обратном титровании), чувствительны к водородным ионам, т. е. обладают свойствами кислотно-основных индикаторов (см. гл. VII). Из таких красителей можно приготовить целые серии индикаторов различной чувствительности, если подобрать подходящий адсорбент, а варьировать вид и концентрацию иона. В случае избытка ионов серебра интервал перехода значений pH адсорбатов, которые имеют состав иодид серебра + *n*-этоксихризоидин, смещается в сторону низких значений pH, а в случае избытка иодид-ионов — в сторону основных значений pH (табл. III.44).

Причиной изменения окраски является отщепление протонов от адсорбированных молекул красителя, т. е. связывание протонов, что происходит при различных значениях pH в зависимости от способа приготовления адсорбатов красителей. Действие этих индикаторов объясняют тем, что *n*-этоксихризоидин адсорбируется на активных центрах поверхности иодида серебра с самого начала осаждения. Если в растворе имеется избыток ионов серебра или иодид-ионов, то поверхность иодида серебра с адсорбированным на нем красителем приобретает положительный или отрицательный заряд соответственно, сила которого зависит от концентрации соответствующего иона. Следовательно, адсорбированный индикатор действует как слабый или сильный акцептор протонов. В при-

Таблица III.44

ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБАТОВ-КРАСИТЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Индикатор	Избыток иона, % (в экв.)	Интервал перехода, pH	Окраска	
			кислая	щелочная
<i>n</i> -Этоксихризоидин	—	3,50—5,50	Красная	Желтая
Адсорбат: краситель + +AgI	50% Ag ⁺	3,30—4,50		
	10% Ag ⁺	3,90—5,20		
	эквивалентные количе- ства	5,50—8,50	»	»
	10% I ⁻	7,40—8,70		
	50% I ⁻	7,70—8,90		

существовании иодид-ионов адсорбированный *n*-этоксихризоидин связывает протоны, а при избытке ионов серебра положительный заряд поверхности отталкивает протоны. В первом случае протоны связаны более прочно с молекулами красителя, и поэтому интервал перехода таких индикаторов смещен в сторону щелочных значений pH. Во втором случае из-за меньшей способности связывать протоны изменение окраски происходит при более низких значениях pH.

Адсорбаты *n*-этоксихризоидина на иодиде серебра можно использовать в качестве кислотно-основных индикаторов, если компоненты (ионы серебра и иодид-ионы) индикаторной системы не подвергаются изменению во время титрования. Их можно применять для установления конечной точки при титровании сильных и слабых кислот 0,1 и 0,02 М гидроокисью натрия. Гидроокиси щелочных металлов и аммиак надо определять только методом обратного титрования из-за образования окиси серебра.

Адсорбционные индикаторы

Некоторые из адсорбционных индикаторов — флуоресцеин и эозин — можно также использовать в кислотно-основном титровании. Например, азотную и уксусную кислоты можно титровать основанием в присутствии нескольких капель 0,5%-ного флуоресцеината натрия и 0,5%-ного нитрата свинца. При добавлении гидроокиси натрия блеклый зеленый цвет раствора вскоре становится ярким флуоресцирующим зеленым, в конечной точке появляется осадок и раствор превращается в желтый. В случае эозина раствор из красного становится в конечной точке пурпурным. Вместо нитрата свинца можно брать оксонитрат висмута. Тогда флуоресцеин в конечной точке дает красновато-желтую окраску, а эозин — ярко

красную окраску. Результаты хорошо совпадают с данными, полученными в присутствии метилового оранжевого. Изменение окраски вызывается осаждением основной соли висмута, когда раствор становится нейтральным. Осадок адсорбирует краситель-индикатор, и это сопровождается изменением окраски [311, 312].

ПРИМЕНЕНИЕ СМОЛ В КАЧЕСТВЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Индикаторы из ионообменных смол являются интересной разновидностью кислотно-основных индикаторов [313]. Анионы индикаторов-кислот можно присоединить химически к сильноосновным анионообменным, а индикаторы-основания — к катионообменным смолам. Сульфоталеиновые индикаторы, имеющие сульфогруппы и фенольные гидроксилы, прочно связываются с анионообменными смолами. Кроме адсорбции путем ионного обмена, эти смолы присоединяют еще основные анионные формы индикаторов-кислот. Аниониты в хлоридной или гидроксильной форме вступают в реакции обмена с анионной формой индикаторов; кислотные формы присоединяются только путем адсорбции. Поэтому устойчивой формой индикаторных анионообменных смол является их основная форма. Катионообменные смолы прочно связывают азоиндикаторы, которые не обладают амфотерными свойствами.

Индикаторы из ионообменных смол изменяют свою окраску в приблизительно известных интервалах перехода значений pH индикаторов. Для их приготовления используют только бесцветные или почти бесцветные шарики смолы. Обычно 1 г смолы встряхивают в течение 10 мин с 10 мл раствора индикатора обычной концентрации. Процесс ускоряется либо нагреванием, либо повышением концентрации раствора индикатора. Затем шарики тщательно промывают водой и хранят в сухом состоянии или под водой. Применение индикаторных смол имеет то преимущество, что на одно титрование берется несколько шариков, а в случае малых объемов достаточно даже одного. Шарики можно использовать повторно в ряде титрований, каждый раз предварительно промывая соляной кислотой и водой. Поскольку меняется окраска самого шарика, эти индикаторы используются даже при титровании окрашенных растворов, однако применение их все же ограничено; например, основания можно титровать только в присутствии катионообменных индикаторных смол (но не в присутствии анионообменных смол).

Миллер [314] связывал тимоловый синий, бромкрезоловый зеленый и фенолфталеин с амберлитом IRA-400 и нальцитом SAR. Так как торговые препараты смол находятся обычно в хлоридной форме, то при присоединении индикаторов не происходит заметного изменения. Если смола находится в гидроксильной форме, то

появляется характерная щелочная окраска индикатора. Легради [89] нашел, что для титрования сильных кислот подходят следующие системы смол с индикаторами: бромфеноловый синий, крезоловый красный и бромкрезоловый пурпуровый на амберлите IRA-410 или Микион PA. Лучшим из них оказался крезоловый красный, его можно применять даже для 0,1 М растворов и для титрования слабых кислот. Для определения pH раствора нашел применение нанесенный на амберлит IRA-410 универсальный индикатор (0,1 г фенолфталеина, 0,2 г метилового красного, 0,3 г диметилового желтого, 0,4 г бромтимолового синего и 0,5 г тимолового синего в 500 мл этилового спирта). Изменение окраски этого индикатора происходит в области pH 6,5—7,5. Он имеет красный цвет в 0,1 М соляной кислоте, зеленый в дистиллированной воде, темно-синий в 0,1 М гидроокиси натрия и синева-черный в 1 М гидроокиси натрия. Для титрования пиридина и сильных оснований рекомендуется универсальный индикатор или 4-о-этилфенилазо-1-нафтиламин, нанесенный на катионообменную смолу дауэкс-50 или Микион PS.

В качестве носителей смешанных и универсальных индикаторов можно использовать также анионообменные смолы [315].

Дауэкс-3 (ОН-форма): 3 ч. 0,1%-ного бромкрезолового зеленого+1 ч. 0,2%-ного метилового красного; растворы спиртовые.

Дауэкс-2 (Cl-форма): 1 ч. 0,1%-ного тимолового синего+3 ч. 0,1%-ного фенолфталеина; растворы спиртовые.

Амберлит IRA-410 (Cl-форма): 1 ч. 1%-ного фенолфталеина+1 ч. 0,1%-ного тимолфталеина; растворы спиртовые.

Амберлит IRA-410: 5 мг тимолового синего+250 мг метилового красного+60 мг бромтимолового синего+60 мг фенолфталеина в 100 мл этилового спирта.

Дауэкс-1 (Cl-форма): 100 мг фенолфталеина+200 мг метилового красного+300 мг метилового желтого+500 мг бромтимолового синего+500 мг тимолового синего растворяют в 500 мл этилового спирта с добавкой гидроокиси натрия до получения желтого раствора. Этот раствор разбавляют в пять раз этиловым спиртом.

ДРУГИЕ ВИДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

«Амфи-индикаторы»

Томис и Котионис [316] использовали новый тип индикатора для определения органических кислот и оснований в гетерогенной смеси из воды и не смешивающегося с ней растворителя. Эти индикаторы, названные ими «амфи-индикаторы» (BInd), представляют собой соли хорошо известных кислотно-основных индикаторов (Ind) с различными органическими основаниями (B), которые в противоположность натриевым солям индикаторов легко растворя-

ются в органических растворителях, а в воде совсем незначительно. Таким образом, если добавить индикатор-кислоту к амину в системе вода — хлороформ и смесь энергично перемешать, то индикатор экстрагируется хлороформом в виде BInd. В присутствии сильных гидроокисей индикатор останется в водной фазе в полностью диссоциированной форме. Степень распределения индикатора между двумя растворителями зависит от концентрации водородных ионов в водной фазе. Так как переход красителя из одного слоя в другой происходит при определенном значении pH, это явление используют для установления конечной точки кислотно-основного титрования. «Амфи-индикаторы» отличаются высокой чувствительностью. Изменение можно наблюдать с обеих сторон, один слой обесцвечивается, тогда как другой приобретает окраску. Переходы обычно соответствуют переходам исходных индикаторов.

В состав «амфи-индикаторов» входят тропеолин 00, ализарин S, метиловый оранжевый, бромфеноловый синий, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпуровый, бромтимоловый синий, крезоловый красный, тимоловый синий, ализариновый желтый GG в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М; основаниями служат обычно алкалоиды в концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ М: спартеин, атропин, эфедрин, прокаин, хинидин, эметин, хинин, кодеин, скополамин, иохимбин, стрихнин, пилокарпин, колхицин.

Окислительно-восстановительные индикаторы

Слабые основания можно титровать ацидиметрически в водном растворе с применением индикатора, состоящего из окислительно-восстановительной пары Ce(III)—Ce(IV) с нитроферроином или ферроином. Осажденный Ce(IV) растворяется с понижением pH, а окислительно-восстановительный потенциал пары увеличивается до тех пор, пока не изменится окраска. По разности между количеством кислоты, израсходованным на образец, и количеством, затраченным на холостой опыт, находят количество основания [317].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- С. I. (сокращения в таблицах): Colour Index II, Society of Dyers and Colourists, 1956.
 Kolthoff I. M., Säure-Basen-Indikatoren, Springer Verlag, Berlin, 1932.
 Tomiček O., Chemical Indicators, Butterworths Scientific Publications, London, 1951.
 Bányai É., Kémiai indikátorok, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1961.
 Belcher R., Wilson C. L., New Methods in Analytical Chemistry, Chapman & Hall, London, 1956.
 Erdey L., Bevezetés a kémiai analízisbe II. Tírfogatos analízis, Tankönyvkiadó, Budapest, 1958.

Лайтвинен Г. А., Химический анализ, М., «Химия», 1966.

1. Schwarzenbach G., Brandenberger M., Ott G. H., Hagger O., Helv. Chim. Acta, **20**, 490 (1937).
2. Panepinto F. W., Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1871, 1876 (1937).
3. Кузнецов В. И., Ж. анал. хим., **5**, 365 (1950).
4. Štastný J., Chem. Zentr., **1941**, I, 2422.
5. Štastný J., Chem. Zentr., **1942**, II, 1039.
6. Thiel A., Schulcz G., Z. anorg. u. allgem. Chemie, **220**, 225 (1934).
7. Hiskey C. F., Downey T. A., J. Phys. Chem., **58**, 835 (1954).
8. McGuire W. S., Izzo T. F., Zuffanti S., J. Org. Chem., **21**, 632 (1956).
9. Sawicki E., J. Org. Chem., **22**, 365 (1957).
10. Jaffe H. H., Si-Yung Yeh, J. Org. Chem., **22**, 1281 (1957).
11. Kolthoff I. M., Säure-Basen-Indicatoren, Springer Verlag, Berlin, 1932, pp. 287-296.
12. Cray F. M., Westrip G. M., Trans. Farad. Soc., **21**, 326 (1925).
13. Kolthoff I. M., Guss L. S., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2516 (1938).
14. Guss L. S., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **62**, 249 (1940).
15. Sørensen S. P. L., Biochem. Ztschrift, **21**, 201 (1909).
16. Carmody W. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 141 (1945).
17. Higuchi T., Zuck D. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2676 (1951).
18. Gerlach K., Angew. Chem., **67**, 178 (1955).
19. Nichols M. L., Ingram B. L., Anal. Chem., **20**, 1188 (1948).
20. Schulek E., Rózsa P., Z. anal. Chem., **115**, 185 (1938).
21. Schulek E., Kovács J., Z. anal. Chem., **121**, 21 (1941).
22. Schulek E., Rózsa P., Z. anal. Chem., **126**, 259 (1943).
23. Schulek E., Kovács J., Z. anal. Chem., **121**, 17 (1941).
24. Belcher R., Anal. Chim. Acta, **3**, 578 (1949).
25. Belcher R., Clark S. J., Anal. Chim. Acta, **4**, 580 (1950).
26. Pungor E., Schulek E., Z. anal. Chem., **150**, 161, 166 (1956).
27. Schulek E., Pungor E., Anal. Chim. Acta, **4**, 213 (1950).
28. Schulek E., Pungor E., Anal. Chim. Acta, **7**, 446 (1952).
29. Critchfield F. E., Johnson I. B., Anal. Chem., **30**, 1247 (1958).
30. Verma M. R., Agarwal K. C., J. Sci. Ind. Research, **158**, 701 (1956); C. A., **51**, 14468e.
31. Saling H. J., Chemist Analyst, **42**, 87 (1953).
32. Sastry T. P., Pratt S. A., Z. anal. Chem., **175**, 182 (1960).
33. Бурпуреин Р., Завод. лаб., **6**, 825 (1937).
34. Burshtein R., Acta Physicochim. U.S.S.R., **7**, 311 (1937).
35. Palit S. R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **18**, 246 (1946).
36. Fritz J. S., Anal. Chem., **22**, 578 (1950).
37. Winkler L. W., Z. Angew. Chem., **28**, 22 (1915).
38. Almássy Gy., Dezső I., Magy. Kém. Folyóirat, **61**, 300 (1955).
39. Черкезов А. И., Ж. анал. хим., **15**(6), 651 (1960).
40. Slotta K. H., Franke W., Ber., **66**, 104 (1933).
41. Kosolapoff G. M., Priest G. G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4847 (1953).
42. Van Lente K., Pepe G., Trans. Illinois State Acad. Sci., **39**, 77 (1946).
43. Reimers F., Z. anorg. allgem. Chem., **228**, 33 (1936).
44. Benedetti-Pichler A. A., Siggia S., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **14**, 828 (1942).
45. Grodk B., Biochem. Z., **244**, 294 (1932).
46. Ковтун М. С., Завод. лаб., **6**, 229 (1937).
47. Sastry T. P., Pratt S. A., Z. anal. Chem., **174**, (5), 359 (1960).
48. Fleischer H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **15**, 742 (1943).
49. Furman N. H., Wallace J. H., J. Am. Chem. Soc., **52**, 2347 (1930).
50. Yasumitsu Uzumasa, Yasuo Miyake, J. Chem. Soc. Japan, **54**, 1043 (1933); C. A., **28**, 9857 (1934).
51. Dhizendra Mohan Mukherjee, J. Ind. Chem. Soc., **12**, 748 (1935); C. A., **30**, 2131^g (1936).

52. Kocsis E. J., Acta Lit. Sci. Regiae Univ. Hung. Francisco Josephinae, Sect. Chem., Mineral., Phys., **4**, 236 (1935).
53. Захарьевский В. А., Завод. лаб., **6**, 1019 (1937).
54. Miller W., Ber., **11**, 460 (1878).
55. Zahradnicek J., Biochem. Ztschr., **191**, 61 (1927).
56. Lang K., Biochem. Ztschr., **253**, 215 (1932).
57. Eegriwe E., Z. anal. Chem., **74**, 225 (1928).
58. Порай-Кошиц А. Е., Шервинская Л. В., Анилиноокрасочная пром., **3**, 339 (1933).
59. Slotta K. H., Franke W., Ber., **64**, 86 (1931).
60. Pfister K. H. T., Ber., **66**, 1052 (1933).
61. Harris E. E., Hangen H. W., Fahl B. E., J. Am. Chem. Soc., **52**, 2397 (1930).
62. Кузнецов В. И., Кошелева Г. Н., Ж. анал. хим., **7**, 56 (1952).
63. Кузнецов В. И., Кошелева Г. Н., Ж. анал. хим., **11**, 208 (1956).
64. Schulek E., Somogyi Z., Z. anal. Chem., **128**, 398 (1944).
65. Pungor E., Rokosinyi H. E., Z. anal. Chem., **156**, 161 (1957).
66. Linderström-Lang K., Ztschr. f. physiol. Ch., **173**, 44 (1927).
67. Eichler H., Chem. Ztg., **61**, 797 (1937).
68. Suitsu K., Okuma K., J. Soc. Chem. Ind. Japan, **29**, 132 (1926).
69. Ruigh W. L., J. Am. Chem. Soc., **51**, 1456 (1929).
70. Kolthoff I. M., Microchemie (Emich-Festschrift), 1930, 180.
71. Wenker H., Ind. Eng. Chem., **26**, 350 (1934).
72. Schönberg F., Z. Fleisch-u. Milchhyg., **53**, 31 (1942); C. A., **38**, 173^g (1944).
73. Buss W., Schmidt G., Lebensmitteltierarzt, **5**, 56 (1954); C. A., **49**, 94e (1955).
74. Wenker H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 40 (1935).
75. Вассерман Е. С., Завод. лаб., **3**, 868 (1934).
76. Ferber K. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 631 (1946).
77. Singu H., Masuo H., J. Chem. Soc. Japan, **60**, 595 (1939); C. A., **36**, 5469^g (1942).
78. Khalifa H., Bishara S. W., Z. anal. Chem., **178**, 184 (1960).
79. Шугреева Н. В., Ж. анал. хим., **15**, 391 (1960).
80. Шугреева Н. В., Извест. высших учебных заведений, Химия и хим. технол., **4**, № 1, 16 (1961).
81. Brückner H., Z. anal. Chem., **99**, 427 (1934).
82. Barakat M. Z., Shehab S. K., El-Saur M. M., Analyst, **83**, 695 (1958).
83. Taras M., Anal. Chem., **19**, 339 (1947).
84. Taras M., Anal. Chem., **20**, 680 (1948).
85. Nicolaus R., Orsini P. G., Rend. accad. sci. fis. e mat., **20**, 127 (1953); C. A., **49**, 8161a. (1955).
86. Wheeler A. S., Waterman J. H., J. Elisha Mitchell Sci. Soc., **49**, 36 (1933).
87. Hartley G. S., J. Chem. Soc., **1937**, 1026.
88. Glöckner I. B., Monatsh., **80**, 493 (1949); C. A., **44**, 1927b (1950).
89. Légrádi L., Magy. Kém. Folyóirat, **66**, 76 (1960).
90. Spiegel L., Z. angew. Chem., **17**, 715 (1904).
91. Michaelis L., Gyémánt A., Biochem. Ztschr., **109**, 165 (1920).
92. Rosenthaler L., Microchemie, **2**, 29 (1924).
93. Andrews L. W., J. Am. Chem. Soc., **26**, 388 (1904).
94. Jander W., Hoffman E., Z. angew. Chem., **46**, 76 (1933).
95. Bader R., Z. physik. Chem., **6**, 289 (1890).
96. Holleman A. F., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **24**, 428 (1902).
97. v. Euler H., Bolin U., Z. physik. Chem., **66**, 71 (1909).
98. Lundén H., Z. physik. Chem., **70**, 253 (1910).
99. Michaelis L., Krüger U., Biochem. Ztschr., **119**, 307 (1921).
100. Kertes S., J. Chem. Soc., **1955**, 1386.
101. Куликов И. В., Панова С. В., Труды ин-та чистых хим. реагентов, № 10, 36 (1930).
102. Mudge C. S., Food Industries, **1**, 613 (1929).

103. Cooper S. R., Tulane V. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 210 (1936).
104. van den Haute J., Natuurw. Tijdschr., 17, 64 (1936); C. A., 29, 5767³ (1935).
105. Gilbert F. L., Laxton F. C., Prideaux E. B. R., J. Chem. Soc., 1927, 2295.
106. Schwarzenbach G., Hagger O., Helv. Chim. Acta, 20, 1591 (1937).
107. Ramart-Lucas P., Compt. rend., 208, 1312 (1939).
108. Ramart-Lucas P., Compt. rend., 213, 67 (1941).
109. Ramart-Lucas P., Compt. rend., 213, 244 (1941).
110. Sørensen S. P. L., Palitzsch S., C. R. du Lab. Carlsberg, 9 (1910).
111. Buch K., Finska Kemistsamfundets Medd., 43, 6 (1934).
112. Poethke W., Z. anal. Chem., 86, 399 (1931).
113. Aulin-Erdtman G., Svensk Papperstidn., 45, 333 (1942); C. A., 37, 276⁴ (1942).
114. Arbatsky I. W., Z. anal. Chem., 115, 117 (1938).
115. Hubacher M. H., пат. США, 1940494, Dec. 19, 1927; C. A., 28, 1366⁵ (1928).
116. Ex-Lax Co. англ. пат., 532045, Jan. 16, 1941; C. A., 36, 498⁹ (1942).
117. Lewis G. N., Bigeleisen J., J. Am. Chem. Soc., 65, 1144 (1943).
118. Barnes M. D., La Mer V. K., J. Am. Chem. Soc., 64, 2312 (1942).
119. Lund H., J. Chem. Soc., 1930, 1844.
120. Thiel A., Coch G., Z. anorg. allgem. Chem., 217, 254 (1934).
121. Hubacher M. H., J. Am. Chem. Soc., 65, 2097 (1943).
122. Baggesgaard-Rasmussen H., Z. anal. Chem., 105, 269 (1936).
123. Štastný J., Chem. Zentr., 1942, 1, 2437.
124. Keyworth D. A., Hahn R. B., Anal. Chem., 30, 1343 (1958).
125. Коренман И. М., Гронсберг Е. В., Труды комиссии анал. хим. АН СССР, 3, 150 (1951).
126. Mika J., Microchemie, 3, 143 (1931).
127. Циперович Л., Украинский биохим. журн., 10, 441 (1937).
128. Sachs G., J. Am. Chem. Soc., 42, 3514 (1940).
129. Thomas P., Carpentier G., Compt. rend., 173, 1082 (1921).
130. Schales O., Ber., 71B, 447 (1938).
131. Lecoq H., Bull. soc. chim. belge, 54, 186 (1945).
132. Huggins Ch., Talalay P., J. Biol. Chem., 159, 399 (1945).
133. Glick D., Methods of Biochemical Analysis, Vol. 4, Interscience Publishers, 1957, pp. 260-272.
134. Saxl E. J., Chemist-Analyst, 32, 11 (1943).
135. Dubský J. V., Langer A., Z. anal. Chem., 93, 272 (1933).
136. Uzumasa Y., Miyake Y., J. Chem. Soc. Japan, 55, 627 (1934).
137. Thiel A., Z. angew. Chem., 44, 863 (1931).
138. Thiel A., Jungfer L., Z. anorg. allgem. Chem., 178, 49 (1929).
139. Kolthoff I. M., Säure-Basen-Indicatoren, Springer Verlag, Berlin, 1932, p. 122.
140. Harvey E. H., Am. J. Pharm., 105, 199 (1933).
141. Sargent L. E., пат. США, 2384425, Sept. 4, 1945.
142. Генгринович А. Р., Симхаев Н. Г., Мед. пром. СССР, 11, № 1, 48 (1957).
143. Cornwall R. T. K., Esselsteyn A. J., J. Am. Chem. Soc., 49, 826 (1927).
144. Eichler H., Z. anal. Chem., 79, 81 (1929).
145. Glöckner I. B., Monatsh., 80, 489 (1949).
146. Gronowska J., Roczniki Chem., 34, 1799 (1960).
147. Hubacher M. H., J. Am. Chem. Soc., 64, 2538 (1942).
148. Ivkovic V., Golubovic V. B., Šaper R. P., Glasnik. Khem. Drushtva Beograd, 22, 217 (1957).
149. Bishop J. A., Anal. Chim. Acta, 22, 117 (1960).
150. Clark W. M., Lubs H. A., J. Wash. Acad. Sci., 5, 614 (1915); 6, 481 (1916).
151. Orndorff W. R., Purdy A. C., J. Am. Chem. Soc., 48, 2216 (1926).
152. Chase E. F., Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., 54, 2284 (1932).
153. Mason R. B., Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., 59, 572 (1937).
154. Markham E. C., Glover C. A., Knight S. B., J. Elisha Mitchell Sci. Soc., 67, 261 (1951).
155. Kolpatrick M., J. Am. Chem. Soc., 63, 2667 (1941).

156. Bailey L. H., Cereal Chemistry, 6, 454 (1929).
157. Mellon M. G., Tigelaar J., J. Am. Pharm. Assoc., 21, 672 (1932).
158. Hubata R., Oil-Soap, 18, 37 (1941).
159. Ma T. S., Zuazaga G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 280 (1942).
160. Hirano S., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 44, 32b (1941).
161. Cooper S. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 466 (1941).
162. Pieters H. A. J., Chem. Weekblad., 32, 539 (1935).
163. Hull F. M., Public Works, 70, No. 4, 34 (1939).
164. Pierre W. H., Tully N., Ashburn H. V., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 72 (1938).
165. Greene M., Chemist Analyst, 43, 91 (1954).
166. Hoppner K., Deut. Zuckerind., 61, 361 (1936).
167. Peng C., Chu T. S., Soil Sci., 57, 367 (1944).
168. Maclean Davis M., Hetzer H. B., J. Research Natl. Bur. Standards, 54, 309 (1955).
169. Rice R. V., Zuffanti S., Luder W. F., Anal. Chem., 24, 1022 (1952).
170. Verma M. R., Bhuchar V. M., Therattil K. J., Sharma S. S., Analyst, 83, 160 (1958).
171. Zombory L., Pollák V., Z. anorg. Chem., 215, 255 (1933).
172. Matsuo T., J. Chem. Soc. Japan, 56, 483 (1953).
173. Зиновьев А. И., Соловьева Н. С., Труды Всесоюзного научно-исслед. геолого-развед. ин-та, 155, 325 (1960).
174. Masayoshi Horioka, Yakugaku Zasshi, 77, 200 (1957); C. A., 51, 8367b (1957).
175. Thomas G. N., Kotionis A. Z., Anal. Chim. Acta, 16, 201 (1957).
176. Mehrotra R. C., Anal. Chim. Acta, 3, 69 (1949).
177. Mandl R. H., Contribs. Boyce Thompson Inst., 19, 461 (1958).
178. Romito V. A., пат. США, 2850393, Sept. 2, 1958.
179. Черномордик А. Б., Лаб. практика, 16, № 5, 3 (1941).
180. Orndorff W. R., Sherwood F. W., J. Am. Chem. Soc., 45, 486 (1923).
181. Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., 56, 2048 (1934).
182. Horat L. E., J. Assoc. Official Agr. Chem., 20, 264 (1937).
183. Kolthoff I. M., Z. anal. Chem., 71, 235 (1927).
184. Garrick F. J., Proc. Leeds Phil. Lit. Soc. Sci. Sect., 2, 301 (1932); C. A., 26, 4766⁵ (1932).
185. Kenji Sato, Nippon Nōgei Kagaku Kaishi, 34, 630 (1960); C. A., 55, 8751f (1961).
186. Zombory L., Z. anorg. Chem., 184, 237 (1929).
187. Mehrotra R. C., Anal. Chim. Acta, 3, 73, 78 (1949).
188. Kocsis E. J., Acta Lit. Sci. Regiae Univ. Hung. Francisco Josephinae, Sect. Chem., Mineral., Phys., 4, 232 (1935).
189. Clarke F. E., пат. США, 2784064, July 20, 1955.
190. Morizo Ishidate, Takeichi Sakaguchi, Ber., 74B, 163 (1941).
191. Kocsis E. A., Microchemie, 27, 180 (1939).
192. Orndorff W. R., Cornwall R. T. K., J. Am. Chem. Soc., 48, 981 (1926).
193. Savic M., Bull. soc. chim. France, 1960, 1098.
194. Masi J. F., Knight S. B., J. Am. Chem. Soc., 67, 1558 (1945).
195. Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., 57, 973 (1935).
196. Butler M. J., Smith G. F., Audrieth L. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 690 (1938).
197. Kemble A. R., MacPherson H. T., Nature, 170, 664 (1952).
198. Taplin G. V., Douglas C. H., пат. США, 2682510, June 29, 1954.
199. Harden W. C., J. Am. Chem. Soc., 52, 4611 (1930).
200. Ott D. G., Schweitzer Wm. H., Helmick S. B., Harris P. S., U. S. Atomic Energy Comm., a-2249, 62 pp. (1959).
201. Orndorff W. R., Purdy A. C., J. Am. Chem. Soc., 48, 2212 (1926).
202. Sager E. E., Keegan H. J., Acree S. F., J. Research Natl. Bur. Standards, 31, 323 (1943).

203. *Hallam H. E.*, J. Chem. Educ., **29**, 445 (1952).
204. *Mitchell Ph. H., Taylor I. R.*, J. conseil intern. exploration mer., **10**, 169 (1935).
205. *Tomicek O.*, Sbornik Celostátní Pracovní Konf. Anal. Chemiků, **1**, 246 (1952).
206. *Kleinzeller A., Trim A. R.*, Analyst, **69**, 241 (1944).
207. *Tanashev G. A.*, Chimie & industrie, **41**, 1195 (1939).
208. *Szebellédy L., Sik K.*, Magy. Gyógyszerésztud. Társ. Ert., **14**, 405 (1938).
209. *Sendroy J., Jr., Rodkey F. L.*, Clin. Chem., **7**, 646 (1961).
210. *Riddick J. A.*, Anal. Chem., **30**, 793 (1958).
211. *Verma M. R., Bhuchar V. M.*, Chemist Analyst, **44**, 73 (1955).
212. *Taplin G. V.*, U. S. Atomic Energy Comm., UCLA-304, 26 pp. (1954).
213. *Hand W. C.*, пат. США, 2626855, Jan. 27, 1953.
214. *Власов А. А.*, Строительная пром., **19**, № 3, 36 (1941).
215. *Szebellédy L., Sik K.*, Magy. Gyógyszerésztud. Társ. Ert., **14**, 413 (1938).
216. *Fritz J. S., Lisicki N. M.*, Anal. Chem., **23**, 589 (1951).
217. *Patchornick A., Rogozinski S. E.*, Anal. Chem., **31**, 985 (1959).
218. *Shuey Ph. McG.*, Oil & Soap, **14**, 232 (1937).
219. *Sheers E. H., Stevenson L. S.*, Tappi, **43**, 190 (1960).
220. *Kobayashi Y.*, Kōgyō Kagaku Zasshi, **61**, 525 (1958); C. A., **55**, 10764f (1961).
221. *Cohen A.*, Biochem. J., **16**, 31 (1922).
222. *Wood C. B.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3463 (1930).
223. *Harden W. C.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3139 (1927).
224. *Orndorff W. R., Shapiro C. V.*, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1730 (1928).
225. *Orndorff W. R., Willard M. L.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1466 (1929).
226. *Harden W. C., Drake N. L.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 562 (1929).
227. *Boyd W. M. C., Rowe A. W.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4954 (1930).
228. *Haring M. M., Heller H. A.*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1024 (1941).
229. *Nagase Y., Matsumoto U., Satake Y.*, Ann. Proc. Gifu Coll. Pharm., **4**, 44 (1954); C. A., **50**, 14648a (1956).
230. *Schwarzenbach G., Ott G. H., Hagger O.*, Helv. Chim. Acta, **20**, 498 (1937).
231. *Schwarzenbach G., Ott G. H.*, Helv. Chim. Acta, **20**, 627 (1937).
232. *Mohler H., Forster H., Schwarzenbach G.*, Helv. Chim. Acta, **20**, 653 (1937).
233. *Bury C. R.*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2115 (1935).
234. *Elliott M. M., Acree S. F.*, J. Research Natl. Bur. Standards, **23**, 675 (1939).
235. *Orndorff W. R., Gibbs R. C., McNulty S. A.*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2767 (1925).
236. *Orndorff W. R., McNulty S. A.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 992 (1927).
237. *Orndorff W. R., Lacey H. T.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 818 (1927).
238. *Lund H.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1346 (1927).
239. *Kolthoff I. M.*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1218 (1927).
240. *Kolthoff I. M., Guss L. S.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 16 (1939).
241. *Ramart-Lucas P.*, Compt. rend., **206**, 1656 (1938).
242. *Lewis G. N.*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1774 (1942).
243. *Anthony-Barbier A. M., Rumpf P.*, Compt. rend., **244**, 192 (1957).
244. *Anthony-Barbier A. M., Rumpf P., Viel Cl.*, Bull. soc. chim. France, **1959** 1474.
245. *Tomicek O., Suk V.*, Sbornik Celostátní Pracovní Konf. Anal. Chemiků, **1**, 345 (1952).
246. *Jaswant Singh, Ram Chand Paul, Sarjit Singh Sandhu*, J. Chem. Soc., **1959**, 845.
247. *Скворцов В. Н.*, Ученые записки Казанского университета, **90**, 1010 (1930).
248. *Yoe J. H., Boyd G. R., Jr.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 492 (1939).
249. *Szebellédy L., Ajtai M.*, Magy. Gyógyszerésztud. Társ. Ert., **13**, 822 (1937).
250. *Amal H., Dai N.*, Rev. faculté sci. univ. Istanbul, **15A**, 119 (1950).
251. *McClendon J. F.*, J. Biol. Chem., **59**, 437 (1924).
252. *Kolthoff I. M.*, Biochem. Ztschr., **194**, 78 (1928).

253. *Kolthoff I. M.*, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1604 (1928).
254. *Лев Л. Е.*, Ж. анал. хим., **11**, 359 (1956).
255. *Feldman H. B., Powell A. L.*, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3107 (1940).
256. *Clark W. M. et al.*, Hyg. Lab. Treasury Dept., U. S. Public Health Service Washington 1928-1931, III, V, VI, VII, XIII, XIV, XV.
257. *Bartels P.*, Z. physik. Chem., **9**, 74 (1956).
258. *Szebellédy L., Sik K.*, Magy. Gyógyszerésztud. Társ. Ert., **14**, 401 (1938).
259. *Elliott S., J. Roy. Army Med. Corps*, **103**, 74 (1957).
260. *Manelli G., Martini E.*, Ann. Chim., **41**, 68 (1951).
261. *Scanlan J. T., Reid J. D.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 125 (1935).
262. *Reid J. D., Lynch D. F. J.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1430 (1936).
263. *Fehnel E. A., Amstutz E. D.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 53 (1944).
264. *Spitzer L.*, Ann. chim. applicata, **29**, 219 (1939).
265. *Samdahl B.*, J. pharm. chim., (8), **11**, 8 (1930).
266. *Samdahl B., Hansen B.*, J. pharm. chim., **19**, 573 (1934).
267. *Sen B., Berg E. W., West P. W.*, Anal. Chim. Acta, **17**, 355 (1957).
268. *Battacharya S. N., Ghose A.*, Anal. Chim. Acta, **11**, 309 (1954).
269. *Hardie T., Mair J. A.*, J. Chem. Soc., **1935**, 1242.
270. *Dines Chandra Sen*, J. Indian Chem. Soc., **12**, 751 (1935).
271. *Webster V. S., Kamstra L.*, Proc. S. Dakota Acad. Sci., **30**, 40 (1951), C. A., **48**, 11837g (1954).
272. *Bellen N., Bellen Z.*, Z. anal. Chem., **163**, 154 (1958).
273. *Szebellédy L., Sik K.*, Magy. Gyógyszerésztud. Társ. Ert., **14**, 387 (1938).
274. *Bitskei J., Möriz P.*, Acta Chim. Hung., **11**, 359 (1957).
275. *Chmielewska I.*, Roczniki Chem., **16**, 384 (1936).
276. *Chmielewska I., Smardzenska I., Kulesza J.*, Roczniki Chem., **18**, 176 (1938).
277. *Grube O., Diekmann K., Gundermann R.*, Chem. Ztg., **67**, 34 (1943).
278. *Wolf F. T.*, Physiol. Plantarum, **9**, 559 (1956).
279. *Harrison K.*, Biochem. J., **26**, 88 (1932).
280. *Fortune W. B., Mellon M. G.*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2607 (1938).
281. *King J.*, Analyst, **77**, 742 (1952).
282. *Reilley C. N., Flaschka H. A., Laurent S., Laurent B.*, Anal. Chem., **32**, 1218 (1960).
283. *Reilley C. N., Smith E. M.*, Anal. Chem., **32**, 1233 (1960).
284. *Flaschka H.*, Talanta, **7**, 90 (1960).
285. *Flaschka H.*, Talanta, **8**, 342 (1961).
286. *Михайлов Г. Л.*, Ж. анал. хим., **10**, 382 (1955).
287. *Hickmann K. C. O., Linstead R. P.*, J. Chem. Soc., **121**, 2502 (1922).
288. *Bishop E.*, Anal. Chim. Acta, **22**, 205 (1960).
289. *Gillespie L. J.*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 742 (1920).
290. *Kolthoff I. M.*, Säure-Basen-Indicatoren, Springer Verlag, Berlin, 1932, p. 348.
291. *Clark W. M., Lubs H. A.*, J. Bacter., **2**, 1, 109, 191 (1917).
292. *Cohen B.*, Public Health Reports, **41**, 3051 (1926).
293. *van Urk H. W.*, Pharm. Weekblad., **65**, 1246 (1928); **66**, 157 (1929).
294. *Čuta F., Kámen K.*, Chem. Listy, **30**, 22, 129 (1936).
295. *Dubský J. V., Langer A.*, Chem. Obzor, **11**, 29 (1936).
296. *van der Burg J. H. N.*, Chem. Weekblad., **36**, 101 (1939).
297. *Kato T., Yamane K., Hagiwara Z.*, Technol. Repts. Tohoku Univ., **17**, 148 (1953).
298. *Simon R. H. M.*, Anal. Chem., **24**, 1215 (1952).
299. *Konopik N., Leberl O.*, Monatsh., **79**, 586 (1948).
300. *Konopik N., Leberl O.*, Monatsh., **80**, 420 (1949).
301. *Hammett L. P., Deyrup A. J.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2721 (1932).
302. *Hammett L. P., Deyrup A. J.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4239 (1932).
303. *Hammett L. P., Paul M. A.*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 827 (1934).
304. *Deno N. C., Jaruzelski J. J., Schriesheim A.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3044 (1955).

305. *Deno N. C., Berkheimer H. E., Evans Wm. L., Peterson H. J.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2344 (1959).
306. *Krause A., Daleszýnska M. J.*, Roczniki Chem., **28**, 134 (1954).
307. *Mahr C.*, Z. anorg. allgem. Chem., **208**, 313 (1932).
308. *Ušel R.*, Coll. Czech. Chem. Comms., **5**, 457 (1933).
309. *Naegeli C.*, Kolloidchem. Beihefte, **21**, 306 (1926).
310. *Naegeli C., Tyabji A.*, Helv. Chim. Acta, **15**, 758 (1932).
311. *Roy S. N.*, J. Indian Chem. Soc., **13**, 486 (1936).
312. *Roy S. N.*, J. Indian Chem. Soc., **15**, 165 (1938).
313. *Idler D. R.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3854 (1949).
314. *Miller W. E.*, Anal. Chem., **30**, 1462 (1958).
315. *Meditsch J. O.*, Anais. Assoc. Brasil. Quim., **19**, 149 (1960); C. A., **57**, 1516a (1962).
316. *Thomis G. N., Kotionis A. Z.*, Anal. Chim. Acta, **14**, 11 (1956).
317. *Ranche-Madsen E., Skarbye-Nielsen H., Østergaard K.*, Acta Chem. Scand., **8**, 1414 (1954).
318. *Légrádi L., Magy.* Kém. Folyóirat, **71**, 302 (1965).
319. *Légrádi L., Magy.* Kém. Folyóirat, **72**, 19 (1966).
320. *Légrádi L., Magy.* Kém. Folyóirat, **72**, 20 (1966).
321. *Korondán J., Szervus P.*, Acta Chim. Hung., **26**, 335 (1961).
322. *O'Connor R., Rosenbrook W., Jr., Anderson G.*, Anal. Chem., **33**, 1282 (1961).
323. *Papariello G. J., Commanday S.*, Anal. Chem., **36**, 1028 (1964).

ГЛАВА IV

ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО
ТИТРОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Д. С. Фритц

ВВЕДЕНИЕ

Кислотно-основное титрование в неводных средах идет быстро, точно и позволяет проводить титрование многих кислых и основных соединений, которое нельзя титровать в водных растворах. Многие органические функциональные группы определяются количественной реакцией, на которую затрачивается несколько минут, с последующим титрованием количества кислых или основных веществ, образовавшихся или израсходованных в реакции при участии функциональной группы. Хотя кислотно-основное титрование в неводных средах обычно проводится потенциометрически, быстрее и удобнее определять конечную точку с помощью визуального индикатора.

При работе с водными растворами выбор подходящего индикатора для кислотно-основного титрования обычно очень прост. Нужно только подобрать такой индикатор, область перехода окраски которого совпадает с рН точки эквивалентности титрования. Интервалы перехода многих индикаторов установлены в водных растворах.

Для работы в различных неводных растворителях предложен ряд индикаторов, но, к сожалению, все сведения о них в литературе чисто описательны. Так, например, о каком-нибудь индикаторе сказано, что он дает хорошие результаты при титровании некоторых кислот или оснований в данном растворителе. Проведен ряд исследований для определения интервалов перехода индикаторов в неводных растворителях (аналогично интервалам перехода значений рН в воде), однако в этом направлении надо еще многое сделать.

Определение интервалов перехода индикаторов в большинстве органических растворителей более сложно и менее четко, чем в воде. Органические растворители обычно имеют более низкую диэлектрическую постоянную, чем вода, а это приводит к меньшей диссоциации и часто к образованию ионных пар. В водной среде соль, образовавшаяся при титровании слабого основания сильной

кислотой или наоборот, сильно диссоциирована и оказывает очень небольшое влияние на pH раствора в точке эквивалентности и во время титрования. В органических же растворителях с низкой диэлектрической постоянной образовавшаяся соль слабо диссоциирована и концентрация ее может в значительной степени влиять на кислотность в точке эквивалентности.

Несмотря на эти трудности, можно проводить воспроизводимые потенциометрические измерения во многих органических растворителях, и они послужат основой для установления интервалов перехода индикаторов и для корреляции интервалов перехода с кривыми титрования кислот и оснований. Потенциометрические измерения нельзя проводить в растворителях с крайне низкой диэлектрической постоянной (бензол, четыреххлористый углерод и др.).

В этой главе в первую очередь обсуждается поведение индикаторов в «подобных воде» растворителях, таких, как метиловый и этиловый спирты и низшие органические растворители, содержащие немного воды. Затем рассматриваются индикаторы для титрования оснований в почти безводных растворителях других типов и индикаторы для титрования кислот в совершенно безводных растворителях.

Рассмотрение этих вопросов в данной главе носит критический характер и не является исчерпывающим. Шток и Парди [1] сделали прекрасный и обширный обзор работ по индикаторам, применяемым в кислотно-основной титриметрии в неводных средах. Обзор имеет 416 библиографических ссылок.

Ашуорт [2] даст подробные таблицы, в которых наряду с веществами, титруемыми данным титрантом, приведены растворитель и соответствующий индикатор.

В периодических фундаментальных обзорах журнала «*Analytical Chemistry*» тоже приводятся значительные сведения об индикаторах для кислотно-основного титрования в неводных средах. Принципы и главные области применения кислотно-основного титрования в неводных растворителях рассматриваются в книге Фритца и Хаммонда [3].

ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ В НИЗШИХ СПИРТАХ И СМЕСЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С ВОДОЙ

В чистом метиловом или этиловом спирте или в другом подобном растворителе многие кислоты и основания диссоциируют в меньшей степени, чем в воде. Например, Кольтгоф и Розенблюм [4] сообщают, что константы диссоциации кислот, не имеющих заряда (уксусная, муравьиная, бензойная и др.), в чистом этиловом спирте составляют 10^{-5} , а также приводят данные о том, во сколь-

ко раз константы диссоциации тех же кислот в спирте меньше, чем в воде.

Однако кислоты, имеющие заряд (аммиак, соли анилина и др.), лишь немного меньше диссоциируют в этиловом спирте, чем в воде. Константы кислотной диссоциации многих индикаторов в этиловом спирте в 10^{-5} — 10^{-6} раз меньше, чем в воде (табл. IV.1).

Таблица IV.1

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТНЫХ ФОРМ ИНДИКАТОРОВ
В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ [56]

Индикатор	$pK_{\text{ind}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	$pK_{\text{ind}} (\text{H}_2\text{O})$	ΔpK
Тимоловый синий	5,7	1,65	4,05
Диметиламиноазобензол	5,2	3,25	1,95
Метиловый оранжевый	2,9—3,5	3,0	—0,5
Бромфеноловый синий	9,1	4,1	5,0
Бромкрезоловый зеленый	10,3	4,9	5,4
Бромкрезоловый пурпуровый	11,5	6,4	5,1
Бромтимоловый синий	12,8	7,3	5,5
Феноловый красный	13,4	8,0	5,4
o-Нафтолфталеин	13,8	8,3	5,5
Тимоловый синий (в кислой области)	15,1	9,2	5,9
Фенолфталеин	15,3	9,3	6,0

Крей и Уистрип [5] измерили константы диссоциации некоторых кислот и установили интервалы перехода ряда индикаторов в ацетоне, содержащем 10% воды.

Некоторые из их данных сопоставлены с константами в водных растворах в табл. IV.2 и табл. IV.3.

Таблица IV.2

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТ В АЦЕТОНЕ,
СОДЕРЖАЩЕМ 10% ВОДЫ

Кислота	pK_A (ацетон)	pK_A (вода)
Фталевая	6,10	2,92
	11,5	5,41
Уксусная	9,75	4,76
Глициновая	8,35	2,35
Монохлоруксусная	7,60	2,86

Таблица IV.3

СРАВНЕНИЕ ИНТЕРВАЛОВ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРОВ
В АЦЕТОНЕ, СОДЕРЖАЩЕМ 10% ВОДЫ, И В ЧИСТОЙ ВОДЕ

Индикатор	Интервалы перехода, pH	
	в ацетоне	в воде
Феноловый красный	11,0—13,0	6,4—8,0
Бромтимоловый синий	11,4—12,8	6,2—7,6
Розоловая кислота	10,5—12,5	6,8—8,0
Бромкрезоловый пурпуровый	9,6—11,1	5,2—6,8
Бромкрезоловый зеленый	8,3—9,8	3,8—5,4
Бромфеноловый синий	6,5—8,3	3,0—4,6
m-Крезоловый пурпуровый	2,8—4,5	1,2—2,8
Тимоловый синий	2,4—4,0	1,2—2,8
Метиловый красный	1,7—3,7	4,4—6,2
Метиловый оранжевый	1,0—2,7	3,1—4,4
Метиловый желтый	0,5—2,5	2,9—4,0

При рассмотрении этих данных следует иметь в виду, что константа автопротолиза смеси ацетон+вода равна примерно 10^{-20} . Следовательно, шкала pH такого смешанного растворителя должна быть приблизительно от 0 до 20 (вместо от 0 до 14, как в чистой воде).

В указанных случаях надо отметить, что интервалы перехода значений K_A индикаторов, как правило, имеют тот же (относительный) порядок, что и в воде. Следовательно, при первом приближении интервалы переходов индикаторов в воде могут служить указанием в выборе индикатора для кислотно-основного титрования в «подобном воде» органическом растворителе или в смеси органического растворителя с водой. Окончательный выбор индикатора можно сделать отчасти методом подбора, а рассмотренные концепции по крайней мере должны позволить наметить путь выбора.

ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ ТИТРОВАНИЯ ОСНОВАНИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

ОБЗОР МЕТОДОВ ТИТРОВАНИЯ

Несмотря на то что имеются подробные описания кислотно-основного титрования в неводных растворителях, не мешает вкратце рассмотреть некоторые основные условия, а также типы получаемых кривых потенциометрического титрования. Это важно еще и потому, что лучший способ выбора индикатора базируется на знании кривой потенциометрического титрования.

В огромном большинстве случаев ледяная уксусная кислота считается наиболее подходящим растворителем для титрования оснований. Обычно титрантом является раствор хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, поскольку хлорная кислота сильнее

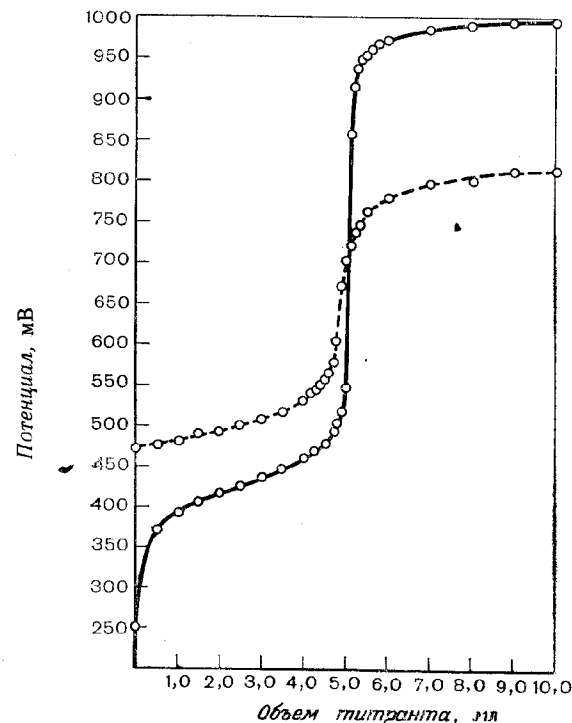


Рис. IV.1. Кривая титрования пиридина раствором HClO_4 в уксусной кислоте.
— пиридин в ледяной уксусной кислоте; — — пиридин в уксусном ангидриде.

других неорганических кислот в этом растворителе. Для потенциометрического титрования используют обычный стеклянный индикаторный электрод, а электродом сравнения служит каломельный или хлорсеребряный электрод. В обыкновенных случаях в титруемый раствор погружают ниточный или трубкообразный каломельный электрод. Иногда электрод сравнения подсоединяется при помощи солевого мостика, содержащего соль, растворенную в ледяной уксусной кислоте.

Типичная кривая потенциометрического титрования в растворе ледяной уксусной кислоты показана на рис. IV.1. Чем выше по-

тенциал, тем кислее раствор. При титровании более слабого основания, чем пиридин, потенциал сдвигается в сторону более высоких значений и изменение потенциала в точке эквивалентности меньше. Однако более сильные основания, у которых в воде

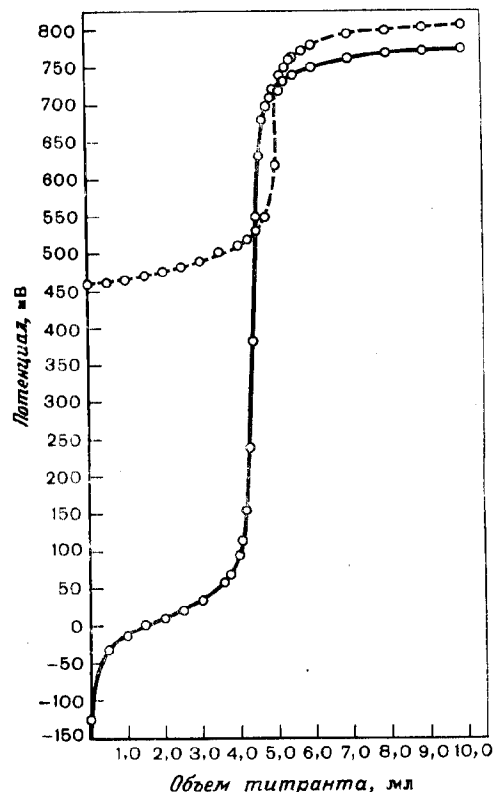


Рис. IV.2. Кривая титрования н-бутиламина раствором HClO_4 в диоксане и уксусной кислоте.

— титрование раствора н-бутиламина в диоксане раствором HClO_4 ; — титрование раствора н-бутиламина в уксусной кислоте раствором HClO_4 в уксусной кислоте.

$pK_b = 9$, уравниваются кислыми свойствами уксусной кислоты, так что кривая титрования в ледяной уксусной кислоте почти такая, как показано на рис. IV.1.

Основания в растворах нитрометана, ацетонитрила, хлорбензола и в других растворителях, не обладающих основными свойствами, можно также титровать раствором хлорной кислоты в ледя-

ной уксусной кислоте. Кривые титрования такие же, как и в случае титрования в ледяной уксусной кислоте. Растворители с очень низкой диэлектрической постоянной (хлороформ, бензол и др.) имеют слишком высокое сопротивление, чтобы их можно было применять при обычном потенциометрическом титровании.

Многие очень слабые основания лучше титровать в растворе уксусного ангидрида или в растворителях, содержащих уксусный ангидрид, например в смеси последнего с уксусной кислотой или ацетонитрилом. В этих растворителях потенциал в области соответствующей кислой реакции, становится на 100 или 200 мВ выше потенциала в ледяной уксусной кислоте. Так что очень слабые основания можно титровать в уксусном ангидриде. Поскольку уксусный ангидрид реагирует с первичными и вторичными аминами с образованием амидов, которые почти совсем не обладают основными свойствами, титрование в уксусном ангидриде или его смесях ограничивается титрованием третичных аминов и других основных веществ, не взаимодействующих с этим растворителем.

При раздельном титровании двух или более оснований различной силы часто приходится устранять влияние ледяной уксусной кислоты. Поэтому проводят титрование в растворителях, не оказывающих влияния на силу основания, например в ацетонитриле, или же применяют в качестве титранта хлорную кислоту, растворенную в 1,4-диоксане. При титровании в ацетонитриле в щелочной области потенциалы смещаются на несколько сотен милливольт ниже по сравнению с титрованием в ледяной уксусной кислоте. В кислой области потенциалы в растворе ацетонитрила становятся лишь немного ниже, чем в ледяной уксусной кислоте. На рис. IV.2 сопоставлены кривые титрования амина в ацетонитриле и в ледяной уксусной кислоте.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕРВАЛОВ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРОВ

Брукенштейн и Кольтгоф [6] объяснили поведение кислот и оснований в ледяной уксусной кислоте. Они составили шкалу значений pH для работы с этим растворителем, а используя потенциометрию и другие методы, измерили константы диссоциации нескольких кислот, оснований и солей в ледяной уксусной кислоте. Теперь можно говорить об интервале перехода индикаторов, выраженном через pH в этом растворителе. Однако проще определить эти интервалы в единицах э. д. с. в милливольты, используя стеклянный и каломельный электроды или любую другую подходящую пару рабочих электродов — электрод сравнения. Такой подход вполне оправдан, так как в случае правильно работающих электродов разность потенциалов в милливольты пропорциональна значениям pH. Этот способ выражения интервалов перехода имеет

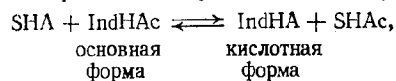
то преимущество, что интервалы перехода индикаторов измеряются непосредственно в величинах, которые дает прибор, без необходимости их перевода в единицы pH.

Конечно, для определения интервалов перехода индикаторов нужно, чтобы изменение потенциала индикаторного электрода было пропорционально кислотности, а потенциалы рабочего электрода и электрода сравнения хорошо воспроизводились изо дня в день и мало отличались при замене одного электрода другим. Как при калибровке pH-метра для работы с водными растворами необходимы буферные растворы, так и для калибровки измерений потенциала в неводных растворителях нужно иметь сравнительный буферный раствор для внесения поправки на потенциал асимметрии и другие факторы. Это именно сделал Хигучи с сотр. [7], используя раствор салицилата натрия в ледяной уксусной кислоте в качестве буферного сравнительного раствора, а также Стрели [8], который сопоставлял потенциалы полуволны нейтрализации оснований в нитрометане и ацетонитриле с потенциалом полуволны нейтрализации 1,3-дифенилгуанидина.

При помощи калибровки можно воспроизвести кривые кислотно-основного титрования так, чтобы потенциалы точки эквивалентности и интервалы перехода индикаторов имели смысл. Однако и без калибровки электродов получают довольно хорошо воспроизводимые кривые титрования в ледяной уксусной кислоте и некоторых других растворителях и определяют приблизительные интервалы перехода, которыми можно пользоваться.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕРВАЛОВ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРОВ

Хигучи, Фельдман и Рем [7] изучили поведение ряда индикаторов в ледяной уксусной кислоте. Они предположили, что свойства кислотно-основных индикаторов в этом растворителе описываются наилучшим образом следующей общей реакцией:



где S — растворитель или какое-нибудь протофильное основание HA — сильная кислота, а HAc — уксусная кислота. Спектрофотометрически определили константу равновесия

$$K = \frac{[\text{IndHA}][\text{SHAc}]}{[\text{SHA}][\text{IndHAc}]}$$

для ряда индикаторов в уксусной кислоте при использовании различных буферных систем. В результате этих измерений был установлен следующий ряд индикаторов по мере уменьшения их основ-

ности: этиловый красный > пинацианол > 4-диметиламино-4'-нитрозостильбен > 2-нитро-9-(4'-диметиламинобензаль)флуорен > 4-диметиламино-4'-сульфамилазобензальроданин > хинальдиновый красный > м-нитро-N,N-диметиланилин > бриллиантовый крезиловый синий > 1-нафтолбензеин > нильский синий А > судан III > судан IV. Хинальдиновый красный и следующие за ним индикаторы пригодны для титрования оснований в ледяной уксусной кислоте. Хинальдиновый красный используют для титрования более сильного основания в присутствии очень слабого основания, например мочевины. Нильский синий А и судан III можно использовать для титрования очень слабых оснований.

Коллинг и Смит [9], а также Коллинг и Стивенс [10] изучали интервалы перехода некоторых индикаторов в уксусной кислоте. Они дали средние значения каждого интервала перехода в виде разности э.д.с. (E) пары стеклянный + каломельный электроды в растворе индикатора и э.д.с. той же пары электродов в 0,1 М растворе сравнения, состоящего из салицилата натрия в ледяной уксусной кислоте (E_R). Эти данные обобщены в табл. IV.4.

Таблица IV.4
СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ Э.Д.С. ДЛЯ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРОВ
В ЛЕДЯНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Индикатор	Изменение окраски	E—E _R , мВ	БФК*, ошибка титрования, %
Бриллиантовый зеленый	Сине-зеленая/зеленая	174	0,18
	Зеленая/желто-зеленая	205	0,37
Малахитовый зеленый	Желто-зеленая/желтая	233	1,6
	Сине-зеленая/зеленая	235	0,18
	Зеленая/желто-зеленая	256	0,52
	Желто-зеленая/желтая	288	1,8
Парарозанилин	Красная/оранжевая	229	1,4
	Фиолетовая/оранжевая	268	2,9
Виктория синий	Синяя/сине-зеленая	202	0,52
Сафранин О	Розовая/фиолетовая	250	0,11
Нейтральный красный	Красная/сине-фиолетовая	247	0,11
Фосфин	Светло-желтая/бесцветная	306	2,7
Акридиновый оранжевый	Светло-желтая/бесцветная	282	2,1
Акридиновый желтый	Желтая/светло-желтая	298	2,7
Геофлавин Т	Желтая/бесцветная	254	0,25

* БФК — бифталат калия.

Несмотря на результаты этих интересных исследований, при титровании слабых оснований в ледяной уксусной кислоте и в некоторых других растворителях по-прежнему широко применяют кристаллический фиолетовый и химически подобный ему метиловый фиолетовый.

Кристаллический фиолетовый переходит из фиолетового в щелочном растворе в синий, сине-зеленый, зеленый, желто-зеленый и желтый по мере увеличения кислотности раствора. Этому изменению в окраске соответствует необычно широкая область изменения потенциалов от 200 до 300 мВ в ледяной уксусной кислоте.

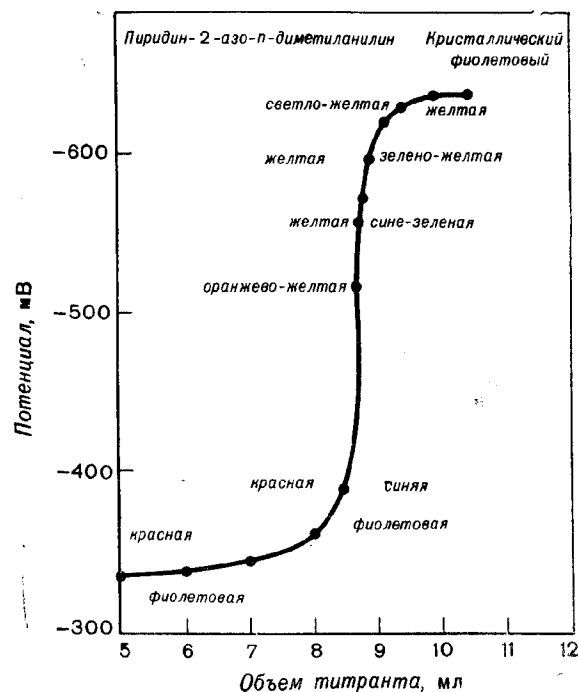


Рис. IV.3. Кривая потенциометрического титрования бифталата калия в ледяной уксусной кислоте с указанием изменения окраски индикаторов.

Симен и Аллен [11] указали, что необходимо проводить предварительное потенциометрическое титрование каждого типа определяемых соединений в присутствии индикатора с тем, чтобы выбрать окраску, ближе всего соответствующую истинной точке эквивалентности.

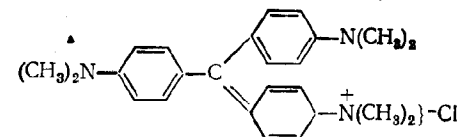
Казо и Сефола [12] предложили пиридин-2-азо-*n*-диметиланилин в качестве индикатора для титрования оснований в ледяной уксусной кислоте раствором хлорной кислоты. Изменение окраски этого индикатора сопоставлено с окраской кристаллического фиолетового на кривой титрования (рис. IV.3). При титровании раз-

личных оснований в ледяной уксусной кислоте в присутствии предложенного индикатора получено прекрасное совпадение количественных результатов.

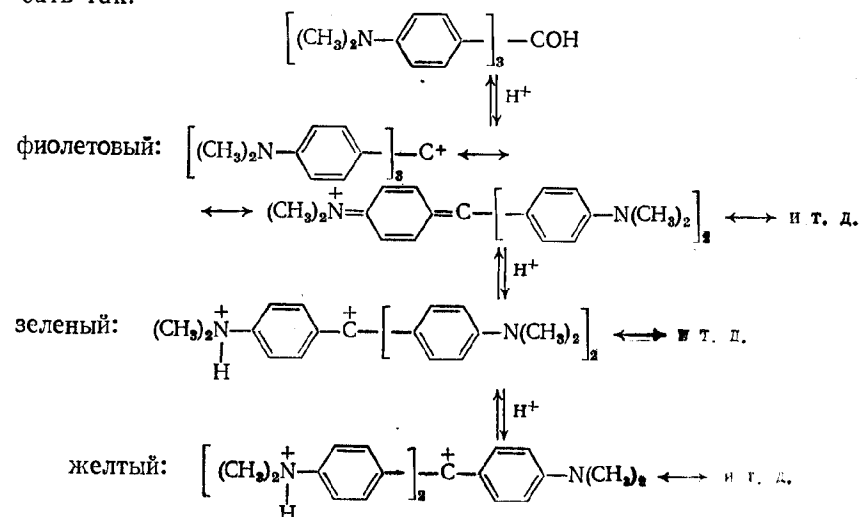
ОПИСАНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНДИКАТОРОВ

В этом разделе приводится химическая структура и вкратце описаны области применения наиболее широко используемых индикаторов для титрования оснований в неводных растворителях.

Кристаллический фиолетовый [C.I. 42555]

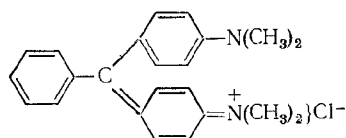


Кристаллический фиолетовый и близкий ему метиловый фиолетовый наиболее широко используются как визуальные индикаторы для титрования слабых кислот. При титровании в ледяной уксусной кислоте и в ряде других растворителей наблюдается четкое и быстро заметное изменение окраски. С повышением кислотности кристаллический фиолетовый меняется от фиолетового (его основная форма) до зеленого и, наконец, до желтого. Часто вблизи конечной точки наблюдается появление синего, сине-зеленого и желто-зеленого оттенка, что объясняется одновременным присутствием различных форм индикатора. Ионизацию кристаллического фиолетового в среде с повышающейся кислотностью можно описать так:



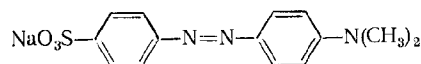
Многие основания можно с успехом определять титриметрически, если принять за конечную точку первое полное исчезновение фиолетового цвета. Однако для правильного выбора окраски в конечной точке целесообразно сперва потенциометрически оттитровать каждую форму соединения.

Малахитовый зеленый [C.I. 42000]



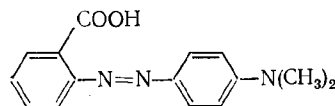
По структуре и применению в аналитических целях этот индикатор подобен кристаллическому фиолетовому, но при визуальном титровании изменение окраски малахитового зеленого менее четко. Однако Татиль с сотр. [13] нашел, что он более пригоден для фотометрического титрования, так как при повышении кислотности положение максимума поглощения остается постоянным, тогда как максимум поглощения кристаллического фиолетового смещается в зависимости от кислотности. Малахитовый зеленый используют как индикатор при титровании в ледяной уксусной, муравьиной и пропионовой кислотах. В присутствии малахитового зеленого титровали такие Льюисовы кислоты, как хлорид олова, раствором пиридина в тионилхлориде [13—16].

Метилловый оранжевый [C.I. 13025]



Этот индикатор используют сам по себе или в смеси с ксиленцианоловым для титрования в 1,4-диоксане и других растворителях. В диоксане его поведение и применение аналогично метиловому красному.

Метилловый красный [C.I. 13020]



Метилловый красный используют для титрования алифатических аминов, гетероциклов, содержащих азот, и различных фармацевтических препаратов в 1,4-диоксане, смешанных растворителях гликоль + углеводород и в хлороформе. В большинстве случаев

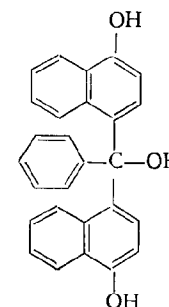
титруют раствором хлорной кислоты в 1,4-диоксане. В этих условиях метиловый красный не очень удачный индикатор для ароматических аминов, родственных анилину [17—21].

Метиловый фиолетовый [C.I. 42535]

Этот индикатор представляет собой смесь высокометилованных парарозанилинов; подобен кристаллическому фиолетовому.

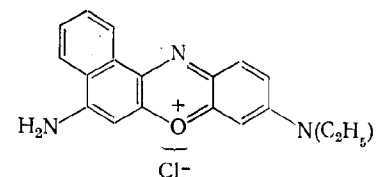
В аналитических целях применяется в основном там же, где и кристаллический фиолетовый.

1-Нафтолбензеин

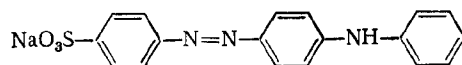


В 1935 г. Надо и Браншен предложили 1-нафтолбензеин в качестве индикатора для титрования аминокислот в ледяной уксусной кислоте. Хотя этот индикатор вполне удовлетворителен для титрования слабых оснований в этих условиях, большинство авторов предпочитает работать с кристаллическим фиолетовым [22—25].

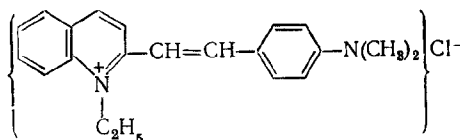
Нильский синий А [C.I. 51180]



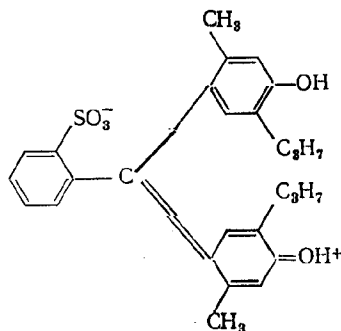
Нильский синий А рекомендуется для титрования очень слабых оснований в ледяной уксусной кислоте и других растворителях с использованием в качестве титранта раствора хлорной кислоты в уксусной кислоте [25а, 28].

Оранжевый IV (тропеолин 00) (С.І. 13000)

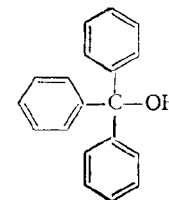
Этот индикатор используют для титрования слабых и очень слабых оснований в уксусной кислоте и в смешанных растворителях, содержащих уксусный или пропионовый ангидрид. Его применяют главным образом в анализе лекарственных препаратов [26, 27].

Хинальдиновый красный

Этот индикатор рекомендуется для титрования не очень слабых оснований в ледяной уксусной кислоте. Его применяют специально для титрования более сильных оснований в присутствии очень слабых оснований, таких, как мочевины [28, 29].

Тимоловый синий (тимолсульфопталин)

Этот индикатор меняет окраску с красной на желтую в кислой области значений pH, что удобно для титрования оснований сильными кислотами. Его использовали также при титровании средней силы оснований в спиртах и смешанных растворителях: этиленгликоль + изопропиловый спирт или пропиленгликоль + хлороформ [30, 31].

Трифенилкарбинол

Растворы трифенилкарбинола обычно бесцветны, но в смешанных растворителях (уксусный ангидрид + уксусная кислота, уксусный ангидрид + нитрометан или чистый уксусный ангидрид) одна капля разбавленной хлорной кислоты вызывает появление желтой окраски индикатора. Окраска, несомненно, обуславливается присутствием иона карбония $(C_6H_5)_3C^+$.

Трифенилкарбинол применяют как индикатор для титрования очень слабых оснований в уксусном ангидриде и в указанных выше смешанных растворителях. В отсутствие уксусного ангидрида трифенилкарбинол не проявляет индикаторных свойств [32].

**ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТ
В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ****УСЛОВИЯ ТИТРОВАНИЯ СЛАБЫХ КИСЛОТ**

Мос, Элиот и Хол [33] показали, что фенолы (являющиеся слабыми кислотами) и другие слабые кислоты можно определять потенциометрически в безводном этилендиаминах. До сих пор не удалось получить четкую конечную точку при титровании этих кислот. Другие авторы титровали различные кислоты в этилендиаминах и бутиламинах. Затем было обнаружено, что слабые кислоты можно успешно титровать в слабоосновных растворителях, которые не влияют на силу большинства кислот. Широкое применение нашли диметилформамид [34], ацетон [35] и другие кетоны [36], ацетонитрил и т. д. Хотя пиридин является слабым основанием, его предпочитают применять из-за его химической инертности. Прекрасным растворителем для титрования карбоновых кислот и фенолов является трет-бутиловый спирт [37]; его применяют специально для раздельного титрования смесей из двух или более кислот.

Метилат натрия или калия в смешанном растворителе бензол + метиловый спирт широко используют в качестве титранта для кислот в неводных растворителях. Однако во многих растворителях стеклянный электрод не функционирует нормально как рабочий электрод, если титрант содержит щелочной металл. Поэтому в

ряде более ранних статей по титрованию кислот в неводных растворителях давалась лишь качественная оценка индикаторов. Четвертичные аммониевые основания (особенно гидроокись тетрабутиламмония) в смеси бензол+метилловый спирт [38], в изопропиловом спирте [39] или в смеси бензол+изопропиловый спирт являются превосходными титрантами для кислот и дают хорошие потенциометрические кривые при использовании пары стеклянного и каломельного электродов. Считается, что во многих органических растворителях соли щелочных металлов дают значительную «щелочную ошибку» при работе со стеклянным электродом, тогда как ион тетрабутиламмония слишком велик, чтобы он мог оказать какое-либо влияние.

ИНТЕРВАЛЫ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРОВ В *трет*-БУТИЛОВОМ СПИРТЕ

Титрование кислот в некоторых органических растворителях гидроокисью тетрабутиламмония проводят потенциометрически с использованием стеклянного рабочего электрода и каломельного

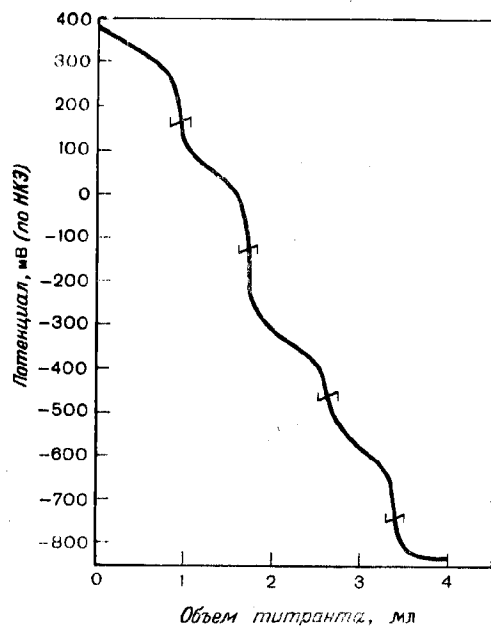


Рис. IV.4. Кривая титрования буферного раствора серной и малоновой кислот в *трет*-бутиловом спирте 0,1 М гидроокисью тетрабутиламмония.

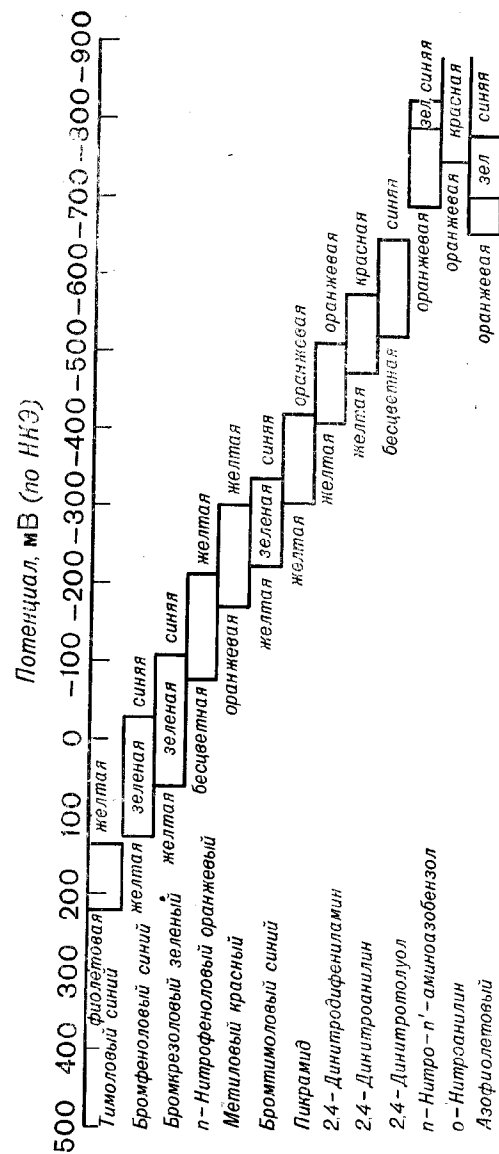


Рис. IV.5. Интервалы перехода окраски индикаторов в *трет*-бутиловом спирте.

электрода сравнения, в котором вместо водного электролита находится насыщенный раствор хлорида калия в метиловом спирте [38]. Кривые титрования получаются лучше, чем с обычным каломельным электродом, но еще не удается воспроизвести потенциалы многих кривых титрования. Однако при подходящем солевом мостике [40] кривые титрования в *трет*-бутиловом спирте очень хорошо воспроизводятся.

Кислоту или смесь кислот уже можно теперь титровать потенциометрически, а затем выбрать подходящий индикатор для проведения рутинных анализов [41].

Для потенциометрического определения интервала перехода индикатора в *трет*-бутиловом спирте необходимо применять буферные растворы, с тем чтобы кислотность раствора изменялась постепенно. При титровании гидроокисью тетрабутиламмония используют в качестве буферного раствора смесь серной и малоновой кислот, соответствующую почти всей области потенциалов в *трет*-бутиловом спирте. Кривая титрования в этих условиях показана на рис. IV.4. За исключением области от -100 до -200 мВ, потенциалы изменяются меньше чем на 5 мВ при добавлении каждой порции основания.

На рис. IV.5 показаны интервалы перехода индикаторов и предельные окраски. Под действием сульфоталеина наблюдается четкая зеленая окраска в промежуточной точке при переходе из желтой кислотной формы индикатора в синюю основную форму. Бромфеноловый синий дает довольно четкую зеленую окраску, и его можно использовать для определения конечной точки титрования. Метиловый красный меняет окраску с фиолетовой на оранжевую в более кислых растворах, чем серная кислота. Это наблюдается при титровании хлорной кислотой. Нельзя с уверенностью установить, где находится щелочная граница интервала перехода *о*-нитроанилина, так как э.д.с. совсем слабо изменяется при увеличении количества избыточного основания. Хорошими индикаторами для титрования очень слабых кислот являются *о*-нитроанилин и *п*-нитро-*п'*-аминоазобензол. Последний резко изменяет окраску с оранжевой на зеленую, хотя индикаторная ошибка его довольно большая.

ИНТЕРВАЛЫ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРОВ В ПИРИДИНЕ

До недавнего времени при титровании кислот в пиридине раствором гидроокиси тетрабутиламмония не получали хорошей воспроизводимости потенциалов и нельзя было определить интервалы перехода индикатора (измеренные в единицах э.д.с.) в системе, состоящей из стеклянного и каломельного электродов. Только с помощью модифицированного каломельного электрода сравнения [40] удалось получить превосходную воспроизводимость потен-

циалов в пиридине. Используя такую электродную систему, Фритц и Гейнер [42] измеряли интервалы перехода нескольких индикаторов в пиридине визуальным и спектрофотометрическим методами. Буферный раствор создавали путем титрования различных кислых смесей гидроокисью тетрабутиламмония (рис. IV.6). Интервалы перехода индикаторов устанавливали визуально, титруя буферные кислоты потенциометрически гидроокисью тетрабутиламмония.

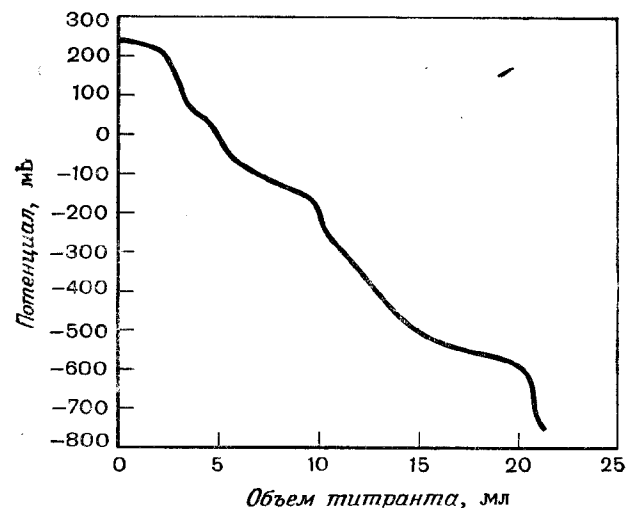


Рис. IV.6. Кривая титрования хлорной, салициловой, *м*-хлорбензойной, бензойной кислот, *о*-хлорфенола, фенола и 2,4,6-триметилфенола в пиридине 0,1 М гидроокисью тетрабутиламмония.

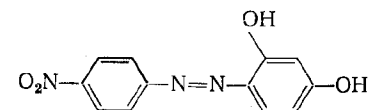
При спектрофотометрических измерениях получали спектры каждого индикатора, находящегося полностью в форме кислоты и в форме основания. Затем в области, близкой к длине волны максимума, титровали буферные кислоты гидроокисью тетрабутиламмония и отмечали количества миллилитров титранта в моменты, когда наблюдается первое заметное увеличение поглощения и когда это увеличение прекращается. Затем точно такой же раствор титровали потенциометрически и отмечали э.д.с. в милливольты в тот момент, когда расход титранта соответствовал кислой и основной границам ранее наблюдавшегося интервала перехода индикатора. Ряд повторных титрований показал, что для каждого буфера потенциалы, соответствующие различному числу миллилитров гидроокиси тетрабутиламмония, можно воспроизвести с точностью до нескольких милливольт.

Интервалы перехода нескольких индикаторов в пиридине показаны графически на рис. IV.7.

ОПИСАНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНДИКАТОРОВ

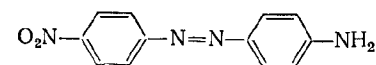
Здесь рассматриваются индикаторы, используемые для титрования кислот в различных растворителях, исключая низшие спирты и смеси воды с органическими растворителями. Приводятся структурная формула, краткое описание области применения (за исключением растворов в *трет*-бутиловом спирте и пиридине) и выборочно даны ссылки на литературу.

Азо-фиолетовый



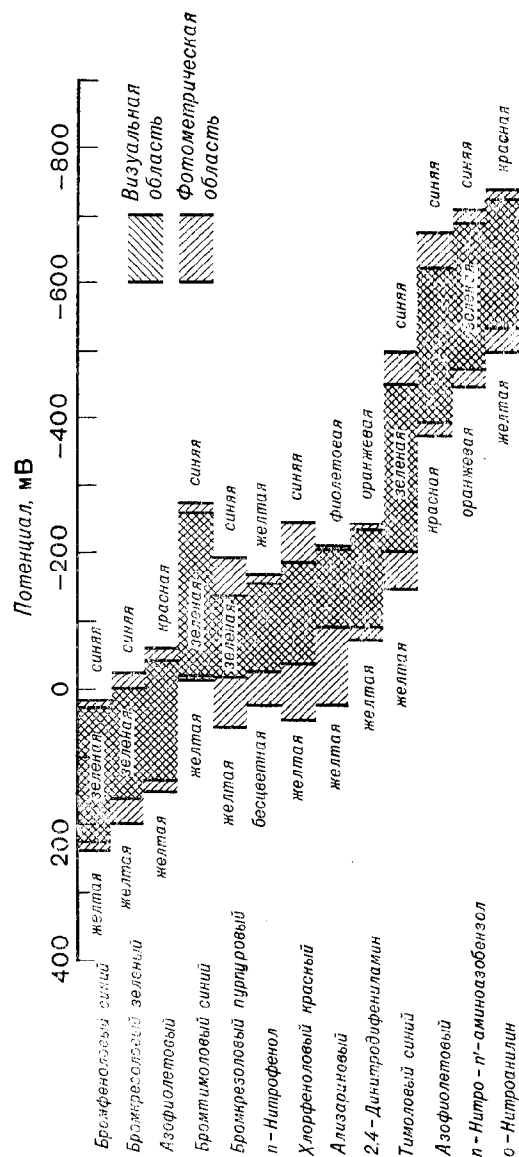
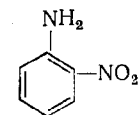
Этот индикатор дает четкую конечную точку (из красной окраски в синюю) при титровании кислот в основных растворителях, таких, как бутиламин и этилендиамин, а также в диметилформамиде, ацетонитриле, пиридине, кетонах и спиртах. В неполярных растворителях (бензол, диэтиловый эфир) не применяется. Точка перехода азо-фиолетового в щелочной области выше, чем у тимолового синего, и поэтому он имеет преимущество при титровании слабых кислот. Азо-фиолетовый применяли в качестве индикатора для титрования большинства органических кислот [34, 41—44].

***p*-Нитро-*p*'-аминоазобензол (С.І. 11005)**

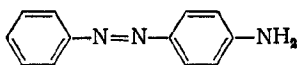


Интервал перехода этого индикатора такой же, как у о-нитроанилина, но изменение окраски более четкое. Атом водорода аминогруппы обладает слабыми кислотными свойствами. Этот индикатор рекомендовали для титрования слабокислых фенолов в этилендиамине, но он показал себя хорошим индикатором при работе с растворами в *трет*-бутиловом спирте и других растворителях [41, 42, 45].

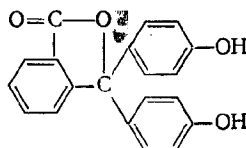
***O*-Нитроанилин**



Это очень слабая кислота; используется для титрования фенолов и других кислот, слишком слабых, чтобы их можно было определять в присутствии тимолового синего или азо-фиолетового. При титровании гидроокисью щелочного металла или гидроокисью тетрабутиламмония окраска переходит из желтой в оранжево-красную. *o*-Нитроанилин используют для титрования в этилендиамина, диметилформамиде, *трет*-бутиловом спирте или пиридине, но он не пригоден для растворов в бутилаmine, бензоле и большинстве спиртов [41—43, 46, 47].

***n*-Фениламиноазобензол**

Этот индикатор даже еще более слабая кислота, чем *n*-нитро-*n'*-аминоазобензол, поскольку у него нет нитрогруппы, способной оттягивать на себя электроны. *n*-Фениламиноазобензол используют для титрования спиртов и фенолов раствором алюмогидрида лития в тетрагидрофуране [48].

Фенолфталеин

Фенолфталеин применяют как индикатор при титровании карбоновых кислот и других кислых соединений, растворенных в бензоле, толуоле, пиридине, кетонах и других растворителях, растворами гидроокисей или алкоголятов натрия или калия. Изменение окраски фенолфталеина такое же, как и в водных растворах. Однако в некоторых неводных растворителях окраска часто изменяется намного медленнее, чем в других растворителях [49—51].

Тимоловый синий

Тимоловый синий (структурная формула стр. 260) резко меняет окраску в конечной точке (с желтой на синюю) при титровании кислот в бензоле, бутилаmine, диметилформамиде, пиридине, *трет*-бутиловом спирте и других растворителях. Это один из лучших индикаторов для определения карбоновых и других умеренно сла-

бых кислот раствором алкоголята щелочного металла или гидроокисью четвертичного аммония. Слабые кислоты лучше титруются в присутствии менее кислого индикатора, например азо-фиолетового [34, 38, 41, 42, 52—55].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stock J. T., Purdy W. C., *Chemist-Analyst*, **48**, 22, 50 (1959); **50**, 88 (1961).
2. Ashworth M. R. F., *Titrimetric Organic Analysis*, Interscience, Wiley, New York, 1964.
3. Fritz J. S., Hammond G. S., *Quantitative Organic Analysis*, Wiley, New York, 1957.
4. Kolthoff I. M., Rosenblum C., *Acid Base Indicators*, Macmillan, New York, 1937, p. 98.
5. Cray F. M., Westrip G. M., *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 326 (1925).
6. Bruckenstein S., Kolthoff I. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 10, 2974 (1956); **79**, 5915 (1957); Kolthoff I. M., Bruckenstein S., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1 (1956); **79**, 1 (1957).
7. Higuchi T., Feldman J. A., Rehm C. R., *Anal. Chem.*, **28**, 1120 (1956).
8. Streuli C. A., *Anal. Chem.*, **31**, 1652 (1959); **32**, 985 (1960).
9. Kolling O. W., Smith M. L., *Anal. Chem.*, **31**, 1876 (1959).
10. Kolling O. W., Stevens T. L., *Anal. Chem.*, **33**, 1384 (1961).
11. Seaman W., Allen E., *Anal. Chem.*, **23**, 592 (1951).
12. Caso M. M., Cefola M., *Anal. Chim. Acta*, **29**, 127 (1963).
13. Tuthill S. M., Kolling O. W., Roberts K. H., *Anal. Chem.*, **32**, 1678 (1960).
14. Garber E. B., Pease L. E. D., Luder W. F., *Anal. Chem.*, **25**, 581 (1953).
15. Tomicek O., Vidner P., *Chem. Listy*, **47**, 521 (1953).
16. Hennart C., Merlin E., *Chim. Anal.*, **39**, 385 (1957).
17. Palit S. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 246 (1946).
18. Fritz J. S., *Anal. Chem.*, **22**, 578 (1950).
19. Kerny P., Bigeard J. P., Bigeard F., *Ann. pharm. franç.*, **18**, 901 (1960).
20. Wollish E. G., Colarusso R. J., Pifer C. W., Schmall M., *Anal. Chem.*, **26**, 1753 (1954).
21. Pernarowski M., Blackburn D. W., *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, **47**, 585 (1958).
22. Haslam J., Hearn P. F., *Analyst*, **69**, 141 (1944).
23. Tomicek O., *Coll. Czech. Chem. Comms.*, **13**, 116 (1948).
24. Suter R., Delley R., Meyer R., *Z. anal. Chem.*, **147**, 173 (1955).
25. Nadeau G. E., Branchen L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1363 (1935).
- 25a. Conners K. A., Higuchi T., *Anal. Chem.*, **32**, 93 (1960).
26. Gautier J. A., Pellerin F., *Ann. Pharm. Franç.*, **10**, 401 (1952).
27. Salversen B., *Medd. Norsk Farm. Selskap*, **19**, 199 (1957).
28. Higuchi T., Rehm C., Barnstein C. H., *Anal. Chem.*, **28**, 1506 (1956).
29. Alicino J. F., *Microchem. J.*, **4**, 551 (1960).
30. Das M. N., Palit S. R., *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 34 (1954).
31. Das M. N., *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 29 (1954).
32. Fritz J. S., Fulda M. O., *Anal. Chem.*, **25**, 1837 (1953).
33. Moss M. L., Elliott J. H., Hall R. T., *Anal. Chem.*, **20**, 784 (1948).
34. Fritz J. S., *Anal. Chem.*, **24**, 306 (1952); Fritz J. S., Keen R. T., *Anal. Chem.*, **24**, 308 (1952).
35. Fritz J. S., Yamamura S. S., *Anal. Chem.*, **29**, 1079 (1957).
36. Bruss D. B., Wyld G. E. A., *Anal. Chem.*, **29**, 232 (1957).
37. Fritz J. S., Marple L. W., *Anal. Chem.*, **34**, 921 (1962).
38. Cundiff R. H., Markunas P. C., *Anal. Chem.*, **28**, 792 (1956).

нако Мор [3] предпочитал в качестве индикатора гексацианоферрат(III) калия. На другие индикаторы не обращалось внимания, и только когда Воточек [4] ввел в качестве индикатора нитропруссид натрия, меркуриметрическое определение стало широко использоваться в аналитической практике.

ПРИМЕНЕНИЕ НИТРОПРУССИДА В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА

Диссоциирующие в растворе соединения ртути(II), за исключением галогенида ртути(II), образуют с нитропруссидом белый осадок.

Индикатор. Готовят 10%-ный нитропруссид натрия.

Раствор надо хранить в темной склянке и заменить, как только он станет зеленым. На каждые 10 мл титруемого раствора берут 0,1 мл раствора индикатора.

Стандартный раствор нитрата ртути(II). Готовят 0,05 М нитрат ртути(II); растворяют 8,5 г х. ч. соли с добавкой 5 мл 6 М азотной кислоты; доливают до 500 мл дистиллированной водой. Титр раствора определяют следующим образом [5].

Готовят 200 мл 0,1 М раствора высушенного в печи хлорида натрия квалификации х. ч. К 10 мл этого раствора добавляют 40 мл воды и 3 капли раствора индикатора. Титруют раствором нитрата ртути до исчезающего белого помутнения.

Методика определения хлоридов

Кольтгоф и Стенгер [1] предлагают следующую методику. К известному объему раствора хлорида, подкисленного азотной кислотой, добавляют раствор индикатора из расчета 0,1 мл на 10 мл исследуемого раствора. В случае сильного помутнения надо отфильтровать. Наблюдают за изменением раствора на фоне черной подставки при энергичном перемешивании и медленном титровании 0,05 М нитратом ртути(II) до появления слабого устойчивого помутнения.

Кольтгоф и Бек [6] утверждают, что этот метод дает хорошие результаты, если внести соответствующие поправки. Однако поправка на индикатор непостоянна и зависит от количества хлорида ртути(II), от конечного объема раствора, кислотности, температуры, скорости титрования и способа наблюдения. Поправки существенно уменьшаются при медленном титровании и наблюдении под углом на фоне наклонной черной поверхности с подсветкой сзади.

Кольтгоф и Сендел [7] предлагают метод определения поправки на холостой опыт. Берут раствор хлорида ртути(II) той же концентрации и в том же объеме, который имеет исследуемый об-

разец в конечной точке, добавляют то же количество индикатора. Затем титруют внимательно раствором нитрата ртути(II), пока не появится помутнение. Количество титранта, которое пошло на холостой опыт, вычитают из объема титранта, израсходованного на определение.

Этим методом можно определить хлориды в сильно разбавленных растворах. При содержании хлоридов 10 мг/л ошибка составляет 2%. Присутствие минеральной кислоты совсем не влияет или оказывает незначительное влияние на результаты. Сульфиты мешают определению [8]; их удаляют, окисляя перманганатом с последующим восстановлением двуокиси марганца щавелевой кислотой.

Бромиды, роданиды, цианиды и иодиды мешают тем, что образуют комплексы или осадки со ртутью(II). Мешающее действие цианидов устраняют, добавляя формальдегид, в результате чего образуется циангидрин [9]. Соли никеля, меди и кобальта мешают тем, что выпадают в осадок с индикатором нитропруссидом. Присутствие малых количеств солей железа(III), цинка, висмута, марганца, алюминия, кальция, стронция, бария, магния и щелочных металлов не мешает определению. Метод применим для определения хлоридов в промышленной и питьевой воде, различных солевых растворах и физиологических жидкостях.

Этот метод используется для определения аниона в самых различных материалах [10]. Воточек [11] применял этот метод для определения хлора в органических соединениях после сжигания в колбе с кислородом. Глузман и Цинь [12] определяли хлориды в каменноугольной смоле после экстракции водой, тогда как Чернуха и Чуркина [13] использовали этот метод для анализа галванических растворов на содержание хлоридов. Медь, никель и кобальт удаляли путем пропускания раствора через катионообменную смолу, а затем проводили титрование в среде приблизительно 0,7 М азотной кислоты.

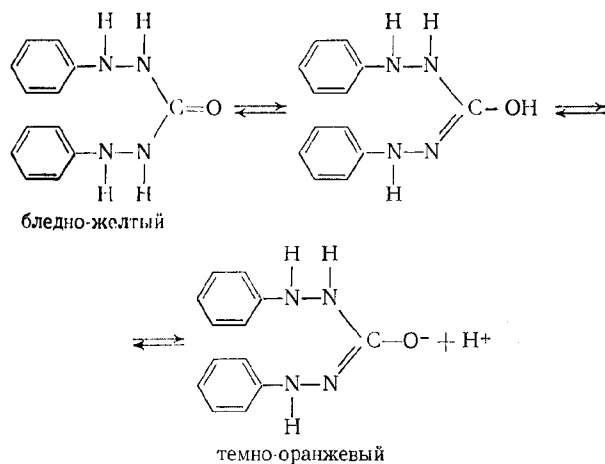
ПРИМЕНЕНИЕ ДИФЕНИЛКАРБАЗОНА И ДИФЕНИЛКАРБАЗИДА В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА

Дифенилкарбазон взаимодействует с ионами ртути(II) с образованием соединений характерного фиолетового цвета. Впервые его применили в качестве индикатора Дубски и Тртилек [14] при меркуриметрическом титровании хлоридов. Дифенилкарбазон проявляет слабые кислые свойства и относится к кислотно-основным индикаторам. Вследствие этого кислотность титруемого раствора имеет существенное значение. По мнению Робертса [15], хорошие результаты получаются только в том случае, если поддерживать рН раствора в пределах 1,5—2,0. При рН ниже 1,5 индикатор мало чувствителен, а выше 7,0 большой избыток хлорида не устраня-

ет фиолетовую окраску комплексных соединений ртути. Большинство аналитиков предпочитают работать с раствором, соответствующим по кислотности 0,02—0,04 М азотной кислоте.

Дифенилкарбазид как кислотно-основной индикатор изменяется от светло-желтого в кислом растворе до насыщенного оранжевого в щелочном растворе в пределах pH 6,6—7,4.

Робертс [15] предположил, что при этом имеют место следующие равновесия:



В щелочной, нейтральной или слабокислой среде разбавленный раствор хлорида ртути(II) дает с этим индикатором темную сине-фиолетовую окраску. По-видимому, здесь участвует только основная форма дифенилкарбазида.

С повышением кислотности раствора равновесие смещается влево, так что при достижении некоторой кислотности чувствительность титрования становится слишком низкой.

Индикатор. Готовят свежий 2%-ный [1] или 0,1%-ный [5] раствор дифенилкарбазида в 95%-ном этиловом спирте. Дубски и Трилек брали по 5 капель 2%-ного этанольного раствора на каждые 10 мл исследуемого раствора, а Ангар [16] предпочитал 1 мл 0,1%-ного метанольного раствора на 25 мл исследуемого раствора. Последний автор утверждает, что более устойчивые растворы получаются в изопропиловом спирте. Хранят индикатор в темном, лучше прохладном месте. Для микротитрования Шалес О. и Шалес С. [17] брали 0,06 мл 0,1%-ного раствора, а Робертс [15] использовал насыщенный раствор дифенилкарбазида в 95%-ном этиловом спирте, который постепенно за несколько дней становился красным. Интересно, что никакой разницы не наблюда-

лось при работе с этим раствором и со свежим раствором дифенилкарбазида.

Стандартный раствор нитрата ртути(II). Готовят 0,05 М раствор из нитрата ртути(II) или чистой окиси ртути(II), которую растворяют в возможно меньшем количестве азотной кислоты. В последнем случае суспендируют определенное количество окиси ртути(II) в небольшом объеме воды и добавляют требуемое количество азотной кислоты. Затем при хорошем перемешивании приливают по каплям концентрированную азотную кислоту до полного растворения и доливают водой до метки. Титр определяют по чистому хлориду натрия.

Метод Робертса [15]

Конечный объем исследуемого раствора должен быть 80—100 мл. Если раствор хлорида кислый, то его предварительно нейтрализуют гидроокисью натрия, пока раствор, содержащий 5 капель индикатора, не станет оранжевым. Добавляют 4 мл 0,2 М азотной кислоты и титруют нитратом ртути(II) до появления сначала розово-фиолетовой окраски, а затем до темной сине-фиолетовой. Из результата вычитают поправку на холостой опыт, проведенный с теми же количествами кислоты, воды и индикатора. Точность метода не хуже 0,3%. Изучая влияние pH среды, Ангар [16] обнаружил, что при pH 2,7—8,4 получаются вполне удовлетворительные результаты. Он же изучил мешающее действие ряда обычных ионов (табл. V.1).

Таблица V.1

КОЛИЧЕСТВО МЕШАЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ
В ИНДИКАТОРЕ

Ион	Мешающие примеси, ч. на млн.	Ион	Мешающие примеси, ч. на млн.
Натрий	Не мешает	Свинец	20 000
Калий	» »	Медь	1 000
Кальций	» »	Бромид	< 1
Магний	» »	Иодид	< 1
Алюминий	» »	Фторид	Не мешает
Железо(II)	» »	Сульфат	» »
Железо(III)	10 000	Нитрат	» »
Хром(III)	5 000	Сульфит	< 1
Никель	< 1	Свободная SO ₃	< 1
Кобальт	2 500	Ортофосфат	100
Марганец	Не мешает	Ацетат	Не мешает
Цинк	» »	Хромат	< 1
		Свободные кислоты	pH ~ 2,8

СМЕСИ ИНДИКАТОРОВ. ИНДИКАТОРЫ ДРУГИХ ВИДОВ

Дифенилкарбазон + бромфеноловый синий

При титровании 0,0125 М нитратом ртути(II) Робертс [15] рекомендовал использовать индикатор, состоящий из дифенилкарбазона с добавлением к нему красителя бромфенолового синего. Желтая окраска, которую дает этот краситель, не мешает определению конечной точки. Кларк [18] нашел, что в присутствии одного только дифенилкарбазона метод становится хуже из-за нечеткого, размытого перехода окраски в конечной точке и значительных колебаний в точности при изменениях pH и концентрации индикатора. При высоких значениях pH и высокой концентрации индикатора дает низкие результаты. Если же добавить бромфеноловый синий, то конечные точки воспроизводятся с точностью до 0,1 мл 0,0125 М нитрата ртути(II). Максимальная точность получается при значениях pH 3,0—3,5. Окраска бромфенолового синего изменяется в той же области pH (3,0—3,6), причем первое заметное изменение щелочного синего цвета на кислый желтый наблюдается при pH 3,6. Таким образом, бромфеноловый синий выполняет двойную роль: служит индикатором при доведении pH исследуемого раствора до нужного значения и улучшает определение конечной точки. При оптимальном значении pH 3,3 можно работать в сравнительно широком диапазоне концентраций индикатора.

Другие исследователи [19, 20] тоже предпочитали использовать этот смешанный индикатор вместо каждого компонента в отдельности; один из авторов [20] нашел, что в случае сильно разбавленных растворов нитрата ртути(II) (0,005 М) можно определять до 0,05 мг Cl⁻/л. Однако Ангар [16] сообщает, что при использовании смешанного индикатора дифенилкарбазон + бромфеноловый синий конечная точка маскируется интенсивной желтой окраской бромфенолового синего.

Индикатор. Смешанный индикатор получают, растворяя 0,5 г кристаллического дифенилкарбазона и 50 мг кристаллического бромфенолового синего в 100 мл 95%-ного чистого этилового спирта. Хранят раствор в темной склянке.

Раствор нитрата ртути(II). Кларк [21] обнаружил, что при обычном способе приготовления раствора нитрата ртути(II) путем растворения Hg(NO₃)₂ в воде и последующего добавления концентрированной азотной кислоты происходит гидролиз, что отражается на точности определения хлорида. Поэтому Кларк считает, что лучше растворять кристаллический нитрат ртути(II) непосредственно в небольшом количестве подкисленной воды, а затем доливать раствор до нужного объема. К количеству нитрата рту-

ти(II), необходимому для получения 0,0125 М раствора, приливают 25—50 мл воды, в которую добавлено 0,25—0,40 мл концентрированной азотной кислоты. Приготовленный таким способом раствор имеет pH 2,25—2,50. При длительном хранении он остается прозрачным. Если же при хранении выпадет осадок, то раствор перед употреблением надо отфильтровать и проверить титр.

Метод Кларка [18]

Исследуемый раствор, содержащий не более 20 мг хлорид-ионов, разбавляют водой примерно до 100 мл, добавляют 5 капель смешанного индикатора дифенилкарбазон + бромфеноловый синий и перемешивают. Если образуется сине-фиолетовая или красная окраска, добавляют по каплям 0,05 М азотную кислоту до образования желтой окраски, а затем приливают еще 1 мл этой же кислоты. В случае же если при внесении индикатора сразу же получится желтая или оранжевая окраска, то добавляют по каплям 0,025 М гидроокись натрия до появления сине-фиолетовой окраски, а затем подкисляют. Желтый подкисленный раствор титруют 0,0125 М нитратом ртути(II) по каплям из бюретки, пока не получится устойчивая сине-фиолетовая окраска.

Присутствие нитрата, сульфата, фосфата, магния, кальция и алюминия каждого в количестве 1000 ч. на млн. не влияет существенно на титрование. Ионы цинка, свинца, железа(II), никеля и хрома влияют на окраску раствора, но в количестве до 100 ч. на млн. не снижают точности определения. Ион меди(II) не мешает вплоть до его содержания, равного 50 ч. на млн., тогда как хромат и ионы железа(III) сильно влияют даже при концентрации их менее 10 ч. на млн. При определении хлорид-ионов в количествах, не превышающих 200 ч. на млн., и в отсутствие мешающих примесей точность равна примерно $\pm 0,5$ ч. на млн. хлорид-иона.

СМЕШАННЫЙ ИНДИКАТОР ДИФЕНИЛКАРБАЗОН + КСИЛЕНЦИАНОЛОВЫЙ FF

Домаск и Коуб [22] сообщают, что добавка оптимального количества ксиленцианолового FF к смешанному индикатору дифенилкарбазон + бромфеноловый синий приводит к улучшению четкости определения конечной точки и при этом не наблюдается смещения точки эквивалентности хлорида ртути(II). Гольдман [23] использовал смешанный индикатор дифенилкарбазон + ксиленцианоловый FF без добавки бромфенолового синего.

Индикатор. Индикатор, применявшийся Домаском и Коубом, готовят, растворяя 0,5 г кристаллического дифенилкарбазона, 0,5 г кристаллического бромфенолового синего и 0,12 г кристаллического ксиленцианолового FF в 100 мл 95%-ного этилового спирта.

Индикатор Гольдмана готовят, растворяя 0,25 г кристаллического дифенилкарбазона, 4,0 мл концентрированной азотной кислоты и 0,06 г ксиленцианолового FF в 100 мл 95%-ного этилового спирта.

Индикатор постепенно разлагается. Вследствие этого конечная точка получается нечеткой, результаты завышенные. При хранении в холодильнике в темной склянке раствор индикатора устойчив в течение двух месяцев.

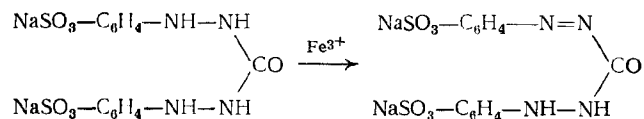
Метод Гольдмана [23]

К аликвотной части исследуемого раствора (100 мл, но можно брать и меньше), содержащей не более 10 мг хлорида, добавляют 1,0 мл индикатора; раствор должен окраситься в сине-зеленый цвет. Если получится светло-зеленая окраска, то pH раствора меньше 2,0, а в случае темно-синей pH выше 3,8. Оптимальное для титрования значение pH около 2,5. Исследуемый раствор титруют стандартным раствором нитрата ртути(II) до появления четкой пурпурной окраски в конечной точке. От добавки нескольких капель титранта после конечной точки раствор становится вместо зелено-синего синим.

Для холостого опыта титруют 100 мл дистиллированной воды, содержащей 10–20 мг бикарбоната натрия.

ДИФЕНИЛКАРБАЗИДДИСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ

Парсонс и Иоэ [24] ввели сульфогруппы в ароматические кольца дифенилкарбазида для увеличения растворимости индикатора и его комплекса с ртутью(II) в воде. Было синтезировано и исследовано несколько производных, но из них удовлетворительные результаты показал только дифенилкарбазиддисульфонат натрия. Дифенилкарбазондисульфокислота (продукт окисления карбазида) взаимодействует с ионами ртути(II), и поэтому ее рекомендуют получать в титруемой системе из карбазида путем добавления окислителя непосредственно перед титрованием. Реакция окисления выглядит следующим образом:



Дифенилкарбазондисульфокислота окрашивает раствор в желто-оранжевый цвет, а так как комплекс с ртутью(II) фиолетовый, то резкую и контрастную конечную точку удается получить при использовании инертной зеленой окраски; в этом случае конечная

точка обратима, изменение окраски идет от зеленой через серую к пурпурной.

Индикатор [24]. Готовят 2%-ный дифенилкарбазиддисульфонат натрия, формула которого $[\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}]_2 \cdot \text{CO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Окислитель и добавка, обуславливающая зеленую окраску раствора [24]:

1) Растворяют в воде 20,5 г нитрата железа(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), добавляют 25 мл азотной кислоты (плотность 1,42) и доливают до 1 л.

2) Готовят 4 М нитрат никеля, растворяя 58 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в теплой воде и разбавляя затем до 50 мл.

3) Смешивают 25 мл раствора (1) с 50 мл раствора (2) и доливают до 100 мл.

Методика определения [24]

Берут такое количество хлорида или такую аликвотную часть раствора, которые бы соответствовали по крайней мере 15 мл стандартного раствора, и растворяют в 50–60 мл воды (примечание 1). Подкисляют раствор до pH 2, добавляя 2 мл 0,4 М азотной кислоты (примечание 2). В 10 мл воды вносят 5 капель (0,25) 2%-ного индикатора дифенилкарбазиддисульфоната натрия, 1 мл раствора окислителя и красителя, тщательно перемешивают в течение 1 мин и затем все добавляют в исследуемый раствор хлорида (примечание 3). Титруют стандартным раствором нитрата ртути(II) до «предупреждающего» серого цвета, а затем до ярко-пурпурного. Конечная точка определяется четко. Одна капля титранта переводит зеленый раствор в серый, а небольшая часть капли даст ярко-пурпурную окраску.

Примечания. 1) К концу титрования объем должен быть 75–100 мл.

2) Если раствор хлорида содержит буферные соли (например, ацетат натрия), то надо доводить pH до 1,8–2,0 по показаниям стеклянного электрода или индикаторной бумаги. Необходимо строго следить за тем, чтобы хлорид из каломельного электрода сравнения не попал бы в исследуемый раствор.

3) При этом методе приготовления индикатора образование карбазона более однородно. Присутствие фторида и фосфата в исследуемом растворе снижает окислительное действие соли железа(III) вследствие комплексообразования. В случае простых растворов хлоридов окислитель и индикатор добавляют непосредственно в исследуемый раствор.

Проведение холостого опыта необходимо в том случае, если к моменту конечной точки объем раствора превысит 200 мл.

Мешающие примеси

Фосфат, ацетат и соли аммония понижают чувствительность определения конечной точки, если количество их превышает в десять раз количество хлорида. Большие количества Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} дают окраску с индикатором и этим мешают определению конечной точки, тогда как очень большие количества Al^{3+} оказывают совсем незначительное влияние. Титрование можно проводить в присутствии солей железа(III), если его связать в комплекс с фторидом.

ДИФЕНИЛКАРБАЗОН + 2-НИТРОЗО-1-НАФТОЛ

Этот смешанный индикатор рекомендуют для меркуриметрического титрования [25]. Смесь обладает кислотно-основными индикаторными свойствами, и ее можно использовать для определения pH растворов.

Индикатор. 1%-ный раствор дифенилкарбазона в 95%-ном этиловом спирте.

3%-ный раствор 2-нитрозо-1-нафтола в 95%-ном этиловом спирте.

Методика определения

На каждые 5 мл исследуемого раствора добавляют по 1 капле раствора дифенилкарбазона и по 1 капле раствора 2-нитрозо-1-нафтола. Затем подкисляют по каплям 1 М азотной кислотой до образования желто-зеленой окраски. Титруют 0,005 или 0,05 М нитратом ртути(II) до вишнево-красной окраски в конечной точке.

Примечание. Если исходный исследуемый раствор нейтральный или кислый, то сначала его подщелачивают разбавленным раствором гидроксида натрия до появления оранжевой окраски, а затем подкисляют 1 М азотной кислотой.

ФЛОРОГЛЮЦИН [26]

Индикатор: 0,1%-ный раствор флороглюцина.

Методика определения

Конечный объем должен быть 30—40 мл; титруют 0,05 М нитратом ртути(II) в присутствии 0,1—0,2 мл раствора индикатора.

АЗОПРОИЗВОДНЫЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА [27]

Семь азопроизводных 8-оксихинолина были испробованы в качестве индикаторов в меркуриметрии. При pH 2—4 лучшие результаты показал 7-(*n*-сульфифенилазо)-8-оксихинолин. При значениях pH ниже 2 лучшим индикатором оказался 7-(2-нафтилазо)-8-оксихинолин.

Большие количества ионов щелочных металлов, магния, нитрата и сульфата, а также небольшие количества ионов цинка, кадмия, железа, алюминия и хрома не мешают определению. При использовании индикатора 7-(2-нафтилазо)-8-оксихинолина (pH < 2) не мешает присутствие небольших количеств ионов кобальта и никеля.

МОЧЕВИНА + ДИФЕНИЛКАРБАЗОН [28]

Смесь мочевины с дифенилкарбазоном в соотношении 8:1 представляет собой устойчивый, твердый индикатор для меркуриметрического титрования.

1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛ [29]

Индикатор: 0,1%-ный раствор индикатора в этиловом спирте.

Методика определения

К 1—5 мл исследуемого раствора, содержащего 2—30 мг хлорида, добавляют 3 объема этилового спирта, 1—2 капли раствора индикатора и титруют 0,05 М нитратом ртути(II) до перехода желтой окраски в фиолетово-красную (фиолетово-розовую в разбавленном растворе).

Определению мешают сурьма, висмут, олово и большие количества железа(III).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕРКУРИМЕТРИИ

Меркуриметрическое титрование чаще всего применяют для определения хлорида в водах [16, 19—21, 23, 30, 31]. Имеется много других случаев его применения. Дубски и Тртилек [14] определяли хлориды меди и бария, а также серебро в сплавах путем осаждения избытком хлорида и обратного титрования нитратом ртути(II). Домаск и Коуб [22] использовали этот метод для определения хлоридов и растворимых в воде хлоргидринов, а Шалес О. и Шалес С. [17] определяли небольшие количества хлоридов в биологических жидкостях. Для анализа на хлор, содержащийся в органических соединениях, можно также применить этот метод после сплавления исследуемого вещества с калием [32] или после сжигания в колбе с кислородом [33]. Существует много других возможностей применения меркуриметрического метода [34—37].

МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ БРОМИДОВ И ИОДИДОВ

Тртилек [38] и Мак-Клери [39] нашли, что меркуриметрический метод можно также использовать для определения бромидов. Тртилек брал 0,1—0,2 мл спиртового раствора дифенилкарбазона, насыщенного на холоду, и рекомендовал, чтобы в конечной точке кислотность раствора была 0,15—0,2 М по азотной кислоте. Мак-Клери использовал метод определения хлоридов по Робертсу [15], титруя 0,0125 М нитратом ртути (II). Бромид ртути (II) растворим в достаточной степени и не создает помех. Индикатор в этом случае был тот же, что и в работе Тртилека. Конечный объем титруемого раствора должен быть 65 ± 10 мл.

Дубски и Тртилек [40, 47] меркуриметрически титровали разбавленные растворы иодида в присутствии дифенилкарбазида в качестве индикатора 0,05 М нитратом ртути (II). В конечной точке наблюдались сине-фиолетовая окраска раствора и образование малиново-красного осадка иодида ртути (II). Однако Мак-Клери [39] обнаружил, что при титровании 0,0125 М нитратом ртути (II) комплекс индикатора, образовавшийся вследствие локального избытка ионов ртути (II) (имеет сине-фиолетовый цвет), необратимо адсорбировался на выпадающем в осадок иодиде ртути (II) и конечную точку определить не удается. Мак-Клери нашел, что если в титруемой смеси содержится 10—15% диоксана, то иодид ртути (II) выпадает в виде неустойчивого желтого осадка. Кроме того, если индикатор добавить всего за несколько миллилитров до наступления конечной точки, то окраска исключительно четко переходит из канареечно-желтой в сине-серую. Желтый иодид ртути (II) превращается в более устойчивую малиновую форму только через 5—10 мин. В диоксане не должно быть перекисей.

Индикатор: насыщенный раствор дифенилкарбазида в 95%-ном этиловом спирте. 1,4-Диоксан очищают по методу Беста и Гаммета [41], а для предотвращения окисления добавляют 0,5 г гидрохинона на 1 л.

Метод Мак-Клери

Если раствор титруемого иодида кислый, его нейтрализуют гидроокисью натрия по фенолфталеину. Затем добавляют 0,2 М азотную кислоту в таком количестве, чтобы конечный раствор после титрования имел кислотность, эквивалентную 5 мл 0,2 М азотной кислоты. Приливают 8 мл диоксана, не содержащего перекисей, и быстро титруют 0,0125 М нитратом ртути (II), не доводя титрование на 2—3 мл до конечной точки (примечание). Тогда вносят в раствор 15 капель индикатора и продолжают титрование до конечной точки.

Примечание. Конечная точка наступает после добавления раствора нитрата ртути (II), взятого в два раза больше по объему, необходимому для начала выпадения желтого осадка иодида ртути (II). При добавлении первой половины раствора нитрата ртути (II) осадок не образуется, так как при избытке иодида получается растворимый комплексный ион. В некоторых случаях рекомендуется для большей надежности результатов предварительно определять приблизительную конечную точку.

1-Фенилтиосемикарбазидат меди

Кошкин [42] определял иодиды, а также серебро, титруя 0,05 М нитратом ртути (II) в присутствии 1-фенилтиосемикарбазида меди в качестве индикатора. В конечной точке ионы Hg^{2+} замещают медь в молекуле индикатора, и при этом окраска резко переходит от синей к светло-желтой. Соли серебра можно определять путем осаждения иодидом калия с последующим титрованием его избытка. Вариантом метода является определение тиосемикарбазида и его производных [43], а также тиомочевины [44].

Индикатор: главный компонент индикатора 1-фенилтиосемикарбазид получают нагреванием смеси 1 моля тиомочевины и 1,5 моля фенилгидразина в течение 1,5—2 ч при 145—148°C. Горячую смесь выливают в холодную воду, подкисляют соляной кислотой. Перекристаллизацию проводят из воды или уксусной кислоты. Медь вводят в индикатор, добавляя в титруемую смесь 0,05 М нитрат меди.

Методика определения

К раствору иодида в 50—60%-ной уксусной кислоте добавляют 1—3 мл 0,01 М 1-фенилтиосемикарбазида в уксусной кислоте и 2—4 капли 0,05 М нитрата меди (II). Титруют синий раствор 0,05 М нитратом ртути (II) до светло-желтой окраски.

Иодиды можно определять в этиловом спирте или других органических растворителях.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ МЕРКАПТАНЫ [45]

Индикатор: растворяют 10 мг тиофлуоресцеина в 50 мл 0,1 М раствора аммиака и добавляют около 0,1 г двунатриевой соли этилендиаминтетраацетата.

Методика определения

При меркуриметрическом определении алифатических меркаптанов в исследуемый раствор добавляют 5 мл 1,0 М раствора аммиака и разбавляют водой, содержащей 0,2% сульфита натрия, до

100 мл. Титруют 0,025 М *o*-оксимеркурибензоатом натрия в присутствии индикатора тиюфлуоресцеина до исчезновения синей окраски.

ЦИАНИДЫ

Поскольку цианид ртути(II) растворяется намного труднее роданида, то цианиды определяются в растворе меркуриметрически, при добавлении избытка стандартного раствора нитрата ртути(II) и титровании избытка ртути роданидом; в качестве индикатора используют насыщенный раствор железных квасцов [1] или диэтилдитиокарбамат меди(II) [46].

ЦИАНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Использование цианида калия в качестве титранта предложил Моор [48], а затем Кемпбел и Эндрюс [49, 50]. Сущность метода заключается в том, что при добавлении цианида калия к слабоаммиачному раствору соли, например соли никеля, образуется цианид никеля. Если же раствор содержит также немного иодида серебра (или смеси нитрата серебра и иодида калия), то раствор будет мутным до тех пор, пока не будет добавлено достаточного количества титранта для перехода всего никеля в цианид. Избыток титранта растворяет иодид серебра с образованием прозрачного раствора.

Общее количество израсходованного цианида определяется количествами, затраченными на образование цианида никеля и растворение индикатора. Если известно, сколько цианида калия пошло на растворение индикатора, то можно рассчитать содержание никеля в исследуемом растворе.

ЦИАНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Индикатор: 2%-ный водный раствор иодида калия и водный раствор нитрата серебра, содержащий 5,79 г соли в 1 л раствора.

Стандартный раствор цианида калия. Растворяют 12,9 г цианида калия и 5 г гидроокиси калия в 1 л дистиллированной воды. Гидроокись калия добавляют для устойчивости раствора.

Титр раствора устанавливают относительно никеля. Для этого растворяют 0,08 г чистого никеля в серной кислоте или 0,5384 г никельаммонийсульфата в воде и титруют по указанному ниже методу. Цианид калия не должен содержать серы.

Методика определения

К исследуемому раствору добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты. Нейтрализуют раствором аммиака (в присутствии образовавшегося сульфата аммония повышается чувстви-

тельность индикатора; если в растворе содержится барий или другие элементы, сульфаты которых нерастворимы, то вместо серной кислоты подкисляют исследуемый раствор азотной или соляной кислотой).

К нейтральному раствору добавляют 20 мл 2 М раствора аммиака, затем 2 мл 2%-ного иодида калия и 5 мл нитрата серебра (примечание 1).

В растворе появляется помутнение от образовавшегося иодида серебра. Холодный раствор титруют стандартным раствором цианида калия до полной прозрачности. Рекомендуется проводить наблюдения на черном фоне. Добавляют еще нитрата серебра, например 3 мл, и вновь появляется помутнение. Продолжают титрование по каплям, пока от одной капли титранта не исчезнет опалесценция. Чтобы не было побочных реакций, температура не должна превышать 20°C.

Примечание 1. Титр раствора нитрата серебра устанавливают посредством холостого опыта в отсутствие никеля и определяют объем раствора цианида калия, который расходуется на растворение иодида серебра, соответствующего 1 мл раствора нитрата серебра.

Примечание 2. Определению не мешает присутствие ионов щелочных и щелочноземельных металлов, карбонатов щелочных металлов, бромидов, фосфата. В небольших количествах хроматы, магний, мышьяк, висмут, молибден, олово, свинец и уран оказывают небольшое влияние. В присутствии же алюминия, хрома и цинка получаются заниженные результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ РТУТИ(II)

По данным Кольтгофа и Стенгера [1], хлорид ртути(II) можно непосредственно титровать цианидом калия в присутствии фенолфталеина (вследствие гидролиза раствор цианида калия имеет сильную щелочную реакцию по фенолфталеину, поэтому его можно использовать для титриметрического определения металлов, которые образуют нейтральные цианиды). Титрование идет успешно только при работе с растворами, концентрация которых выше 0,5 М.

Ошибка прямого титрования не зависит от разбавления и составляет примерно 3% [51]. Моравиц [52] нашел, что реакция между цианидом и хлоридом ртути(II) в разбавленном растворе идет очень медленно, поэтому определение начального возникновения конечной точки неправильно, она наступает гораздо позднее. Водородные ионы способны катализировать реакцию. При добавлении нескольких капель 0,02 М соляной кислоты получают правильные результаты, если использовать в качестве индикатора *p*-нитрофенол и титровать до желтой окраски.

Мос, Полок и Меджи [53] исследовали процесс прямого титрования хлорида ртути(II) цианидом калия в отношении изменения рН раствора и выбора индикатора. Результаты изучения изменений рН в 0,05 М хлориде ртути(II) от добавления 0,1 М цианида калия представлены на рис. V.1. В области теоретически рассчитанной конечной точки добавка небольшого количества титранта вызывает резкое изменение рН в пределах 7,6—9,4. В точке эквивалентности в растворе находится диссоциированный хлорид калия и совсем слабо диссоциированный цианид ртути(II), так что рН

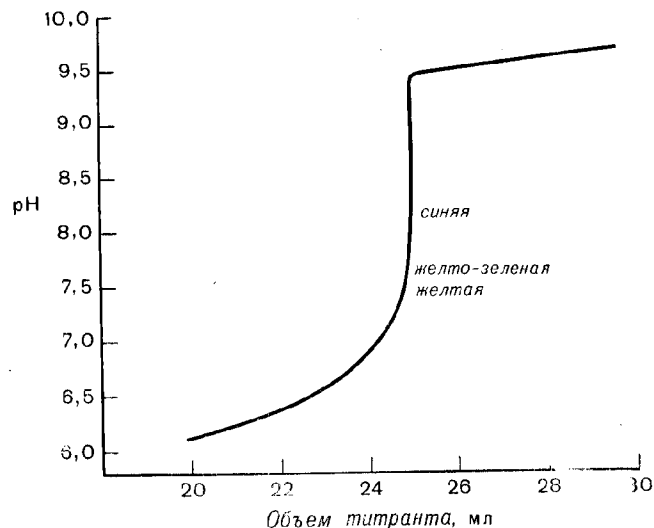


Рис. V.1. Изменение рН в зависимости от количества добавляемого титранта.

почти равно 7. От добавки небольшого избытка цианида калия раствор становится щелочным.

В условиях титрования 0,05 М хлорида ртути(II) 0,1 М цианидом калия была исследована применимость ряда индикаторов, изменяющих окраску в области значений рН 7,6—9,4. Наиболее подходящими оказались крезоловый красный, тимоловый синий и фенолфталеин. Крезоловый красный не очень резко изменяет розовую окраску на темный тон, а постепенный переход от желтого в розовый цвет до наступления конечной точки затрудняет определение. Более удовлетворительное определение конечной точки дают тимоловый синий и фенолфталеин. При работе с 0,1 М раствором цианида тимоловый синий резко переходит в конечной точке от желто-зеленой окраски до темно-синей от добавки 0,03 мл титранта. За 0,10 мл до этого желтая окраска становится желто-зеленой,

что служит указанием на приближение конечной точки. Положения, соответствующие этим изменениям на кривой титрования, показаны на рис. V.1. Титр цианида калия для этих определений устанавливали по нитрату серебра. Точность определений составляла +0,35%, т. е. +0,09 мл для 25 мл. При работе с 0,1 М цианидом калия получаются более точные результаты чем с 0,05 М, так как в разбавленном растворе определение конечной точки более расплывчато и это приводит к ошибке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольтоф И. М., Стенгер В. А., Объемный анализ, т. 2, М.-Л., Госхимиздат, 1950.
2. Liebig J., Ann., 85, 297 (1853).
3. Mohr F., Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethoden, Vol. II, 1st ed., Braunschweig, 1860, p. 65.
4. Votocek E., Chem.-Ztg., 42, 257, 271, 317 (1918).
5. Grindley D. N., Advanced Course in Practical Inorganic Chemistry, London, Butterworths, 1964, p. 48.
6. Kolthoff I. M., Bak A., Chem. Weekblad., 19, 14 (1922).
7. Kolthoff I. M., Sandell E. B., Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd ed., Macmillan, 1952, p. 549.
8. Votocek E., Z. anal. Chem., 125, 44 (1942).
9. Votocek E., Kotrba J., Coll. Czech. Chem. Comms., 1, 165 (1929).
10. Macdonald A. M. G., Ind., Chemist., 36, 35 (1960).
11. Votocek E., Chem. Listy, 16, 248 (1922).
12. Глузман Л. Д., Цинь Р. М., Завод. лаб., 22, 45 (1956).
13. Чернуха Г. Н., Чуркина К. М., сб. «Современные методы анализа в металлургии», М., Металлургиздат, 220 (1955).
14. Dubský J. V., Trtílek J., Mikrochem., 12, 315 (1933).
15. Roberts I., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 365 (1936).
16. Ungar J., Chem. and Ind., 1954, 453, 787.
17. Schales O., Schales S. S., J. Biol. Chem., 140, 879 (1940).
18. Clarke F. E., Anal. Chem., 22, 553 (1950).
19. Thomas J. F., J. Amer. Water Works Assoc., 46, 257 (1954).
20. Smit G. B., Anal. Chim. Acta, 7, 330 (1952).
21. Clarke F. E., Analyt. Chem., 22, 1458 (1950).
22. Domask W. G., Kobe K. A., Analyt. Chem., 24, 989 (1952).
23. Goldman E., Analyt. Chem., 31, 1127 (1959).
24. Parsons J. S., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 6, 217 (1952).
25. Глуховская Р. Д., Угольников Н. А., Изв. высших учебных заведений, Химия и хим. технол., 3, 49 (1960).
26. Березин Б. Д., Погодина Л. Г., Завод. лаб., 26, 1347 (1960).
27. Черкесов А. И., Завод. лаб., 27, 1447 (1961).
28. Corliss J. M., Miller J. B., Microchem. J., 7, 5 (1963).
29. Угольников Н. А., Марьянов Б. М., Труды Томского университета, сер. химия, 154, 259 (1962).
30. Лапин Л. Н., Заманов Р. Х., Почвоведение, 11, 80 (1954); Гигиена и санитария, 10, 16 (1954).
31. Dubský J. V., Trtílek J., Z. anal. Chem., 93, 345 (1933).
32. Глуховская Р. Д., Труды Томского университета, сер. химия, 145, 77 (1957).
33. Praeger K., Fürst H., Chem. Tech., Berlin, 10, 537 (1958).
34. Зиновьев А. И., Соловьева Н. С., Труды Всесоюзного научно-исслед. геолого-развед. ин-та, 155, 325 (1960).

35. *Cheng F.*, *Microchem. J.*, **3**, 537 (1959).
36. *Kemula W., Hulanicki A., Janowski A.*, *Talanta*, **7**, 65 (1960).
37. *Матвеев А. А., Нечипоренко Г. Н.*, *Гидрохим. материалы*, **33**, 134 (1961).
38. *Trtílek J.*, *Coll. Czech. Chem. Comms.*, **10**, 97 (1938).
39. *McCleary H. R.*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 242 (1942).
40. *Dubský J. V., Trtílek J.*, *Mikrochemie*, **15**, 95 (1934).
41. *Beste G. W., Hammett L. P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2481 (1940).
42. *Кошкин Н. В.*, *Изв. высших учебных заведений, Химия и хим. технол.*, **5**, 196 (1962).
43. *Кошкин Н. В.*, *Ж. анал. хим.*, **15**, 147 (1960).
44. *Кошкин Н. В.*, *Ж. анал. хим.*, **17**, 372 (1962).
45. *Wronski M.*, *Chem. Anal., Warsaw*, **6**, 859 (1961); *C. A.*, **57**, 54f (1962).
46. *Tanaka Y., Yanamoto S.*, *Bunseki Kagaku*, **9**, 6 (1960), *C. A.*, **60**, 6213g (1964).
47. *Deshmukh G. S., Rao A. L. J.*, *Ind. Chem. Soc. Japan*, **35**, 900 (1962); *C. A.*, **57**, 7896g (1962).
48. *Moore T.*, *Chem. News*, **59**, 160, 292 (1889).
49. *Campbell E. D., Andrews W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **17**, 125 (1895).
50. *Kelley G. L., Connant J. B.*, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 804 (1916); *Glassstone S. Speakman J. C.*, *Analyst*, **55**, 93 (1930).
51. *Jellinek K., Krebs P.*, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **130**, 318 (1923).
52. *Morawitz H.*, *Z. anorg. Chem.*, **60**, 457 (1909).
53. *Moss R. L., Pollock J. McC., Magee R. J.*, *Talanta*, **1**, 184 (1958).

МЕТАЛЛОХРОМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

А. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОИНДИКАТОРОВ

А. Рингбом

ВВЕДЕНИЕ

Согласно теории Льюиса, реакцию образования комплекса можно рассматривать как своего рода реакцию нейтрализации: аква-ион металла является кислотой, т. е. акцептором электрона, а лиганд — основанием, т. е. донором электрона.

Естественно возникает вопрос, насколько эту аналогию можно использовать в дальнейшем. Можно ли при титриметрическом определении металлов использовать индикаторы, чувствительные к ионам металла, так же, как при титровании кислот и оснований используются индикаторы, чувствительные к ионам водорода?

На этот вопрос можно дать положительный ответ; причина же столь недавнего внедрения металлоиндикаторов в титриметрию заключается в том, что до 1942 г. не были известны реагенты, образующие с металлами устойчивые комплексы. Поэтому только немногие из комплексометрических методов титрования давали достаточно точные результаты.

Каждый реагент, образующий окрашенное соединение с ионом металла, можно считать металлоиндикатором. Однако для определения конечной точки титрования такой реагент должен обладать рядом подходящих свойств. Особенно важна чувствительность индикатора, цветовая контрастность между индикатором и его соединениями с металлом, а также кислотно-основные свойства индикатора. Выбор оптимальных экспериментальных условий для получения резкого изменения окраски немислим без глубокого знания теории равновесия индикатора.

Применяемые в комплексометрическом титровании индикаторы можно подразделить на группы по различным признакам, например по структуре индикатора с учетом хромофорной группы, обуславливающей окраску. Такой вид классификации использован в части Б гл. VI. Кёрбиль и Пришибил [12] ввели термин «металлохромные» индикаторы для красителей с кислотно-основными свойствами, которые обычно очень чувствительны к низким концентрациям ионов металлов. У этих индикаторов имеется хромофорная

группа. Кроме того, существуют индикаторы, образующие цветные соединения, в которых искаженный ион металла является хромофором. К этой группе относятся роданиды, салицилаты и сульфосалицилаты, часто используемые как индикаторы на железо. Сами индикаторы, как правило, бесцветны, и поэтому их надо использовать в довольно высоких концентрациях.

Если при реакции комплексообразования образуются ионы водорода, то систему можно титровать в присутствии кислотно-основного индикатора, а если ион металла участвует в реакции комплексообразования как компонент окислительно-восстановительной системы, то можно работать с окислительно-восстановительным индикатором. Индикаторы такого рода рассматриваются в других главах этой книги. Использование их в комплексометрическом титровании не представляет собой ничего нового.

1. ТЕОРИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ОКРАСКИ ИНДИКАТОРОВ

Хорошие металлоиндикаторы должны образовывать достаточно устойчивые комплексы с металлами; обычно это хелатирующие реагенты, способные координационно присоединять ион металла. Индикатор также может присоединять протоны и переходить в форму кислоты. Довольно часто ионы такой кислоты отличаются по цвету от аниона индикатора, и поэтому многие металлоиндикаторы действуют также как кислотно-основные индикаторы. Следовательно, могут образовываться в различной степени протонированные частицы типа $MInd$, $MHInd$, MH_2Ind и т. д., где M — ион металла, а Ind — анион индикатора. Для простоты обозначения при написании формул не указаны заряды частиц. Могут также образовываться основные соединения типа $MOHInd$, $M(OH)_2Ind$ и т. д. и комплексы лиганда с металлом при различных молярных соотношениях металла и лиганда, например $MInd_2$, M_2Ind .

Рассмотрение теории металлоиндикаторов лучше всего начать с простого случая, когда индикатор-кислота имеет формулу H_nInd и образуется только один комплекс состава $MInd$. Позже будет показано, как влияет образование других комплексов на точность результатов.

Теория металлоиндикаторов подобна теории кислотно-основных индикаторов. Все выводы делаются на основе константы устойчивости комплексов металла с индикатором. Эта константа определяется выражением

$$K_{MInd} = \frac{[MInd]}{[M][Ind]} \quad (1)$$

Подходящим считается тот индикатор, у которого $MInd$ и Ind отличаются по окраске. Изменение окраски происходит приблизи-

тельно при $[MInd] = [Ind]$. Точку перехода обозначают pM_{trans} , и тогда

$$pM_{trans} = -\lg [M]_{trans} = \lg K_{MInd} \quad (2)$$

Иными словами, pM в точке перехода окраски равняется логарифму константы устойчивости комплекса металла с индикатором.

Следовательно, величина pM_{trans} является мерой чувствительности индикатора; при большом значении pM_{trans} индикатор обладает высокой чувствительностью.

Предположение, что изменение окраски происходит при $[MInd] = [Ind]$, полагает, одинаковую восприимчивость человеческого глаза к окраске Ind и $MInd$. Это не всегда верно, и некоторые авторы пытались учитывать это различие. Сюда относятся приближение Рейли, Флашки и др. [17], основывающиеся на дополнительной трехцветной колориметрии. Однако для большинства комплексометрических титрований справедливо упрощение, на котором основывается уравнение (2). Более высокую точность получают, применяя инструментальные методы определения конечной точки вместо визуального наблюдения. Преимущества фотометрических методов рассматриваются в разделах 6 и 7 этой главы.

2. ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ИНДИКАТОРА

Согласно уравнению (2), выражающему чувствительность индикатора, предполагается, что весь индикатор, не связанный с металлом, находится в виде полностью диссоциированного иона Ind . В действительности же это справедливо только для довольно щелочного раствора. В кислом растворе индикатор обычно находится в одной или более протонированных формах ($HInd$, H_2Ind , H_nInd) и только очень незначительная часть его присутствует в виде иона Ind . Общую концентрацию индикатора, не связанного с металлом M , принято обозначать символом со штрихом $[Ind']$. Следовательно,

$$[Ind'] = [Ind] + [HInd] + [H_2Ind] + \dots + [H_nInd] \quad (3)$$

Окраска изменяется тогда, когда $[MInd] = [Ind']$, и поэтому соотношение $[Ind] : [Ind']$ имеет большое значение.

При расчетах удобно пользоваться коэффициентом α_{Ind} , который определяется выражением

$$\alpha_{Ind} = \frac{[Ind']}{[Ind]} \quad (4)$$

Обозначение $\alpha_{Ind(H)}$ часто используется для того, чтобы показать, что коэффициент относится к побочным реакциям иона Ind только с ионом водорода.

Значение $\alpha_{\text{Ind(H)}}$ вычисляют из уравнения

$$\alpha_{\text{Ind(H)}} = \frac{[\text{Ind}']}{[\text{Ind}]} = 1 + [\text{H}] K_1 + [\text{H}]^2 K_1 K_2 + \quad (5)$$

которое получают из уравнения (3) и уравнений, определяющих последовательные константы устойчивости различных кислотных форм индикатора. Значения констант устойчивости (констант образования) являются обратными значениями констант диссоциации H_nInd , т. е.

$$K_1 = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{H}][\text{Ind}]}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Ind}]}{[\text{H}][\text{HInd}]} \text{ и т. д.} \quad (6)$$

Для учета побочных реакций использование концентраций, взятых со штрихом, очень удобно в тех случаях, когда рассматриваются различные виды равновесий (см. [22, 25]). Расчет концентраций со штрихом очень прост, если исходить из коэффициентов α , значения которых для ряда побочных реакций проводятся в соответствующих таблицах [22]. Это позволяет быстро решать вопросы, касающиеся равновесий. Комбинируя уравнения (1) и (4), получают

$$\frac{[\text{MInd}]}{[\text{M}][\text{Ind}']} = \frac{K_{\text{MInd}}}{\alpha_{\text{Ind(H)}}} = K_{\text{MInd}'}, \quad (7)$$

где $K_{\text{MInd}'}$ — «кажущаяся» константа устойчивости или, как ее часто называют [20–22], «условная» константа устойчивости. В некоторых случаях ее называют «эффективной» константой [18]. Но это не истинная константа, так как она зависит от экспериментальных условий, в данном случае от pH. Соотношение между pM_{trans} и pH практически очень важно, и его можно вывести из уравнения (7):

$$\text{pM}_{\text{trans}} = \lg K_{\text{MInd}} - \lg \alpha_{\text{Ind(H)}} = \lg K_{\text{MInd}'} \quad (8)$$

В качестве примера рассмотрим поведение различных индикаторов ряда эриохромовых красителей, константы устойчивости которых приведены в табл. VIA.1 [26].

Таблица VIA.1
КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ ЭРИОХРОМОВЫХ МЕТАЛЛОИНДИКАТОРОВ

Индикатор	$\lg K_1$	$\lg K_1 K_2$	$\lg K_{\text{MgInd}}$
Эриохромовый черный А	13,0	19,2	7,2
Эриохромовый черный Т	11,6	17,9	7,0
Эриохромовый синечерный В	12,5	18,7	7,4
Эриохромовый синечерный R	13,5	20,5	7,6

Таблица VIA.2
ЗНАЧЕНИЯ $\text{pMg}_{\text{trans}}$ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОИНДИКАТОРОВ ПРИ $\text{pH}=10$

Индикатор	$\lg K_{\text{MgInd}}$	$\lg \alpha_{\text{Ind(H)}} \text{ при } \text{pH}=10$ [уравнение (5)]	$\text{pMg}_{\text{trans}}'$ [уравнение (8)]
Эриохромовый черный А	7,2	3,0	4,2
Эриохромовый черный Т	7,0	1,6	5,4
Эриохромовый синечерный В	7,4	2,5	4,9
Эриохромовый синечерный R	7,6	3,5	4,1

Поверхностное рассмотрение констант устойчивости различных комплексов с магнием создает впечатление, что эриохромовый синечерный R, имеющий самую высокую константу, является высокочувствительным индикатором, тогда как эриохромовый черный

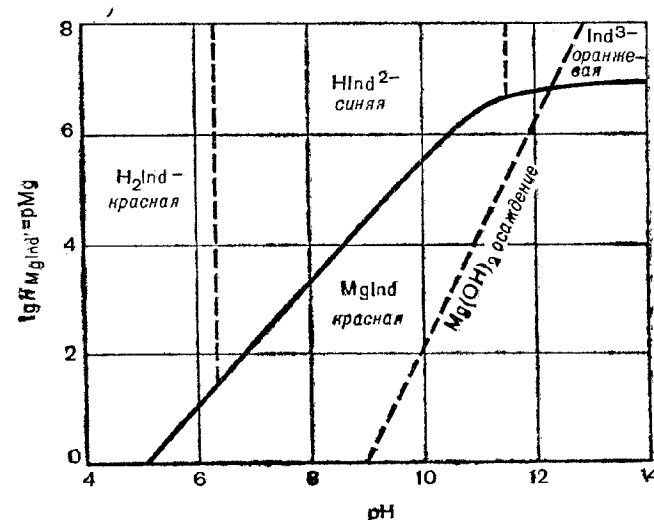


Рис. VI.1. Изменение окраски эриохромового черного Т в качестве индикатора при определении магния по Шварценбаху и Бидерману [2, 26].

Т с наименьшей константой должен быть наименее чувствительным. Фактически же наблюдается обратное, потому что эриохромовый синечерный R значительно более слабая кислота, имеющая очень большие значения констант устойчивости. Это ясно видно из данных табл. VIA.2, в которой приведены расчетные значе-

ния чувствительности тех же индикаторов при $pH=10$ (магний обычно титруют при этом значении pH).

Чувствительность эриохромового черного Т в качестве индикатора на магний при различных значениях pH среды показана графически на рис. VI.1. При низких значениях pH индикатор не обладает достаточной чувствительностью, а при высоких значениях pH выпадает осадок гидроокиси магния. Резкий переход красной окраски в синюю наблюдается при pH порядка 9,5—11.

3. ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ИОНА МЕТАЛЛА

При выборе условий, при которых происходит изменение окраски, надо учитывать побочные реакции не только индикатора, но и иона металла. Влияние щелочно-земельных металлов можно не учитывать, поскольку их комплексообразующие свойства сравнительно слабы; только в сильнощелочных растворах образуются гидроксокомплексы, а компоненты обычных буферных растворов не образуют устойчивых комплексов. Однако очень большое значение имеют побочные реакции ионов тяжелых металлов.

Влияние побочных реакций иона металла лучше всего объяснить на примере. Рассмотрим комплексометрическое титрование цинка раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в присутствии аммиака и индикатора эриохромового черного Т.

Очевидно, что концентрация акваионов цинка в растворе низкая. До взаимодействия цинка с ЭДТА в растворе преобладают различные аммиакаты цинка, а при высоких значениях pH различные гидроксокомплексы цинка. Другими словами, от добавления в раствор аммиака сильно уменьшается концентрация акваионов цинка.

Влияние побочных реакций можно оценить путем введения концентраций со штрихом и коэффициентом α . Обозначение $[Zn']$ относится не только к концентрации свободных акваионов цинка, но к общей концентрации металла в растворе, не прореагировавшего с хелатообразующим реагентом. Следовательно,

$$[Zn'] = [Zn] + [Zn(NH_3)] + \dots + [Zn(NH_3)_4] + [Zn(OH)] + \dots + [Zn(OH)_4] \quad (9)$$

Отношение $[Zn]$ к $[Zn']$ по аналогии с уравнением (4) равно

$$\alpha_{Zn} = \frac{[Zn']}{[Zn]} \quad (10)$$

Если единственным мешающим реагентом является аммиак, то можно написать

$$\alpha_{Zn(NH_3)} = 1 + [NH_3] \beta_1 + [NH_3]^2 \beta_2 + [NH_3]^3 \beta_3 + [NH_3]^4 \beta_4, \quad (11)$$

где $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ — произведения ступенчатых констант устойчивости или, согласно терминологии, предложенной ЮПАК, общие константы устойчивости комплексов для аммиакоатов цинки:

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{[Zn(NH_3)_n]}{[Zn][NH_3]^n} \quad (12)$$

Соответствующее выражение для $\alpha_{Zn(OH)}$ учитывает влияние гидроксокомплексов цинка. Суммарный эффект от присутствия молекул аммиака и гидроксильных ионов выражается приближенно коэффициентом α :

$$\alpha_{Zn} \approx \alpha_{Zn(NH_3)} + \alpha_{Zn(OH)} \quad (13)$$

Уравнение (13) — приближенное, а точным выражением является следующее:

$$\alpha_{Zn} = \alpha_{Zn(NH_3)} + \alpha_{Zn(OH)} - 1 \quad (14)$$

или в общем виде

$$\alpha_M = \alpha_{M(L_1)} + \alpha_{M(L_2)} + \dots + (1 - p), \quad (15)$$

где L_n — мешающий лиганд, а p — число этих лигандов L_n . Подробнее этот вопрос рассмотрен в работе [22]. Обычно один из коэффициентов α гораздо больше других, которыми можно пренебречь.

Главным преимуществом от использования в комплексометрическом титровании обозначения концентраций со штрихом и условных констант является значительное упрощение математических выводов. Можно, например, построить кривые титрования и рассчитать ошибки титрования, не зная в точности природу частиц, входящих в обозначение концентраций со штрихом. Комплексометрическое титрование цинка раствором ЭДТА (эта кислота условно обозначается H_4Y) в аммиачном буфере можно рассматривать как реакцию между Zn' , обозначающим сумму аква-, amino- и гидроксокомплексов цинка, и Y' , в котором учтены ион Y и все его кислотные формы. О законченности реакции судят по значению условной константы $K_{Zn'Y'}$. В общем случае для титрования иона металла M можно написать

$$\frac{[MY]}{[M'][Y']} = K_{M'Y'}, \quad (16)$$

а K_{MY} и $K_{M'Y'}$ связаны между собой выражением

$$K_{M'Y'} = \frac{K_{MY}}{\alpha_M \alpha_{Y'}}, \quad (17)$$

где коэффициенты α вычисляются из констант равновесия так же, как это показано для уравнения (5) и (11). Соответствующее выражение относится и к комплексу металла с индикатором, т. е.

$$K_{M'Ind'} = \frac{[MInd]}{[M'][Ind']} = \frac{K_{MInd}}{\alpha_M \alpha_{Ind}} \quad (18)$$

Практически удобнее выражать чувствительность металлоиндикатора через pM'_{trans} вместо pM_{trans} . Поэтому если исключить побочные реакции частиц $MInd$, то

$$pM' = \lg K_{M'Ind'} + \lg \frac{[Ind']}{[MInd]}, \quad (19)$$

а так как в точке перехода $[Ind'] = [MInd]$, то

$$pM'_{trans} = \lg K_{M'Ind'}. \quad (20)$$

В точке перехода окраски pM' равно логарифму условной константы устойчивости комплекса металла с индикатором.

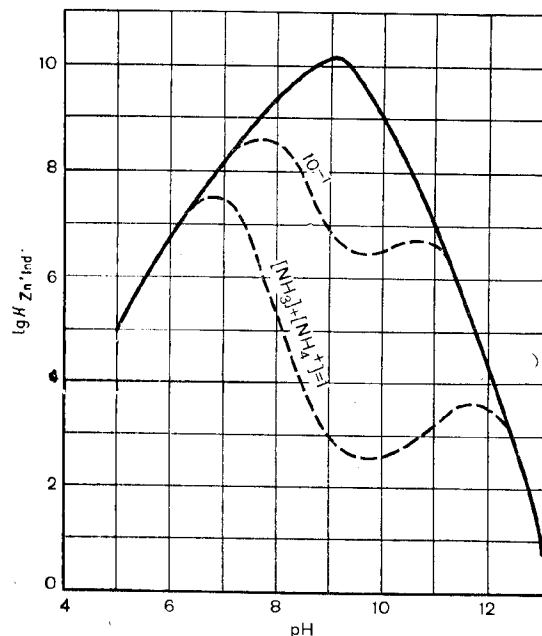


Рис. VI.2. Зависимость условной константы устойчивости комплекса цинка с эриохромовым черным Т от pH при различных значениях $[NH_3] + [NH_4^+]$ [22].

Наглядным примером может быть поведение эриохромового черного Т, применяемого в качестве индикатора на цинк при различных значениях pH и различных концентрациях аммиака. На рис. VI.2 показано, как сильно влияет добавка аммиака на чувствительность индикатора. Добавка аммиака до концентрации 0,1 М снижает чувствительность более чем на 3 единицы pZn' при pH 9; при 1 М концентрации аммиака уменьшение чувствительности со-

ответствует 7 единицам pZn' . Следовательно, все методики комплексометрического титрования цинка в присутствии индикатора эриохромового черного Т очень чувствительны к общей концентрации аммиака.

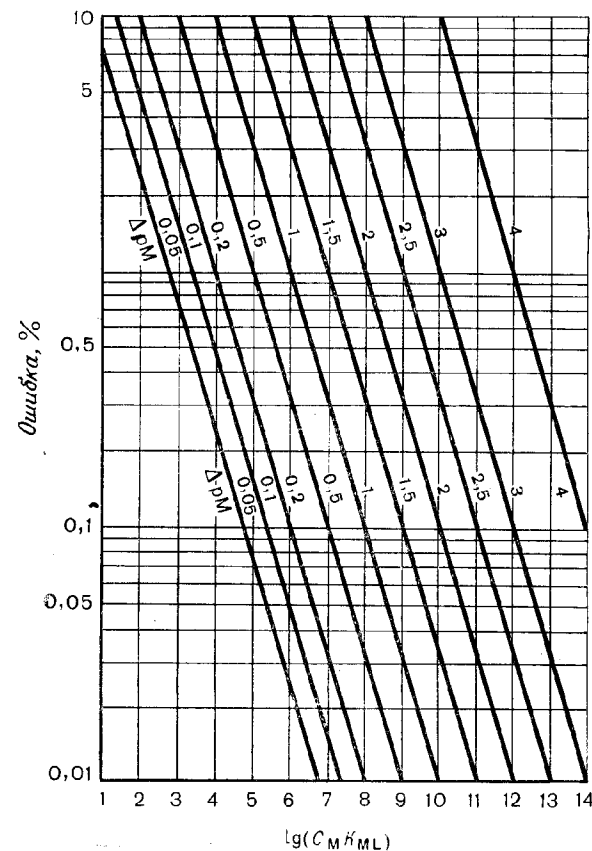


Рис. VI.3. Зависимость ошибки титрования, выраженной в процентах, от константы устойчивости K'_{ML} для различных концентраций металла C_M в титруемом растворе и для различных значений $\Delta pM = pM_{end-pt} - pM_{eq-pt}$ [22].

Способ установления точности визуального комплексометрического титрования с учетом влияния некоторых побочных реакций можно представить следующим образом.

Сначала определяют условные константы $K_{MY'}$ и $K_{M'Ind'}$, используя для этого три α -коэффициента: α_M , α_Y и α_{Ind} . Затем вы-

числяют значение pM' в точке эквивалентности, исходя из равенства

$$pM'_{eq. pt} = \frac{1}{2} (\lg K_{M'Y'} + \lg C_M), \quad (21)$$

где C_M — общая концентрация металла. Это уравнение основывается на обычном предположении, что в точке эквивалентности $[M'] = [Y']$, а $[MY] \approx C_M$. Так как $pM'_{trans} = \lg K_{M'Ind}$, то можно найти разность

$$\Delta pM' = pM'_{trans} - pM'_{eq. pt} \quad (22)$$

Возможную точность можно определить, исходя из $K_{M'Y'}$, C_M и $\Delta pM'$, согласно основным правилам титриметрии. Гораздо проще точность устанавливают по диаграмме рис. VI.3 [22].

Предположим, что надо оттитровать 10^{-3} М соль цинка раствором ЭДТА ($\lg K_{ZnY} = 16,5$) при использовании эриохромового черного Т в качестве индикатора ($\lg K_{ZnInd} = 12,9$) в аммиачном буфере при pH 9,5 (содержание свободного аммиака соответствует 0,1 М концентрации). Значения коэффициентов α даны выражениями $\lg \alpha_{Zn(NH_3)} = 5,0$ [уравнение (11)], $\lg \alpha_{Y(H)} = 0,9$ и $\lg \alpha_{Ind(H)} = 2,1$ [уравнение (5)]. Следовательно, $\lg K_{ZnY'} = 10,6$, $pZn'_{eq. pt} = 6,8$ [уравнение (21)], $pZn'_{trans} = 5,8$ [уравнение (20)] и $\Delta pZn' = 1,0$ [уравнение (22)]. Переход окраски происходит на 1 единицу pZn' раньше достижения точки эквивалентности, и титрование надо продолжать до полного изменения окраски. Вследствие высокого значения $K_{ZnY'}$ соответствующая ошибка меньше 0,2%, что видно из рис. VI.3.

Константы равновесия для индикаторов даны в следующей части этой главы. Другие константы, необходимые для расчетов равновесия, можно заимствовать из справочника Силлена и Мартелла [28] или из монографии Яцимирского и Васильева [35]. В монографии Рингбома [22] приведен ряд констант и указаны экспериментально установленные значения pM'_{trans} и соответствующие значения α для различных металлов и лигандов.

4. ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛА С ИНДИКАТОРОМ

Выше рассматривалось влияние, вызываемое побочными реакциями Ind и M, на изменение окраски индикатора. Остается рассмотреть побочные реакции MInd. Сначала рассмотрим влияние образовавшейся частицы MInd₂ (или MInd_n).

Если образуется соединение MInd₂, концентрация индикатора, связанного с металлом, будет $[MInd] + 2[MInd_2]$. Тогда окраска

раствора зависит от отношения $([MInd] + 2[MInd_2])/[Ind']$, а в точке перехода

$$pM'_{trans} = \lg \frac{[MInd] + 2[MInd_2]}{[M'] [Ind']} \quad (23)$$

или

$$pM'_{trans} = \lg (K_{M'Ind'} + 2 [Ind'] K_{M'Ind'} K_{M'Ind_2}), \quad (24)$$

где $[Ind']$, как и раньше, — общая концентрация индикатора, не связанного с металлом.

В уравнение (23) входит $[Ind']$, и поэтому, если металл связывает два (или более) ионов индикатора, значение pM'_{trans} будет изменяться с изменением концентрации индикатора. После добавки второго лиганда возрастает pM'_{trans} , т. е. чувствительность индикатора. Однако Шварценбах показал [25], что влияние редко бывает значительным. Рис. VI.2 не изменится существенно, если принять во внимание комплекс $ZnInd_2$, который действительно образуется при высоких концентрациях индикатора. Если интенсивности окраски двух комплексов MInd и MInd₂ не различаются сильно, то в точке перехода $[Ind'] = \frac{1}{2} C_{Ind}$ (C_{Ind} — общая концентрация индикатора).

Если ион металла образует с индикатором комплекс с соотношением $[M] : [Ind] = 1 : 2$ и более, уравнения (23) и (24) нужно видоизменить.

Итак, образование кислого комплекса MInd рассматривается как побочная реакция комплекса металла с индикатором. На рис. VI.4 показано влияние комплексов с водородом на изменение окраски мурексида (пурпурата аммония), используемого в качестве индикатора. На рисунке даны кривые зависимости условных констант комплексов с кальцием от значений pH [27]. Мурексид — пятиосновная кислота; на первой ступени диссоциации это сильная кислота, а на двух последних настолько слабая, что в условиях обычной щелочности не наблюдается ее диссоциации. Окраска изменяется при переходе от H_4Ind^- к H_3Ind^{2-} (от красно-фиолетовой к фиолетовой) при pH 9,2 и при переходе от H_3Ind^{2-} к H_2Ind^{3-} (от фиолетовой к синей) при pH 10,5. Кальций образует комплексы состава CaH_2Ind , CaH_3Ind и CaH_4Ind . Чувствительность индикатора вычисляют по уравнению

$$pCa = \lg \frac{[Ind']}{[CaH_2Ind] + [CaH_3Ind] + [CaH_4Ind]} K_{CaInd'(CaInd)'}, \quad (25)$$

т. е.

$$pCa = \lg \frac{[Ind']}{[(CaInd)']} K_{CaInd'(CaInd)'}, \quad (26)$$

где $[(CaInd)']$ — сумма концентраций всех комплексов металла с индикатором, а штрихи в индексах условной константы показы-

вают, что учтены побочные реакции с участием Ind и CaInd. Обозначение Ca дается без штриха, поскольку Ca не участвует ни в одной из побочных реакций. В точке перехода $[\text{Ind}'] \approx [(\text{CaInd})']$ и поэтому

$$p\text{Ca}_{\text{trans}} = \lg K_{\text{CaInd}'}(\text{CaInd})' \quad (27)$$

Образование смешанных гидроксокомплексов металла с индикатором, т. е. MOHInd , можно рассматривать подобным образом, но значения констант устойчивости редко бывают известны. Боль-

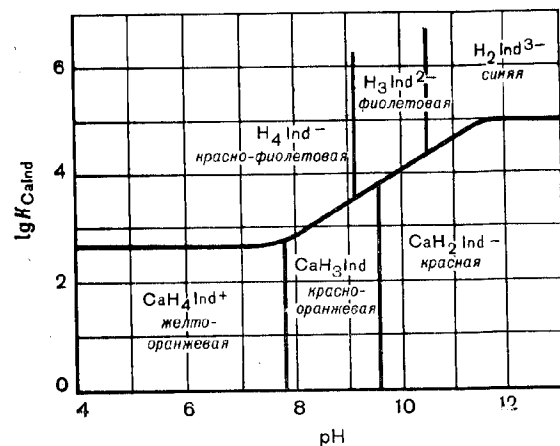


Рис. VI.4. Изменение окраски мурексида в качестве индикатора при определении кальция [27].

шинство таких комплексов образуется в сильнощелочных растворах.

Кроме того, аналогично можно рассматривать образование смешанных комплексов индикатора типа $\text{M}(\text{NH}_3)\text{Ind}$, т. е. путем включения $\text{M}(\text{NH}_3)\text{Ind}$ в выражение для $(\text{MInd})'$.

Следует заметить, что образование протонированных, гидроксо- и других смешанных комплексов *повышает* чувствительность металлоиндикатора. Рис. VI.2, на котором показаны свойства эриохромового черного Т как индикатора на цинк, основывается на известных константах равновесия; результаты опытов, проведенных при $\text{C}_{\text{NH}_3} = 0,1$, хорошо укладываются на кривую. Однако опыты при $\text{C}_{\text{NH}_3} = 1$ приводят иногда к более высокой чувствительности, которая обуславливается, по-видимому, образованием смешанного комплекса с аммиаком $\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Ind}$. Рейли и Шмид [18] сообща-

ют, что при использовании эриохромового черного R величина K имеет следующее значение:

$$K = [\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Ind}]/[\text{ZnInd}][\text{NH}_3] = 10^{3,9} \quad (28)$$

При образовании комплексов типа M_2Ind (или M_nInd) положение значительно усложняется. Это показано на рис. VI.5, где приведена зависимость значений $p\text{Ca}$ для различных металлоинди-

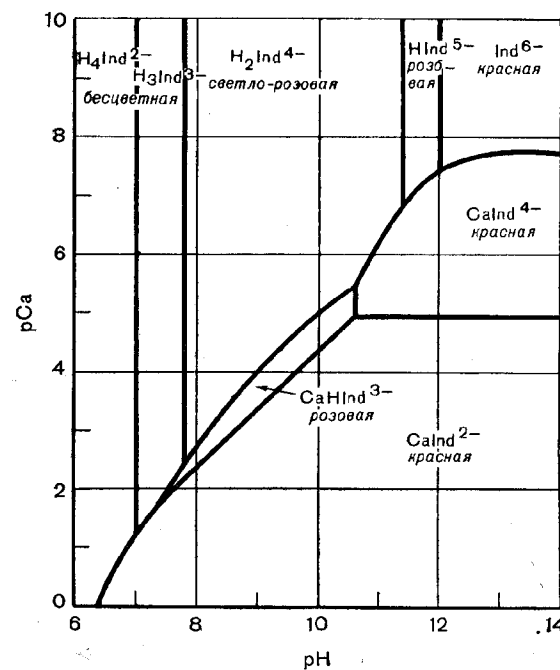


Рис. VI.5. Изменение окраски металлофталейна (фталейнкомплексона) в зависимости от концентрации кальция или ионов водорода [1, 22].

каторных комплексов металлофталейна (фталейнкомплексона) от значений pH раствора. Этот рисунок [22] основывается на значениях констант устойчивости, определенных Андереггом с сотр. [1]. На равновесие влияет образование Ca_2Ind . Оптимальное значение pH находится в пределах 10,5—11. При значениях pH выше 12 окраска всегда красная, а в области pH 8—10,5 изменение окраски нечеткое, так как вследствие образования розового комплекса CaHInd^{3-} интервал, в котором меняется цвет индикатора, становится значительно шире.

5. ИНДИКАТОРЫ КОСВЕННОГО ДЕЙСТВИЯ

Любой индикатор, более или менее чувствительный к какому-нибудь одному металлу, часто можно использовать при комплексометрическом определении других металлов.

Примером этому эриохромовый черный Т, который применяют как индикатор при титровании кальция. Прямое визуальное титрование кальция раствором ЭДТА в присутствии этого индикатора не дает удовлетворительных результатов из-за слишком низкого значения K_{CaInd} , но при добавлении небольшого количества комплекса магния с ЭДТА получается резкое изменение окраски.

Это объясняется тем, что комплексобразующий реагент вступает в реакцию с кальцием раньше, чем с магнием, так как $K_{CaY} > K_{MgY}$. Однако, когда магний закомплексовывается, начинает меняться окраска, и резкое изменение происходит при $K_{MgInd} > K_{CaInd}$. Таким образом, конечная точка титрования устанавливается косвенным методом, т. е. индикатор действует косвенно.

Рассмотрим общий случай, когда металл M_I титруют комплексобразующим реагентом, с которым он образует комплекс M_IY , а индикатор чувствителен к другому металлу M_{II} , образующему с индикатором комплекс $M_{II}Ind$. Чтобы избежать расхода реагента, металл M_{II} добавляют в виде $M_{II}Y$. Задача заключается в вычислении pM_I в тот момент, когда индикатор изменяет окраску, т. е. когда $pM_{II} = \lg K_{M_{II}Ind}$.

Комбинируя выражения для констант устойчивости K_{M_IY} и $K_{M_{II}Y}$, получают следующее уравнение:

$$pM_I = pM_{II} + \lg \frac{K_{M_IY}}{K_{M_{II}Y}} + \lg \frac{[M_{II}Y]}{[M_IY]} \quad (29)$$

Используя это выражение, можно вычислить нужную концентрацию $M_{II}Y$. Надо так подобрать соотношение $[M_{II}Y]/[M_IY]$, чтобы $pM_I = pM_{I\text{ eq. pt.}}$, когда $pM_{II} = pM_{II\text{ trans.}}$. Для этого надо знать только порядок величины $[M_{II}Y]$.

Величину pM_I в точке эквивалентности нельзя точно рассчитать из уравнения (21), так как на это значение оказывают влияние компоненты системы $M_{II}Y$. Если добавить M_{II} в виде $M_{II}Y$ и если не образуются заметных количеств M_IInd , тогда справедливо следующее выражение:

$$[Y]_{\text{eq. pt.}} = [M_I]_{\text{eq. pt.}} + [M_{II}]_{\text{eq. pt.}} + [M_{II}Ind] \quad (30)$$

Если в правой части этого уравнения преобладает $[M_{II}Ind]$, то значение $pM_{I\text{ eq. pt.}}$, а также нужная концентрация $M_{II}Y$ зависят от концентрации индикатора.

Обычно $K_{M_IY} > K_{M_{II}Y}$, как в случае системы $Ca-Mg-ЭДТА$. Однако это не является необходимым условием. Если индикатор

обладает высокой чувствительностью, т. е. значение pM_{II} в уравнении (29) особенно большое, оба других члена этого уравнения могут приобрести большое значение с отрицательным знаком. Подобный случай описан Флашкой и Абдайном [5], которые титровали комплексометрически различные металлы, например цинк, кадмий, свинец и ртуть, с использованием в качестве индикатора комплекса меди с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН), хотя комплекс меди с ЭДТА более устойчив, чем соответствующие комплексы с другими металлами.

6. ИНДИКАТОРНАЯ ОШИБКА

При титровании иона металла в присутствии металлоиндикатора некоторое количество этого металла может присоединиться в конечной точке к индикатору, а не к титранту. Тогда возникает

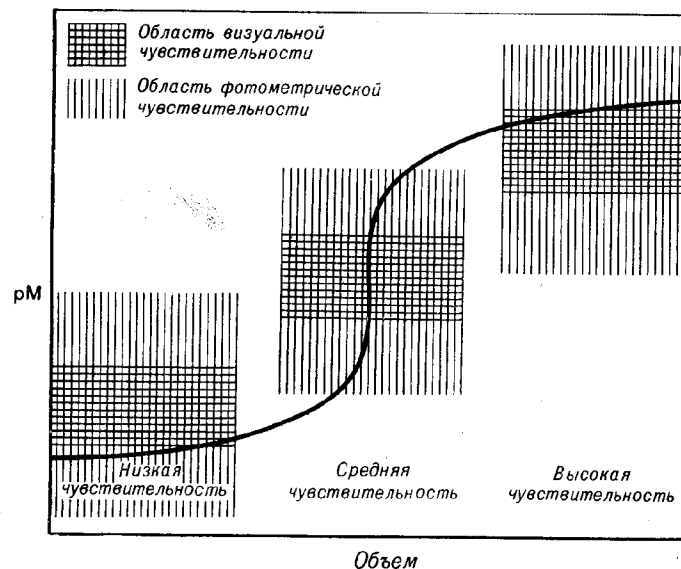


Рис. VI.6. Кривая зависимости pM от объема добавляемого комплексующего реагента.

ошибка, и для получения правильного результата надо внести соответствующую поправку. Если образуется комплекс иона металла с индикатором $MInd$, то к израсходованному объему титранта надо добавить объем, эквивалентный $[MInd]_{\text{eq. pt.}}$.

Чтобы найти величину поправки, надо определить $[MInd]_{\text{eq. pt.}}$. При визуальном установлении конечной точки переход происходит

приблизительно при $[MInd] = 0,5 C_{Ind}$, т. е. половине концентрации индикатора; принято, что в точке перехода $[MInd] = [Ind']$ (см. раздел 1 настоящей гл.).

Если известны $pM_{eq.pt}$ и pM_{trans} , то можно решить, до какой окраски вести титрование. Если pM_{trans} больше $pM_{eq.pt}$, то раствор надо титровать до первого появления смешанной окраски; когда же pM_{trans} меньше $pM_{eq.pt}$, титрование доводится до полного изменения окраски. В первом случае поправка на индикатор больше, чем $0,5 C_{Ind}$ (но меньше C_{Ind}), а в последнем случае поправка меньше $0,5 C_{Ind}$.

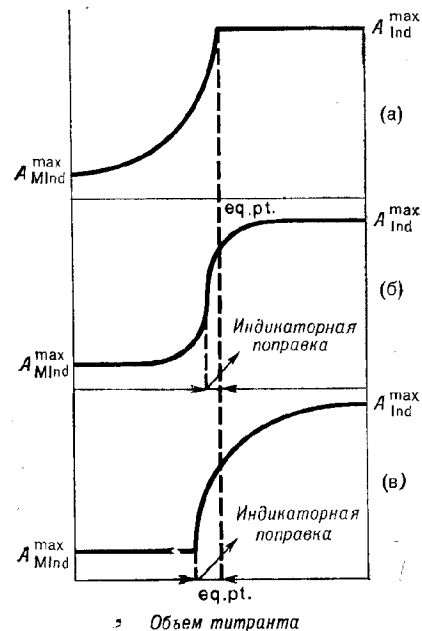


Рис. VI.7. Фотометрическое определение точки эквивалентности титрования при использовании индикаторов низкой, средней и высокой чувствительности.

в этом случае можно избежать необходимости делать поправку, если использовать индикатор в виде соединения $MInd$. При симметрично округленной кривой поглощения имеем случай (б), когда индикатор обладает средней чувствительностью; тогда поправка будет $0,5 C_{Ind}$.

Когда кривая поглощения имеет асимметричную форму, поглощение в точке эквивалентности $A_{eq.pt}$ рассчитывают из уравнения [22]

$$A_{eq.pt} = \frac{A_{Ind}^{max} + A_{MInd}^{max}[M]_{eq.pt}K_{MInd}}{1 + [M]_{eq.pt}K_{MInd}}, \quad (31)$$

где A_{Ind}^{max} и A_{MInd}^{max} — значения максимумов поглощения индикатора в свободном состоянии и в комплексе с металлом (рис. VI.7). Обычно эти значения определяются экспериментально путем последовательного добавления после титрования одной капли довольно концентрированного (например, 0,1 М) раствора комплексобразующего реагента или одной капли более концентрированного (например, насыщенного) раствора соли металла.

Поправка на индикаторную ошибку равна

$$[MInd]_{eq.pt} = \frac{A_{Ind}^{max} - A_{eq.pt}}{A_{Ind}^{max} - A_{MInd}^{max}} C_{Ind} \quad (32)$$

При построении кривых на рис. VI.7 делалось предположение: $A_{Ind}^{max} < A_{MInd}^{max}$. Тогда кривые будут перевернуты сверху вниз, но точки перегиба будут находиться на тех же местах.

Обозначения «индикаторы с низкой чувствительностью» и «индикаторы с высокой чувствительностью» относительны, а не абсолютны. Кривизна кривой поглощения зависит от главной реакции, и поэтому индикатор может быть низкочувствительным для одного случая титрования (когда $pM_{eq.pt} > pM_{trans}$), но высокочувствительным для другого случая (когда $pM_{eq.pt} < pM_{trans}$).

При титровании металла, концентрация которого относительно высока, например более 10^{-3} М, индикаторной ошибкой, как правило, можно пренебречь. В разбавленных же растворах для повышения точности титрования необходимо делать поправку на индикаторную ошибку.

При построении кривой зависимости поглощения от объема титранта точка изгиба кривой совпадает с точкой эквивалентности только в том случае, если $pM_{eq.pt} = pM_{trans}$, т. е. когда кривая поглощения симметрична. Стилл [30] показал, что для асимметричных кривых pM в точке изгиба равно

$$pM_{inf} = \frac{1}{2} \lg \frac{K_{MY}K_{MInd}}{C_M}, \quad (33)$$

В это выражение не входит концентрация индикатора C_{Ind} , поэтому оно справедливо для любой концентрации индикатора. Если C_{Ind} низка по сравнению с общей концентрацией металла C_M , уравнение (33) можно еще более упростить. Получается следующее удивительно простое соотношение между тремя основными величинами, характерными для фотометрического метода титрования:

$$3pM_{inf} = pM_{trans} + 2pM_{eq.pt} \quad (34)$$

Это значит, что если pM_{infl} определено экспериментально, то соответствующую ошибку можно вычислить из кривой рис. VI.8, считая, что

$$\Delta pM = pM_{infl} - pM_{eq.pt} = \frac{1}{3} (pM_{trans} - pM_{eq.pt}) = \frac{1}{6} \lg \frac{C_M K_{MInd}^2}{K_{MY}} \quad (35)$$

На рис. VI.8 показано, как изменяются величина ($pM_{infl} - pM_{eq.pt}$) и степень окраски в точке перегиба и в точке эквивалентности в зависимости от разности ($pM_{trans} - pM_{eq.pt}$). Если эта раз-

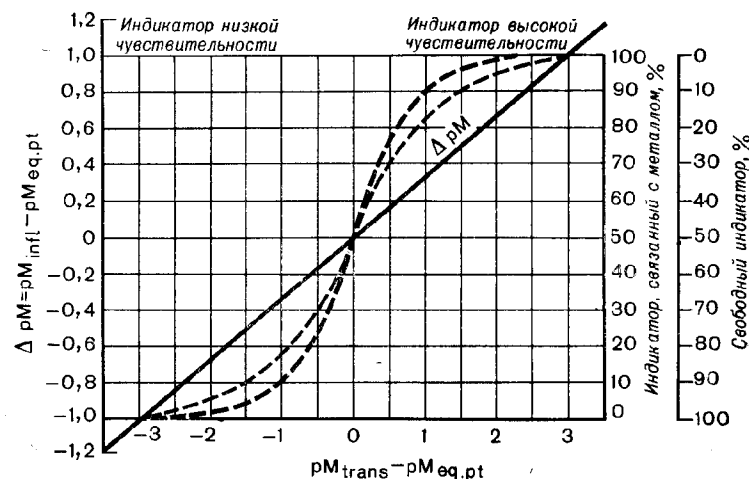


Рис. VI.8. Значения $\Delta pM = pM_{infl} - pM_{eq.pt}$ и степень изменения окраски (в процентах) в зависимости от величины $pM_{trans} - pM_{eq.pt}$ [32].

— — — — — в точке перегиба;
 в точке эквивалентности.

ность больше 1,5, кривая поглощения не отличается существенно от кривой точки перегиба, и экстраполяцией можно установить место точки перегиба. Однако в связи с этим следует отметить, что при линейной экстраполяции в области малых значений разницы ($pM_{trans} - pM_{eq.pt}$) надо быть очень внимательным. Теоретически точка перегиба, полученная путем линейной экстраполяции закругленной кривой, *никогда не совпадает точно* с точкой эквивалентности, и если константа устойчивости образовавшегося комплекса мала, то ошибка может быть большой [22]. Стилл показал, как учесть ошибки [31].

Если замеряется не поглощение, а пропускание света и по этим данным строятся кривые относительно объема титранта, тог-

да теоретическая обработка гораздо сложнее. Справедливо следующее уравнение [32]:

$$\frac{dT}{dV} = -2,3T \frac{dA}{dV}, \quad (36)$$

где T — пропускание света, V — объем титранта. Следовательно, отношение dT/dV изменяется в зависимости от пропускания, а место точки перегиба зависит от концентрации индикатора. Однако при очень низких концентрациях индикатора, т. е. при высоких значениях пропускания, T существенно не изменяется во время титрования, и можно допустить, что между dT/dV и $-dA/dV$ существует известная зависимость. Это значит, что точка перегиба кривой пропускания почти совпадет с точкой перегиба кривой поглощения.

Наконец, следует остановиться на предложенном недавно способе использования металлоиндикаторов при фотометрическом титровании. В отличие от визуальных способов титрования, когда изменение окраски идет постепенно, методы с применением фототитратора дают высокоточные результаты. Для этого используют фототитратор с двумя пучками света различной длины волны и две фотоячейки, подсоединенные к сопротивлению. В точке эквивалентности фототок равен нулю, если длины волн обоих лучей света являются «соответствующими»; это понятие предложено Рингбомом и др. [23]. Говорится, что две волны «соответствуют», если поглощение при этих длинах волн одинаково в растворе индикатора с определенным значением pM (обычно $pM_{eq.pt}$). При использовании соответствующих длин волн нулевая точка гальванометра, хотя и налаженная (с помощью шунтов или сопротивления) по бесцветному раствору в ячейке для титрования, совпадает с точкой эквивалентности при любой концентрации индикатора. Нет необходимости знать поглощение в точке эквивалентности; титрование проводят, используя максимальную чувствительность нуль-инструмента. Соответствующие длины волн можно найти при помощи раствора сравнения с точными значениями $pM_{eq.pt}$ и вследствие этого полностью устраняется необходимость вносить поправку на индикаторную ошибку. Более подробные сведения по этому вопросу читатель найдет в работе Рингбома и др. [23].

7. СТУПЕНЧАТОЕ ТИТРОВАНИЕ В ПРИСУТВИИ МЕТАЛЛОИНДИКАТОРОВ

В предыдущих разделах были рассмотрены реакции между индикатором и ионами *только одного* металла. На практике, однако, аналитик часто имеет дело с растворами, содержащими ионы нескольких металлов. Возникает вопрос, как отразится на изменении окраски взаимодействие индикатора не только с ионом металла

M_I , но и с ионом другого металла M_{II} ? Более того, если индикатор взаимодействует с ионами двух металлов, можно ли последовательно оттитровать оба металла?

Это зависит от констант устойчивости и поглощающей способности различных соединений в данной системе. Исследования показали, что при фотометрическом определении конечной точки титрования различия между константами устойчивости и поглощающей способностью могут быть очень малыми. Рассмотрим несколько примеров.

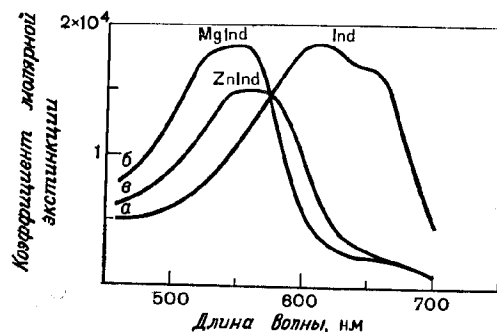


Рис. VI.9. Коэффициенты молярной экстинкции эриохромового черного Т и его комплексов с металлами при pH 9,8.

а — свободный индикатор; б — комплекс с магнием $MgInd$; в — комплекс с цинком $ZnInd$ [29].

Если металл M_I титровать комплексообразующим реагентом Y и использовать индикатор Ind , изменение окраски указывает на то, что M_IInd превратился в Ind . В присутствии иона другого металла — M_{II} , который дает с Y менее устойчивый комплекс, чем металл M_I , освобожденный индикатор прореагирует с M_{II} с образованием $M_{II}Ind$; в этом случае M_IInd превращается в $M_{II}Ind$. Чаще всего человеческий глаз не в состоянии различить окраски M_IInd и $M_{II}Ind$, тогда как, используя фотоэлектрический прибор и выбрав подходящую длину волны света, можно четко обнаружить изменение окраски.

Значение pM_I , соответствующее переходу $M_IInd \rightarrow M_{II}Ind$, получают путем комбинирования выражений для констант устойчивости обоих комплексов металлов с индикатором:

$$[M_{Ind}] = \frac{[M_{Ind}Ind] K_{M_{II}Ind}}{[M_{II}Ind] K_{M_IInd}} [M_{II}] \quad (37)$$

Изменение окраски происходит, когда $[M_IInd]/[M_{II}Ind] \approx 1$; тогда

$$pM_{Ind \text{ trans}} = \lg K_{M_IInd} - \lg K_{M_{II}Ind} + pM_{II} \quad (38)$$

Фотоэлектрическим методом можно обнаружить изменение окраски даже в том случае, если в начале титрования небольшая часть индикатора находится в виде M_IInd . Следовательно, не обязательно, чтобы $K_{M_IInd} > K_{M_{II}Ind}$, хотя при этих условиях изменение окраски более четко; достаточно, чтобы по крайней мере 5–10% индикатора было в виде M_IInd .

Приведем пример. Рассмотрим титрование раствора, содержащего цинк и магний, раствором ЭДТА с использованием индикатора эриохромового черного Т.

Кривые поглощения свободного индикатора и комплексов его с цинком и магнием при pH 9,7 показаны на рис. VI.9, а на рис. VI.10 даны результаты фотометрического титрования. Получается кривая характерного вида, на которой очень четко видны обе конечные точки. Закругленная форма скачка указывает на то, что индикатор обладает средней чувствительностью в обеих точках, т. е. точки перехода располагаются недалеко от точек эквивалентности. Этот факт согласуется с теорией, на что указывают расчеты [29], относящиеся к титрованию раствора, содержащего цинк и магний при концентрации каждого металла 10^{-3} моль·л⁻¹, раствором ЭДТА при pH 9,7; использовался аммиачно-аммонийный буфер при условии, что $[NH_3] = [NH_2] + [NH_4]$ примерно равно 0,1 моль·л⁻¹.

Значения констант, заимствованных из работы Рингбома [22], следующие:

$$\begin{aligned} \lg K_{Zn'Y} &= \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Zn(NH_3)} - \lg \alpha_{Y(Mg)} = 16,5 - 4,2 - 5,7 = 6,6; \\ \lg K_{Zn'Ind} &= \lg K_{ZnInd} - \lg \alpha_{Zn(NH_3)} - \lg \alpha_{Ind(Mg)} = 12,9 - 4,2 - 4,0 = 4,7; \\ \lg K_{MgY} &= \lg K_{MgY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 8,7 - 0,7 = 8,0; \\ \lg K_{MgInd} &= \lg K_{MgInd} - \lg \alpha_{Ind(H)} = 7,0 - 1,9 = 5,1; \\ pZn'_{eq. pt} &= \frac{1}{2} (\lg K_{Zn'Y} + pC_{Zn}) = \frac{1}{2} (6,6 + 3) = 4,8; \\ pZn'_{trans} &= \lg K_{Zn'Ind} = 4,7; \end{aligned}$$

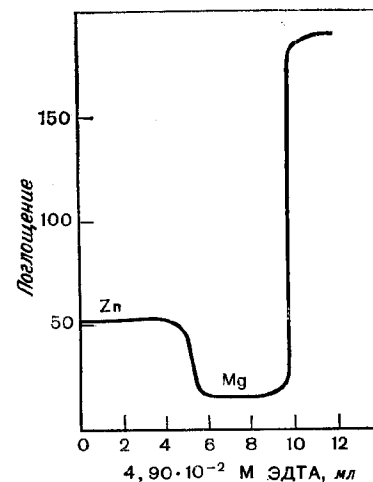


Рис. VI.10. Титрование цинка и магния $4,90 \cdot 10^{-2}$ М раствором ЭДТА при pH 9,7 (аммиачный буфер).

Точка эквивалентности при 5,28 и 9,87 мл; индикатор эриохромовый черный Т; конечный объем 190 мл. Использован спектрофотометр Бекмана В. 520 нм [29].

$$pMg_{eq. pt} = \frac{1}{2} (\lg K_{MgY} + pC_{Mg}) = \frac{1}{2} (8,0 + 3) = 5,5;$$

$$pMg_{trans} = \lg K_{MgInd} = 5,1$$

Значения $pZn'_{eq. pt} = 4,8$ и $pZn_{trans} = 4,7$ почти одинаковы, различие между $pMg_{eq. pt} = 5,5$ и $pMg_{trans} = 5,1$ тоже мало. Следовательно, кривые будут иметь закругленную форму, соответствующую средней чувствительности индикатора.

Если необходимо иметь более точные результаты, то по уравнению (31) вычисляют точные значения поглощения в точках эквивалентности. При использовании достаточно низкой концентрации индикатора (при большом пропускании раствора) количество измеренных единиц шкалы гальванометра можно считать приблизительно пропорциональным соответствующим значениям поглощения. Тогда

$$n_{eq. pt} \approx \frac{n_{Ind}^{max} + n_{MInd}^{max} [M']_{eq. pt} K_{M'Ind}}{1 + [M']_{eq. pt} K_{M'Ind}}, \quad (39)$$

где n — единицы шкалы гальванометра. Для данного примера в обеих точках эквивалентности $n_{eq. pt}$ равно 33 и 140 соответственно (рис. VI.10). Соответствующие им значения объемов совпадают с вычисленными теоретически.

Подобным образом можно использовать другие индикаторы для последовательного титрования двух металлов.

Например, максимумы поглощения комплексов кальция, магния и марганца с индикатором металлофталейном (фталейнокомплексон) находятся при одной и той же длине волны, но их коэффициенты молярной экстинкции значительно различаются. Поэтому если условные константы устойчивости сильно различаются (больше чем на 3 единицы), то при фотометрическом титровании получаются очень четкие конечные точки. Экспериментальные результаты согласуются с этими выводами [32]. При использовании в качестве комплексообразующего реагента диэтилтриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) последовательное титрование марганца и кальция или марганца и магния дает хорошие результаты.

При описании различных вариантов фотометрического титрования Флашка [4] применил термин «индикатор ступеньки» и «индикатор наклонной части кривой». Обычные металлоиндикаторы считаются «индикаторами ступеньки». Ступеньки появляются во всех случаях, описанных в предыдущем разделе (т. е. при использовании индикаторов высокой, средней и низкой чувствительности). Наклонная часть кривой появляется тогда, когда один из компонентов главной реакции изменяет при титровании свою окраску. Например, медь можно титровать фотометрически раствором ЭДТА в отсутствие индикатора, т. е. сама система служит индикатором и точка эквивалентности является точкой пересечения

обеих кривых поглощения. Соль меди можно добавлять в качестве индикатора при титровании других металлов. Например, Андервуд [33] описывает метод титрования висмута в этих условиях. Так как комплекс ЭДТА с висмутом более устойчив, чем комплекс с медью, висмут реагирует раньше меди, и, пока не закомплексуются все ионы висмута, окраска раствора не изменяется. Затем начинается образование интенсивно окрашенного комплекса ЭДТА с медью и при этом кривая поглощения делает резкий подъем.

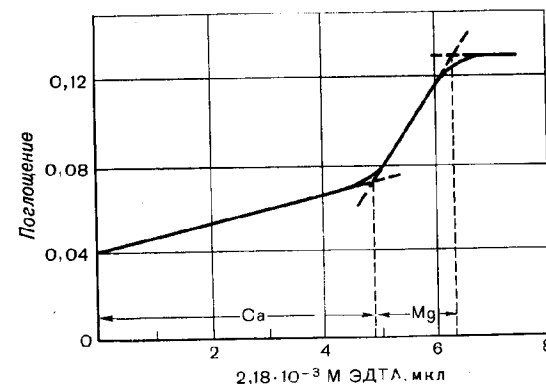


Рис. VI.11. Фотометрическое титрование малых количеств кальция и магния раствором ЭДТА при pH 10.

Индикатор кальмагит; объем буферного раствора 0,5 мл; длина волны 622 нм [9].

Металлоиндикаторы (в обычном смысле этого слова) можно тоже использовать подобным образом. Их добавляют к раствору в очень больших концентрациях, даже в больших, чем концентрация металла S_m . Флашка и Сойер [9] описывают «метод наклонов» для титрования кальция и магния раствором ЭДТА в присутствии индикатора кальмагита в количестве, которое больше эквивалентного кальцию и магнию. Так как $K_{CaY} > K_{MgY}$ (но $K_{CaInd} < K_{MgInd}$) и поглощение $MgInd$ при данной длине волны больше поглощения $CaInd$, кривая на рис. VI.11 резко поднимается. Индикатор не взаимодействует с кальцием в первой точке перегиба (случай «высокой чувствительности»), а с магнием — во второй экстраполированной точке перегиба. Однако при высокой концентрации магния кривизна кривой поглощения при второй точке перегиба выражена более четко, поэтому экстраполированная точка перегиба дает завышенные результаты.

Флашка с сотр. [6, 7] сообщает еще о других возможностях последовательного титрования металлов. Кривые поглощения комплексов, образованных металлоиндикатором цинком с кадмием и

цинком, сильно различаются; комплексообразователь этиленгликоль-бис-(2-аминоэтиловый эфир)тетрауксусная кислота (ЭГТА) образует более устойчивый комплекс с кадмием, чем с цинком ($K_{\text{CdX}} = 10^{15,6}$; $K_{\text{ZnX}} = 10^{12,8}$). При добавлении аммиака соответствующей концентрации разность между условными константами может существенно увеличиваться. Значит, можно последовательно титровать кадмий и цинк. Более того, в этом же растворе можно определить кальций; кальций оттитровывается после кадмия, но раньше цинка. При избытке индикатора получается линейная кривая с двумя точками перегиба.

Титрование кадмия и цинка раствором ЭГТА можно также проводить в присутствии индикатора мурексиды [7].

8. ВОПРОСЫ, КАСАЮЩИЕСЯ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОИНДИКАТОРОВ

Данные для ряда некоторых обычно используемых индикаторов представлены в следующей части этой главы. На их основании можно определять значения pM , при которых металлоиндикатор изменяет окраску при различных значениях pH . Значения pM' входят из уравнения

$$pM'_{\text{trans}} = pM_{\text{trans}} - \lg \alpha_M, \quad (40)$$

как это описано в разд. 3 настоящей главы.

Значение α_M зависит от концентрации лигандов, т. е. буферных соединений, маскирующих агентов и наличия гидроксильных ионов; эти значения берут из соответствующих таблиц [22].

Таким образом сопоставляют чувствительности различных индикаторов при различных экспериментальных условиях и выбирают наиболее подходящий индикатор для титрования данного металла.

Определение точных значений всех констант устойчивости сложных индикаторов, в частности многоосновных кислот с большим числом способных к диссоциации протонов, требует проведения очень трудоемких опытов. В ряде таких случаев можно экспериментально определить значение условной константы устойчивости $K_{M\text{Ind}'}(M\text{Ind})$, выраженной равенством

$$K_{M\text{Ind}'}(M\text{Ind})' = \frac{[M\text{Ind}']}{[M][\text{Ind}']} = \frac{[\text{индикатор, связанный с металлом}]}{[M][\text{индикатор, не связанный с металлом}]}, \quad (41)$$

и при этом не знать точных значений последовательных констант устойчивости индикатора — кислоты. Такое определение проводится сравнительно легко, особенно фотометрическим методом. Ряд значений pM_{trans} , приводимых в следующей части этой главы, был определен именно в таких опытах.

Наклон кривой, построенной в соответствующих координатах pM_{trans} и pH раствора, зависит от количества водородных ионов, от-

деляемых индикатором, и указывает на свойства образованных комплексов металла с индикатором. Это становится ясным из рассмотрения следующих реакций:

Реакции	Изменение pM , соответствующее смещению на 1 единицу pH (в единицах pM)
$\text{Ind} + M = M\text{Ind}$	0
$H\text{Ind} + M = M\text{Ind} + H$	1
$H\text{Ind} + M = MH\text{Ind}$	0
$H\text{Ind} + 2M = M_2\text{Ind} + H$	0,5
$2H\text{Ind} + M = M\text{Ind}_2 + 2H$	2
$H_2\text{Ind} + M = M\text{Ind} + 2H$	2
$H_2\text{Ind} + M = MH\text{Ind} + H$	1
$H_2\text{Ind} + 2M = M_2\text{Ind} + 2H$	1
$H_3\text{Ind} + M = M\text{Ind} + 3H$	3
$H_3\text{Ind} + M = MH\text{Ind} + 2H$	2
$H_3\text{Ind} + 2M = M_2\text{Ind} + 3H$	1,5

Однако при некоторых значениях pH могут одновременно существовать несколько протонированных частиц индикатора, и тогда изменение окраски индикатора проходит через промежуточные оттенки (рис. VI.5). Поэтому не всегда можно однозначно интерпретировать кривые зависимости pM_{trans} от pH .

Иногда некоторые нежелательные явления мешают нормальному действию металлоиндикатора. Индикатор на данный ион металла может оказаться «блокированным» ионами другого металла, если комплекс его с мешающими ионами очень устойчив или инертен [25]. Поэтому примеси даже в очень малой концентрации могут влиять на изменение окраски. Так, например, эриохромовый черный Т образует комплексы с кобальтом, никелем, медью, железом и титаном, которые не разрушаются при добавлении ЭДТА. Прямое титрование этих металлов в присутствии эриохромового черного Т невозможно, а если необходимо оттитровать другие металлы, например кальций или магний, нужно обязательно маскировать даже очень малые количества мешающих металлов. Для маскирования кобальта, никеля, меди и металлов платиновой группы применяют цианид калия; алюминий или титан маскируют триэтаноломином, тайроном или фторид-ионом [15, 25]. Железо превращают в ферроцианид, а многие металлы, присутствующие в следовых количествах, осаждают в виде сульфидов. Блокирование индикатора можно в ряде случаев уменьшить или совсем устранить добавкой спирта [14]. Внесение небольшого количества комплексообразующего реагента, например *o*-фенантролина, предуп-

реждает явление блокирования индикатора, которое часто зависит от кинетических факторов [16].

Металлоиндикаторы находят применение главным образом при определении конечной точки комплексометрического титрования или титрования с осаждением. Их можно также использовать как реагенты в фотометрическом анализе или даже как титрант при определении металлов. Металлоиндикаторы применяются часто в качестве «буферов металлов» [3]; значения pM измеряются фотометрически с высокой точностью [22, 24].

Несколько слов следует сказать об индикаторах, которые не являются металлохромными соединениями, а бесцветны и используются в очень высоких концентрациях. Примерами индикаторов на железо(III) могут быть роданид, салицилат, сульфосалицилат и тайрон (пирокатехин-3,5-дисульфонат натрия). Эти индикаторы обычно менее чувствительны, чем индикаторы-красители, а интенсивность окраски, определяемая человеческим глазом, редко соответствует молярности меньше 10^{-5} , т. е. эмпирически определенная чувствительность индикатора pM'_{trans} , как правило, меньше 5. Эти индикаторы считаются также «индикаторами наклонной части кривой».

Теория таких индикаторов подобна теории металлохромных индикаторов. Однако, если работать с большим количеством индикатора, условная константа комплекса металла, образовавшегося в результате главной реакции, будет меньше и подъем pM' тоже меньше. Это влияние можно рассчитать путем подстановки значения коэффициента ($a_{M(\text{ind})}$) в уравнение (15). Таким образом, можно теоретически рассмотреть реакцию титрования железа(III) в присутствии роданида в качестве индикатора [22]. Аналогично можно рассмотреть и другие титриметрические методы с использованием немаллохромных индикаторов.

Во всех случаях применения различного вида металлоиндикаторов нужно хорошо знать их равновесия, которые являются отправной точкой. Однако теория может быть представлена по-разному. Автор предпочел использовать метод приближения, по которому ясно видна аналогия между металлоиндикаторами и кислотно-основными индикаторами. Величина pM'_{trans} служит основой для теоретического рассмотрения, а использование условных констант устойчивости упростило математические выводы даже при наличии помех, вызванных побочными реакциями. Главная цель состояла в том, чтобы показать, как надо применять на практике металлоиндикаторы. Существуют и другие предложения относительно подхода к металлоиндикаторам, в частности для объяснения фотометрических методов титрования в присутствии индикаторов. Здесь можно упомянуть работы ряда авторов [8, 10, 11, 13, 19, 34]. В следующей части этой главы дано описание индикаторов, основанное на их структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

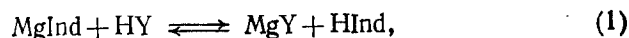
1. Anderegg G., Flaschka H., Sallman R., Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta*, **37**, 113 (1954).
2. Biedermann W., Schwarzenbach G., *Chimia, Switz.*, **2**, 1 (1948).
3. Chaberek S., Martell A. E., *Sequestering Agents*, J. Wiley, New York, 1959.
4. Flaschka H., *Pure and Applied Chemistry*, **10**, 165 (1965).
5. Flaschka H., Abdine H., *Chemist-Analyst*, **45**, 58 (1956).
6. Flaschka H., Butcher J., *Microchim. Acta*, **1964**, 401.
7. Flaschka H., Carley F. B., *Talanta*, **11**, 423 (1964).
8. Flaschka H., Khalafalla S., *Z. analyt. Chem.*, **156**, 401 (1957).
9. Flaschka H., Sawyer P., *Talanta*, **9**, 249 (1962).
10. Fortuin J. M. H., Karsten P., Kies H. L., *Anal. Chim. Acta*, **10**, 356 (1954).
11. Headridge J. B., *Photometric Titrations*, Pergamon Press, London, 1961.
12. Körbl J., Přibil R., *Coll. Czech. Chem. Comms.*, **22**, 1122 (1957).
13. Kotrlý S., *Anal. Chim. Acta*, **29**, 552 (1963).
14. Luchesi C. A., Hirn C. F., *Analyt. Chem.*, **32**, 1191 (1960).
15. Přibil R., *Coll. Czech. Chem. Comms.*, **19**, 465 (1954).
16. Přibil R., *Talanta*, **3**, 91 (1959).
17. Reilley C. N., Flaschka H., Laurent S., Laurent B., *Analyt. Chem.*, **32**, 1218 (1960).
18. Reilley C. N., Schmid R. W., *Analyt. Chem.*, **30**, 947 (1958).
19. Reilley C. N., Schmid R. W., *Analyt. Chem.*, **31**, 887 (1959).
20. Ringbom A., *J. Chem. Educ.*, **35**, 282 (1958).
21. Ringbom A., *Complexation Reactions in «Treatise on Analytical Chemistry», Part I, Vol. I, Ch. 14*, Kolthoff I. M., Elving P. J. (eds.), Interscience, New York — London, 1959.
22. Ringbom A., *Complexation in Analytical Chemistry*, J. Wiley-Interscience, New York — London, 1963.
23. Ringbom A., Skrifvars B., Still E., *Analyt. Chem.*, **39**, 1217 (1967).
24. Ringbom A., Wänninen E., *Analyt. Chim. Acta*, **11**, 153 (1954).
25. Schwarzenbach G., Flaschka H., *Die komplexometrische Titration*, 5th ed., F. Enke, Stuttgart, 1959.
26. Schwarzenbach G., Biedermann W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 678 (1948).
27. Schwarzenbach G., Gysling H., *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1314 (1949).
28. Sillén L. G., Martell A. E., *Stability Constants*, 2nd ed., Chemical Society (London), Spec. Publ., **17** (1965).
29. Skrifvars B., Ringbom A., *Analyt. Chim. Acta*, **36**, 105 (1966).
30. Still E., *Acta Academiae Aboensis, Ser. B*, **24**, 5 (1964).
31. Still E., *Suomen Kemistilehti*, **B41**, 33 (1968).
32. Still E., Ringbom A., *Analyt. Chim. Acta*, **33**, 50 (1965).
33. Underwood A. L., *Analyt. Chem.*, **26**, 1322 (1954).
34. Underwood A. L., *Photometric Titrations*, in «Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation», Vol. 3, C. N. Reilley (ed.), Wiley-Interscience, New York, 1964.
35. Яцимирский К. Б., Васильев В. П., *Константы нестойкости комплексных соединений*, М., Изд-во АН СССР, 1959.

Б. МЕТАЛЛОИНДИКАТОРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Э. Веннинен

ВВЕДЕНИЕ

При комплексометрическом титровании ион металла M и комплексообразующий реагент Y обычно реагируют в эквимольных количествах. Для установления конечной точки титрования принято использовать один из металлоиндикаторов, образующих комплексы с ионами металла; эти комплексы должны отличаться по окраске от самого индикатора. Например, при титровании магния этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА, H_4Y) при pH 10 в присутствии эриохромового черного Т (H_2Ind) красный цвет комплекса индикатора с магнием изменится на синий, когда равновесие реакции сместится вправо:



где $MgInd$ — комплекс металла с индикатором, HY — комплексообразующий реагент, MgY — комплекс магния с реагентом, $HInd$ — свободный индикатор при pH 10.

Многие типы соединений образуют окрашенные комплексы с ионами металлов, и их можно использовать в качестве индикаторов при комплексометрических методах титрования, если подобрать подходящие экспериментальные условия.

Цветная реакция должна быть в достаточной степени избирательной, а значение константы устойчивости комплекса с индикатором достаточно высоким. Однако эта константа не должна превышать значения константы устойчивости комплекса металла с реагентом. В противном случае реакция (1) не пойдет, и тогда говорят, что она блокирована [2].

Металлоиндикаторы обычно представляют собой многоосновные кислоты, которые меняют свою окраску с изменением кислотности раствора. Поэтому при работе с такими индикаторами необходимо добавлять в раствор буферную смесь.

Теория использования металлоиндикаторов в комплексометрии рассмотрена Рингбомом на основе так называемой *условной константы* в гл. VIA. Условная константа комплекса $MInd$, образован-

ного в результате взаимодействия иона металла M с индикатором H_nInd в молярном соотношении 1 : 1, дается выражением [см. также гл. VIA, уравнение (18)]

$$K_{M'Ind} = [MInd] / ([M'] [Ind']), \quad (2)$$

где $[Ind']$ — концентрация индикатора, не связанного в комплекс $MInd$ с металлом [см. гл. VIA, уравнение (3)], а $[M']$ — концентрация иона металла, который не связан с индикатором в виде комплекса $MInd$ и не находится в виде комплекса с реагентом MY . Концентрация иона металла $[M']$ — это то же самое количество, которое входит в выражение для условной константы комплекса MY [см. гл. VIA, уравнение (16)]:

$$K_{MY} = [MY] / [M'] [Y'] \quad (3)$$

Коэффициент побочной реакции α_M [см. гл. VIA, уравнение (15)], на который делится константа устойчивости комплекса MY при оценке условной константы, одинаков для обеих конкурирующих реакций, происходящих во время титрования.

В момент изменения окраски индикатора $[MInd] = [Ind']$, поэтому уравнение (2) [см. гл. VIA, уравнение (20)] можно написать в следующем виде:

$$pM'_{trans} = \lg K_{M'Ind} = \lg K_{MInd} / \alpha_M \alpha_{Ind}, \quad (4)$$

где α_{Ind} — коэффициент побочной реакции, в котором учитываются все конкурирующие реакции иона индикатора с другими ионами, но не с ионом определяемого металла [см. гл. VIA, уравнение (5)].

Может показаться странным, когда говорят, что индикатор меняет окраску при некотором значении pM' . В действительности каждый металлоиндикатор изменяет цвет при определенных значениях pM ($pM = pM' + \lg \alpha_M$), так же как кислотно-основной индикатор при данном pH . В практическом отношении при расчетах удобнее использовать значения pM' , особенно в тех случаях когда надо определить ошибки титрования [9].

Более редкие случаи побочной реакции комплекса металла с индикатором, $MInd$, рассмотрены в гл. VIA.

В дальнейшем значения pM_{trans} , т. е. значения pM в точке перехода окраски для различных соединений ионов металлов с металлоиндикаторами, приведены в описании отдельных индикаторов при условии, что известны значения констант устойчивости этих комплексов. Из описанных 209 индикаторов только для одной трети известны константы устойчивости их комплексов с металлами. Недостаток сведений объясняется тем, что редко можно располагать достаточно чистым индикатором для точного определения констант устойчивости комплексов их с металлами. В качестве примера можно привести широко используемый индикатор му-

рексид, константы устойчивости комплексов которого со многими металлами неизвестны из-за того, что торговый препарат индикатора может содержать менее 20% пурпурата аммония и различные количества урамила и аллоксантина [3], от которых его очень трудно очистить.

Однако проведена огромная работа по получению индикаторов достаточной чистоты для определения констант устойчивости их комплексов с металлами, водородом и гидроксидом. Во многих случаях исследователи приводят значения констант и не указывают условий, при которых происходило их определение. Для теоретических расчетов было бы весьма желательно знать значения pH а также учитывать побочные реакции ионов металла и индикатора. Перед составлением таблиц следует перевести значения кажущихся или условных констант в соответствующие значения констант устойчивости.

В случае если ион металла и индикатор реагируют не в соотношении 1:1, а в каком-то другом молярном соотношении, значение так называемой общей константы устойчивости определяется уравнением

$$\beta_{m,n} = [M_m \text{Ind}_n] / [M]^m [\text{Ind}]^n \quad (5)$$

и его следует приводить в таблицах.

Если известны значения этих констант, то расчет значений pM_{trans} для системы металл — индикатор не составляет труда. Значения pM_{trans} можно легко получить, подставляя соответствующие значения коэффициентов побочных реакций α_m в уравнение

$$pM'_{\text{trans}} = pM_{\text{trans}} - \lg \alpha_m \quad (6)$$

Много значений коэффициента α приведено в таблицах в монографии Рингбома [9].

СТРУКТУРА МЕТАЛЛОИНДИКАТОРОВ

Органические красители, используемые в качестве металлоиндикаторов, содержат по меньшей мере две ауксохромные группы [10]. В свою очередь эти группы могут содержать один или два атома азота либо один атом кислорода, связанные с углеродным скелетом, имеющим сопряженные двойные связи.

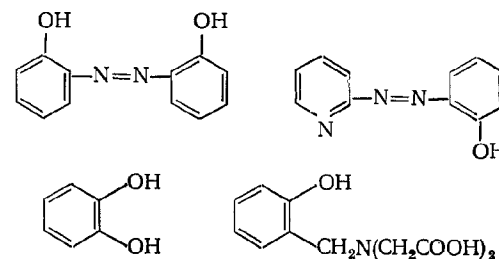
Обычно молекула красителя присоединяет ион металла только в том случае, если она содержит кроме электронодонорных атомов ауксохромных групп еще другие электронодонорные атомы, причем в положении, благоприятном для образования с ионом металла пятичленных хелатных циклов. Такие циклы очень устойчивы. Если ауксохромной группой металлоиндикатора является азогруппа, то в *орто*-положении к ней имеется дополнительная группа, содержащая донорный атом. Это может быть, например, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ или $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Во многих случаях ко-

эффициент молярной экстинкции окрашенного комплекса иона металла с металлоиндикаторным красителем составляет величину порядка 10^4 .

Однако ион металла связывает электроны донорного атома индикатора слабее, чем ион водорода. Поэтому при образовании или диссоциации комплекса металла изменение окраски гораздо слабее, чем при присоединении или отделении иона водорода (кислотно-основные свойства). Изменение окраски, связанное с образованием комплекса металла, может быть очень четким, если при этом происходит замещение протона. Краситель эриохромовый черный Т при pH 7—10, когда атом водорода входит в фенольную гидроксильную группу, имеет синий цвет; если же краситель образует комплекс с магнием, этот атом водорода замещается на металл и окраска становится красной. При $pH > 12$ отщепляется водород фенольной группы, и тогда анион индикатора Ind^{2-} приобретает красновато-коричневый цвет. Если теперь присоединится ион магния, то трудно будет различить изменение окраски на красную.

Подобными свойствами обладает индикатор ксиленоловый оранжевый; при значениях pH выше 6 его нельзя использовать для визуальных определений, потому что в этих условиях комплекс металла и незакомплексованный индикатор окрашены в красный цвет. При $pH < 6$ незакомплексованный индикатор имеет желтую окраску, поэтому изменение окраски очень четкое.

Таким образом, металлоиндикаторы содержат специфические группы, способные участвовать в образовании хелатов и поглощать свет. Эти группы могут быть присоединены к бензольному кольцу в следующих положениях:



Бензольные кольца могут иметь дополнительные заместители.

Так как в этой главе особое внимание уделяется таблицам индикаторов, то связь между окраской и структурой красителя подробно не рассматривается. По этому вопросу следует обратиться к работам Джастера [4] и Бока [1].

С помощью трехцветной колориметрии [8] можно установить, какой из индикаторов наиболее резко изменяет свою окраску. Если конечную точку определять визуально, то чувствительность человеческого глаза к различным цветам имеет решающее значение.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОИНДИКАТОРОВ

Окраска органических красителей обуславливается хромоформными группами: присоединение катиона какого-нибудь металла изменяет распределение электронов в молекуле красителя. Индикаторы, с которыми происходят такие изменения, Шварценбах [10], а также Кёрбль и Пришибил [5] назвали металлоиндикаторами в отличие от индикаторов, образующих с ионами металла окрашенные комплексы и в которых ион металла является хромофором. Индикатором последнего типа является тайрон, который реагирует с ионом железа (III) с образованием соединения темно-зеленого цвета. К третьей группе индикаторов относятся металлы с незаполненными $3d$ -оболочками, образующие окрашенные ионы в растворе. Так как интенсивность окраски таких растворов слабая, эти ионы лишь в исключительных случаях используются в комплексометрическом титровании в качестве индикаторов. Пришибил считает, что имеется еще одна группа индикаторов, к которой относятся соединения, образующие осадки или коллоидные частицы с ионами металла.

Металлоиндикаторы, составляющие первую группу, Пришибил назвал металлохромными индикаторами, но их называют также хелатохромными индикаторами [7].

За последние годы число этих индикаторов так быстро возросло, что пришлось их классифицировать, причем в основу классификации взято не образование окраски, а их химическое строение. Сюда же были включены соединения, образующие комплексы с металлами, в которых хромофором является металл.

Индикаторы, содержащие азогруппу, образовали группу А. В группу Т вошли индикаторы, которые являются производными трифенилметана. Все остальные индикаторы образуют группу П. Такое подразделение на группы применял и Пришибил [6]. Каждая группа подразделяется на несколько подгрупп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bock H., Angew. Chem., 77, 469 (1965).
2. Flaschka H., Fortschr. Chem. Forsch., 3, 253 (1955).
3. Gysling H., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, 32, 1497 (1949).
4. Juster N. J., J. Chem. Educ., 39, 596 (1962).
5. Kőrbl J., Přibil R., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 1122 (1957).
6. Přibil R., Komplexometrie, Band I, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1960.
7. Püschel R., Lassner E., Chemist Analyst, 49, 58 (1960).
8. Reilley C. N., Flaschka H., Laurent S., Laurent B., Anal. Chem., 32, 1218 (1960).
9. Ringbom A., Complexation in Analytical Chemistry, Interscience Publishers New York, 1963.
10. Schwarzenbach G., Experientia Suppl. V, 1956, 162.

ПОЯСНЕНИЯ К ТАБЛИЦАМ МЕТАЛЛОИНДИКАТОРОВ

Металлоиндикаторы размещены в таблицах VIБ.1—VIБ.3 согласно классификации, в алфавитном порядке тривиальных названий внутри каждой группы. Приведены следующие данные:

1. Химическое название;
2. Синонимы;
3. Формула (если она известна);
4. Порядковый номер красителя, согласно Указателю красителей Общества красильщиков и художников-колористов, Брэдфорд, Йоркшир, Англия, 1958;
5. Состояние, в котором чаще всего используется индикатор (раствор или твердое состояние);
6. Значения констант диссоциации и комплексообразования (если они известны);
7. Перечень металлов, которые можно непосредственно титровать комплексометрически в присутствии данного индикатора. В таблице не указаны металлы, которые определяются косвенными методами или методом обратного титрования. Каждый металлоиндикатор можно использовать для такого вида титрований; теоретические положения даны в гл. VIА, разд. 5.

В таблицах VIБ.4а и VIБ.4б даны значения коэффициентов побочных реакций $\lg \alpha_{\text{Ind(H)}}$ [см. часть VIА, уравнение (5)] и значения pM_{trans} для металлоиндикаторов, константы диссоциации и комплексообразования которых известны.

Последняя табл. VIБ.5 представляет собой указатель в алфавитном порядке названий и синонимом металлоиндикаторов для облегчения поиска их в предыдущих таблицах.

Флуоресцентные и люминесцентные индикаторы в эти таблицы не включены, так как они рассматриваются в томе 2 книги.

МЕТАЛЛОИНДИКАТОРЫ

Таблица VIБ.1

А. АЗОКРАСИТЕЛИ

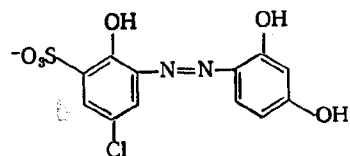
Азогруппа может находиться между различными циклами, которые являются основным признаком подразделения на подгруппы:

Подгруппа	Положение азогруппы между циклами	Число индикаторов
АББ	Бензол и бензол	13
АБИ	Бензол и имидазол	1
АБН	Бензол и нафталин	47
АБП	Бензол и пиридин или пирозолин	9
АБТ	Бензол и тиазол	5
АБХ	Бензол и хинолин	1
АНИ	Нафталин и имидазол	1
АНН	Нафталин и нафталин	21
АНП	Нафталин и пиридин или пирозолин	6
АНТ	Нафталин и тиазол	4
АНХ	Нафталин и хинолин	7
АПХ	Пиридин и хинолин	1
		116

АББ 1. Омегахромовый Гарнета

5-Хлор-3-(2,4-диоксифенилазо)-2-оксибензолсульфокислота

Синоним: люмогаллион



С. И. Протравной красный 72

Рабочий раствор: 0,1%-ный спиртовой (?)

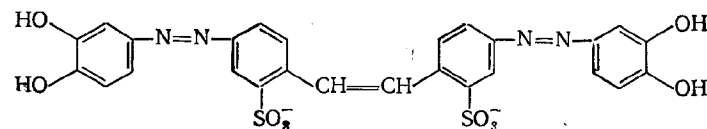
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ni	4	Розовая/желтая	Ацетатный буфер, горячий раствор	1

1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 46, 86 (1957); Chemist Analyst, 47, 2 (1958).

АББ 2. Стильбазо R

4,4'-Бис-(3,4-диоксифенилазо)-2,2'-стильбендисульфокислота



Рабочий раствор: 0,5%-ный водный

Применение:

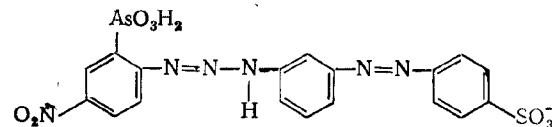
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	3,8	Фиолетовая/желтая	Ацетатный буфер	1
Th	3,8	» »	» »	1

1. Ditz J., Z. anal. Chem., 178, 274 (1960/1961).

АББ 3. Сульфарсацен

3'-[2-Арсоно-4-нитрофенилдиазоамидо]азобензол-4-сульфокислота

Синоним: сульфарсен



Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	H ₂ Ind	HInd
pK	5,12	8,52	11,7

21*

Константы комплексообразования [1]:

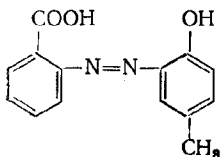
	Cd—HInd	Ni—HInd	Pb—HInd	Zn—HInd
$\lg K_{11}$	6,42	5,32	10,52	6,8
pH	9,5—10			

Значения $\lg \alpha_{\text{HInd}(H)}$ см. табл. VIB.4a.

Применение: для определения металлов Cd, Ni, Pb, Zn [Парташников М. З., Шафран И. Г., Ж. анал. хим., 20, 313 (1965)].

АББ 4. Хромовый бордовый В

o-(6-Окси-м-толилазо)бензойная кислота



С. I. 14210

Рабочий раствор: 0,1%-ный водный
Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd
pH	< 7	7—10
Окраска	Желтая	Фиолетовая

Применение:

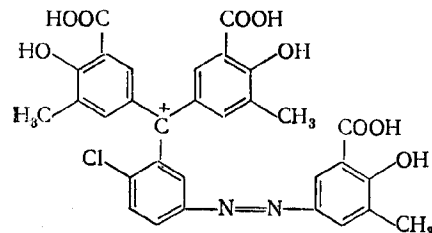
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Mg	10	Желтая/фиолетовая	Аммиачный буфер	1
Zn	10	» »	» »	1

1. Bognar J., Jellinek O., Kohaszati Lapok., 91, 508 (1958); С.А., 53, 10 603 (1959).

АББ 5. Хромовый зеленый G

5-{3-[α-(3-Карбокси-5-метил-4-оксоциклогексациен-2,5-илиден-1)-3-карбокси-4-окси-5-метилбензил]-4-хлорфенилазо}-2,3-крезотиновая кислота

Синоним: хромоксановый зеленый GG



С. I. 43840

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11	Красная/зеленая	Аммиачный буфер	1
Cu	8	Красная/оранжевая		1
Mg	11	Красная/зеленая		1
Ni	11	» »		1
Th	4,8	Фиолетовая/красная		1
V(IV)	4	» »		1

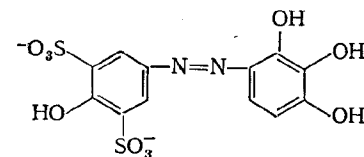
1. Мустафин И. С., Кашковская Е. А., Завод. лаб., 23, 519 (1957).

АББ 6. Хромовый красно-коричневый 5RD

4-(3,5-Дисульфо-4-оксифенилазо)пирогаллол

Синонимы: галлохромовый коричневый 5RD;
хромовый коричневый RR

С. I. 1 340



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

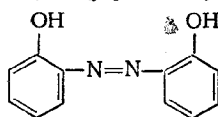
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Th	2,5—3,5	Винно-красная/желтая	Ацетатный буфер	1

1. Zaki M. R., Shakir K., Z. anal. Chem., 177, 196 (1960).

АББ 7. DHAВ

1-(2-Оксифенилазо)-2-оксибензол



Рабочий раствор: спиртовой

Константы диссоциации [1, 3]:

	H ₂ Ind	HInd
pK	7,8	11,5
Окраска	Желтая	Пурпурная

Константы комплексообразования [1, 2]:

	Mg	Al	Ga	In
lgβ ₁₁	6,4	16,0	15,9	16,0
lgβ ₁₂		22,6	24,4	21,6

Окраска комплексов желтая

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{травы} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

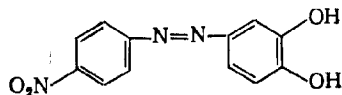
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Mg	10	Желтая/пурпурная	3

1. Olsen R., Diehl H., Anal. Chem., 35, 1142 (1963).
2. Kirby J. R., Milburn R. M., Saylor J. H., Anal. Chim. Acta, 26, 458 (1962).
3. Diehl H., Ellingboe J., Anal. Chem., 32, 1120 (1960).

АББ 8. DHNAV

4-(4-Нитрофенилазо)-1,2-диоксибензол

Синоним: *n*-нитробензолазопирокатехин

Рабочий раствор: 0,1%-ный спиртовой

Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pH	< 8	8—12	> 13
Окраска	Желтая	Пурпурная	Синяя

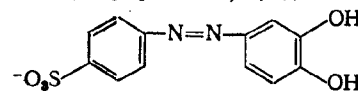
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	0,1 М HNO ₃	Красная/желтая		1
Cu	13	Красная/синяя	Аммиачный буфер	1
Th	HNO ₃	Красная/желтая		1
Zr	1,5—2,2 М HCl	» »	Горячий раствор	2, 3

1. Kőrbl J., Kraus E., Jancik F., Přibit R., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 1416
2. Подуэтов Н. С., Кононенко Л. И., Суричан Т. А., Завод. лаб., 23, 660 (1957).
3. Hung S., Chang H., Hua Hsueh Hsueh Pao, 30, 492 (1964); C. A., 62, 5891 (1965).

АББ 9. DHSAB

4-(4-Сульфопенилазо)-1,2-диоксибензол



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pH	< 8	8—12	> 13
Окраска	Желтая	Красная	Пурпурная

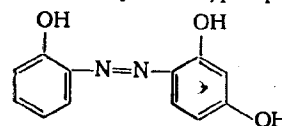
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Bi	0,1 М HNO ₃	Красная/желтая	1
Th	HNO ₃	» »	1

1. Kőrbl J., Kraus E., Jancik F., Přibit R., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 1416 (1957).

АББ 10. HBR

4-(2-Оксифенилазо)резорцин



Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pK	6,6	8,7	12,2
Окраска		Красная	

Константы комплексообразования [1]:

	Ca	Mg
lgβ ₁₁	3,4	4,7

Окраска комплексов желтая

Значения $\lg \alpha_{\text{Ind(H)}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

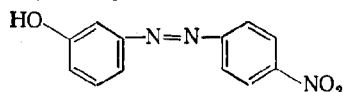
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	10	Желтая/красная	Аммиачный буфер	1
Mg	10	» »	» »	1

1. Diehl H., Ellingboe J., Anal. Chem., 32, 1120 (1960).

АББ 11. HNAB

4-(3-Оксифенилазо)нитробензол



Рабочий раствор: 0,1%-ный спиртовой

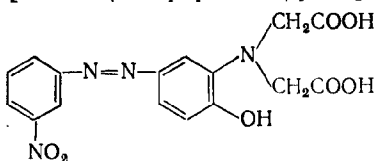
Применение:

Металл	Изменение окраски	Литература
Cu	?/синяя	1

1. Přibil R., Komplexometrie, Band II, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962, p. 33.

АББ 12. HNPIDA

[2-Окси-5(3-нитрофенилазо)фенил]иминодиуксусная кислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный (?)

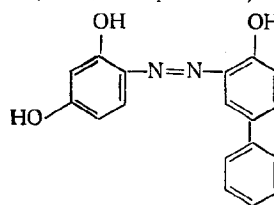
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	12,5	Желтая/красная	Раствор NaOH	1

1. Chrzaszczewski J., Wronski M., Goworek W., Zeszyty Nauk. Univ. Łódź, 6, 107 (1959); C. A., 55, 4395 (1961).

АББ 13. HPBR

2-(2,4-Диоксифенилазо)-4-фенил-1-оксибензол



Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pK	6,7	8,1	11,4

Окраска Красная

Константы комплексообразования [1]:

	Ca	Mg
lgβ ₁₁	3,1	5,1

Окраска комплексов желтая

Значения $\lg \alpha_{\text{Ind(H)}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

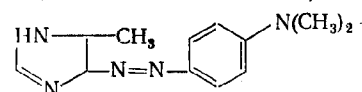
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	10	Желтая/красная	Аммиачный буфер	1

1. Diehl H., Ellingboe J., Anal. Chem., 32, 1120 (1960).

АББ 1. MIDAB

4-(4-Метил-5-имидазолилазо)-1-диметиламинобензол



Рабочий раствор: 0,1%-ный в этаноле

Применение:

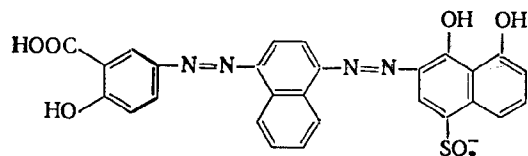
Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Cu	3—5	Красная/желтая	1

1. *Tanaka H., Yatauchi O.*, Chem. Pharm. Bull., 12, 1268 (1964); C. A., 62, 2225 (1965).

АБН 1. Алмазный зеленый BW

5-[1-(4-Сульфо-1,8-диокси-2-нафтилазо)-4-нафтилазо]салициловая кислота

Синонимы: алмазный зеленый 3G;
алмазный зеленый SSA



C. I. 27520

Применение:

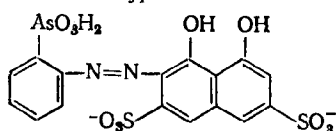
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11,5	Красная/пурпурная	Аммиачный буфер,	1
	13	»	Раствор NaOH	1
Sr	11,5	»	Аммиачный буфер	1

1. *Belcher R., Close R. A., West T. S.*, Chemist Analyst, 46, 86 (1957).

АБН 2. Арсеназо

2-(o-Арсенофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синонимы: неоторин;
неоторон;
уранон



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный и 0,5%-ный водный

Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	H ₃ Ind	H ₄ Ind	H ₅ Ind	H ₆ Ind	HInd
pK	0,1	1,2	2,7	7,9	10,5	12,0
Окраска	Розовая		Красно-оранжевая		Красно-оранжевая	

Константы комплексообразования:

	Nb ₂ Ind	Th—H ₂ Ind	Ti—H ₂ Ind	U—H ₂ Ind	Zr—H ₂ Ind	La—H ₂ Ind	Литература
IgK ₁₁		3,0	4,0	3,4	4,0	28,8	3,10
pH		1,5—2,3	1,5—2,5	1,0—1,5	0,5—1,5		
IgK ₁₁		6,8					4
pH		1,9					
IgK ₁₂	8,0						2
	(pH 0—4)						

Значения Ig α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

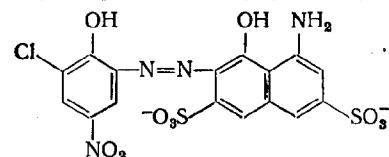
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	10	Фиолетовая/красно-оранжевая	Аммиачный буфер	5
Mg	10	То же	То же	5
Pu(IV)	0,1—0,2 М HCl	Сине-фиолетовая/розовая	То же	6
P3Э	5,5—6,5	Фиолетовая/красно-оранжевая	Пиридин	5
	6,5		Уротропин	7
Th(IV)	1,7—3,0	Фиолетовая/оранжевая		5, 8
U(IV)				9
Y	5,5—6,5	Фиолетовая/красно-оранжевая	Пиридин	5

1. *Клыгин А. Е., Павлова В. К.*, Ж. анал. хим., 14, 167 (1959).
2. *Корнилова В. И., Назарчук Т. Н.*, Укр. хим. ж., 29, 330 (1963).
3. *Кутейников А. Ф.*, Завод. лаб., 24, 1050 (1958).
4. *Клыгин А. Е., Павлова В. К.*, Ж. неорг. хим., 5, 1516 (1960).
5. *Fritz J. S., Oliver R. T., Pietrzyk D. J.*, Anal. Chem., 30, 1111 (1958).
6. *Палей П. Н., Ченг В.*, Ж. анал. хим., 15, 598 (1960).
7. *Пешкова В. М., Громова М. И., Александрова Н. М.*, Ж. анал. хим., 17, 218 (1962).
8. *Пешкова В. М., Громова М. И., Ефимов И. П., Исаченко А. В.*, Вестник МГУ, сер. II, 16, 59 (1961).
9. *Клыгин А. Е., Никольская Н. А.*, Ж. анал. хим., 16, 110 (1961).
10. *Budesinsky B.*, Z. anal. Chem., 207, 105 (1965).

АБН 3. Галлион

2-(3-Хлор-2-окси-5-нитрофенилазо)-8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота



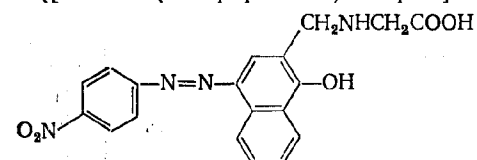
Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Лите- ратура
Ga	2	Синяя/розовая	60—70°C	1

1. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Кунишин С. Д., Ж. анал. хим., 15, 36 (1960).

АБН 4. Глициннафтоловый фиолетовый

N-[[1-Окси-4-(4-нитрофенилазо)-2-нафтил]метил]глицин



Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pH	2—6	7—10	10,5—12
Окраска	Красно-оранжевая	Красно-фиолетовая	Синяя

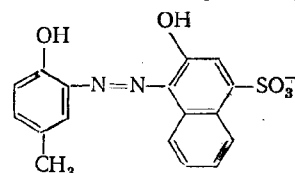
Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Лите- ратура
Cd	10,5	Красно-фиолетовая/синяя	Аммиачный буфер	1
Co(II)	10,5	То же	То же	1
Cu	10,5	»	»	1
Mg	10,5	»	»	1
Mn(II)	10,5	»	Аммиачный буфер, гидро-ксиламин	1
Ni	10,5	»	Аммиачный буфер	1
Zn	10,5	»	»	1

1. Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 24, 1804 (1959).

АБН 5. Кальмагит

1-(2-Окси-5-метилфенилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота

Рабочий раствор: 0,05%-ный водный или 0,1%-ный спиртовой
Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd
pK	8,1	12,4
Окраска	Красная	Синяя
		Оранжевая

Константы комплексообразования:

	Ca	Mg	Th	Литература
lgβ ₁₁	6,1	8,1		1
lgβ ₁₂			33,2	2

Окраска комплексов красная

Значений lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

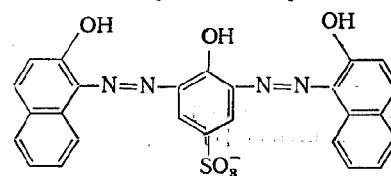
Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Лите- ратура
Ca	10	Красная/синяя	Аммиачный буфер	1,3
Mg	10	»	»	1,3

1. Lindström F., Diehl H., Anal. Chem., 32, 1123 (1960).
2. Curcio P. J., Lott P. F., Anal. Chim. Acta, 26, 487 (1962).
3. Wünsch H. J., Hoffman H., Chem. Techn., 15, 492 (1963).

АБН 6. Кислотный ализариновый черный SE

4-Окси-3,5-бис-(2-оксинафтилазо)бензолсульфокислота

Синоним: антраиловый прочный черный SE



С. I. 21720

Рабочий раствор: 0,1%-ный водный или твердая смесь 2:100 NaCl

Константы диссоциации [2]:

	H ₄ Ind	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd
pH		< 5,4	6,5—12,4	> 12,8
Окраска	Красная	Красная	Синяя	Пурпурная

Применение:

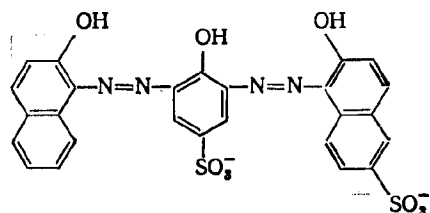
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11—12	Красная/синяя	Раствор NaOH	1, 2
Mn(II)	11,5	Пурпурная/синяя	Аммиачный буфер, гидроксиламин	1

1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).
2. Close R. A., West T. S., Anal. Chim. Acta, 23, 261 (1960).

АБН 7. Кислотный ализариновый черный SN

1-[1-Окси-6-(2-оксинафтилазо)-4-сульфо-2-фенилазо]-2-нафтол-6-сульфокислота

Синонимы: алмазный ализариновый черный SN;
антраоловый прочный черный SM;
кислотный хромовый черный NSN;
палатиновый хромовый черный S



C. I. 21725

Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы диссоциации [1, 5]:

	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd
pK	5,79	12,8	> 14
Окраска	Красная	Синяя	Пурпурная

Константы комплексообразования:

$\lg([Ca_2Ind][H]/[Ca]^2[HInd]) = -1,1$ (пурпурно-синее вещество)
 $\lg([Ca_2Ind_2][H]^2/[Ca]^2[HInd]^2) = -4,5$ (красное вещество) [1]
 Co, $\lg \beta_{13} = 14,0$ [5]

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ba	11,5	Красная/синяя	Аммиачный буфер	2, 3
Ca	11,5	» »	» »	2—4
Cd	8,5	» »	Буфер с бурой	2, 3
Mn(II)	10	Пурпурная/синяя	Аммиачный буфер, гидроксиламин	2, 3
Ni	10	» »	Аммиачный буфер	2, 3
Th	4	Красная/оранжевая	Ацетатный буфер	2, 3
Zn	11,5	Пурпурная/синяя	Аммиачный буфер	2, 3

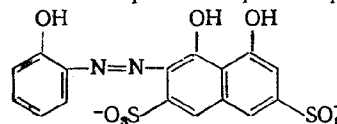
1. Ross G., Alkens D. A., Reilley C. N., Anal. Chem., 34, 1766 (1962).
2. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).
3. Close R. A., West T. S., Anal. Chim. Acta, 23, 261 (1960).
4. Belcher R., Close R. A., West T. S., Talanta, 1, 238 (1958).
5. Monnier D., Marcantonatos A., Marcantonatos M., Helv. Chim. Acta, 49, 57 (1966).

АБН 8. Кислотный хромовый синий К

7-(2-Окси-5-сульфофенилазо)-1,8-дноксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: хромовый прочный флотский синий R

C. I. 16675



Рабочий раствор: 0,1%-ный спиртовой (?)

Константы диссоциации [4]:

	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd
pK	6,7	10,2	14,6
Окраска			Синяя

Константы комплексообразования [4]:

	Mg
$\lg \beta_{12}$	15,8

Значения $\lg \alpha_{Ind(H)}$ и pMg_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

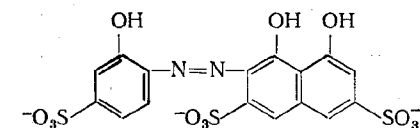
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	12	Красная/синяя	Аммиачный буфер	1
Cd	10	Красно-фиолетовая/синяя	То же	2
Mg	10	Красная/синяя	То же	1
Pb	10	Красно-фиолетовая/синяя	Аммиачный буфер, тартрат	3
Zn	10	То же	Аммиачный буфер	2

1. Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М., Завод. лаб., 24, 23 (1958).
2. Лазарев А. И., Лазарева В. И., Завод. лаб., 25, 542 (1959).
3. Стюнкель Т. Б., Михалева З. А., Труды Уральского политехн. ин-та, 1960, 159.
4. Bezdekova A., Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 31, 199 (1966).

АБН 9. Кислотный хромовый темно-синий

2-(2-Оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: кислотный хромовый синий Т



С. I. 16670

Рабочий раствор: 0,1%-ный спиртовой (?)

Константы диссоциации [1]:

	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd
pK	7,56	9,30	12,4
Окраска			Синяя

Константы комплексообразования [2—4]:

	Ba	Ca	Mg	Sr	Zn
lgβ ₁₂	6,2	9,28	8,5	7,11	10,5

Окраска комплексов красная или красно-фиолетовая

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

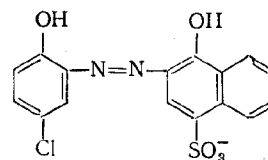
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	12	Красная/сине-фиолетовая	Раствор NaOH	5,6
Mg	10	Красная/синяя	Аммиачный буфер	5,6
Pb	10	Красно-фиолетовая/синяя	Аммиачный буфер, тартрат	7,8
Zn	10	То же	Аммиачный буфер	5,9

1. Толмачев В. Н., Ломакина Г. Г., Ж. физ. хим., 31, 1027 (1957).
2. Толмачев В. Н., Ломакина Г. Г., Ж. физ. хим., 31, 1600 (1957).
3. Толмачев В. Н., Ломакина Г. Г., Штучкина Л. А., Ж. физ. хим., 33, 808 (1959).
4. Толмачев В. Н., Ломакина Г. Г., Ж. физ. хим., 33, 2302 (1959).
5. Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М., Савиновский Д. А., Ж. анал. хим., 8, 163 (1953).
6. Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М., Электростанции, 28, 10 (1957).
7. Стюнкель Т. Б., Михалева З. А., Труды Уральского политехн. ин-та, 1960, 159.
8. Лазарев А. И., Лазарева В. И., Завод. лаб., 25, 542 (1959).
9. Белявская Ю. И., Завод. лаб., 22, 422 (1956).

АБН 10. Кислотный хромовый фиолетовый В

2-(5-Хлор-2-оксифенилазо)-1-нафтол-4-сульфо-кислота

Синоним: омегахромовый фиолетовый В



С. I. 14745

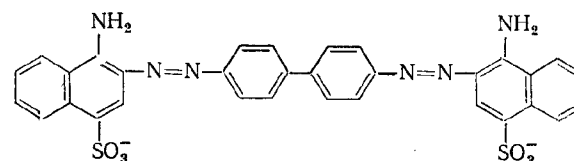
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe(III)	4	Оранжевая/красная	Ацетатный буфер, горячий раствор	1

1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).

АБН 11. Конго красный

Дифенил-бис-(1-амино-2-нафтилазо-4-сульфо-кислота)



Рабочий раствор: 0,2%-ный водный

Применение:

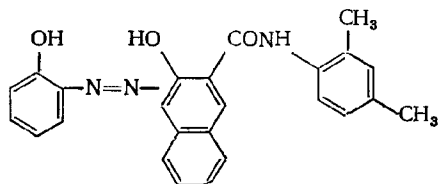
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Hg(II)	5,5	Фиолетово-синяя/красная	Ацетатный буфер	1

1. Tandon K. N., Talanta, 13, 161 (1966).

АБН 12. Магон

2-[2-Окси-3-(2,4-диметилкарбоксанилидо)-1-нафтилазо]фенол

Синоним: ксилидиловый синий II



Рабочий раствор: 0,01%-ный в метаноле

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Mg	10—10,5	Оранжевая/сине-фиолетовая	Буфер буры, 30—80%-ный метанол	1, 2

1. Maier R. H., Nature, 183, 461 (1959).

2. Mann C. K., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 16, 155 (1957); Anal. Chem. 28, 202 (1956).

АБН 13. Метомегахромовый синий BBL

Формула неизвестна; предполагается, что это азокраситель

С.И. Протравной синий 26

Рабочий раствор: 0,1%-ный в водном аммиаке

Константы диссоциации [1]:

pH < 6,5 8—13
 Окраска Розовая Синяя Красная

Применение:

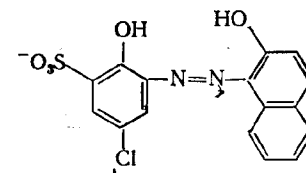
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11	Винно-красная/синяя	Аммиачный буфер	1
Mg	10	»	То же	1
Mn(II)	10	Красная/синяя	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	1
Ni	10	Розовая/синяя	Аммиачный буфер, 80 °C	1
Zn	10	»	Аммиачный буфер	1

1. Abd El Raheem A. A., Dokhana M. M., Z. anal. Chem., 168, 165 (1959).

АБН 14. Метомегахромовый синий 2RL

5-Хлор-2-окси-3-(2-окси-1-нафтилазо)-бензолсульфокислота

Синонимы: кислотный хромовый синий 2R;
 магнезон;
 хромовый прочный синий RLL;
 эриохромаловый синий 2RL



С. И. Протравной синий 12

Применение:

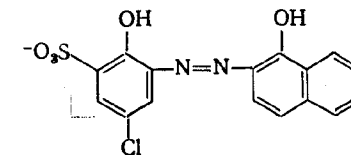
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11,5	Красная/синяя	Аммиачный буфер	1
Cd	11,5	»	»	1
Ni	4	Красная/оранжевая	Ацетатный буфер, горячий раствор	1
Sr	12,5	Красная/синяя	Диэтиламин	1

1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).

АБН 15. Метомегахромовый флотский BLS

5-Хлор-2-окси-3-(2-окси-1-нафтилазо)-бензолсульфокислота

С. И. Протравной синий 40



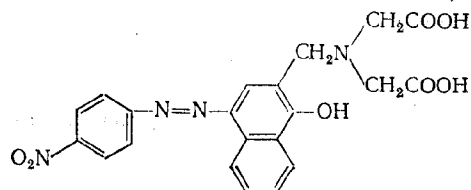
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11,5	Красная/пурпурная	Аммиачный буфер	1
In	7	Красная/оранжевая	CH3COONH4	1

1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).

АБН 16. Нафтоловый фиолетовый

4-(4-Нитрофенилазо)-2-бис-(карбоксиметил)аминометил-1-нафтол



Используется смесь 1 : 100 NaCl

Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd	HInd
pH	2—6	7—9	10—12
Окраска	Оранжевая	Красно-фиолетовая	Синяя

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	1—3	Красно-фиолетовая/красно-оранжевая	Раствор HNO ₃	1
Cd	10—11	Красно-фиолетовая/синяя	Аммиачный буфер	1
Co(II)	10—11	»	Аммиачный буфер, 40—50 °C	1
Cu	10—11	»	Аммиачный буфер	1
Mg	10—11	»	»	1
Mn(II)	10—11	»	Аммиачный буфер, гидроксиламин	1
Zn	10—11	»	Аммиачный буфер	1

1. Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 1579 (1957).

АБН 17. Омегахромовый зеленый BLL

Формула неизвестна; предполагается, что это азокраситель

С.И. Протравной зеленый 29

Рабочий раствор: 0,1 %-ный водный

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	2—3	Фиолетовая/желтая	Раствор HNO ₃	1
Pb	2—3	»	»	1
Th	3,45	»	Ацетатный буфер, спирт, 60 °C	1

1. Abd El Raheem A. A., Moustafa A. S., Amin A. A., Z. anal. Chem., 175, 19 (1960).

АБН 18. Омегахромовый прочный синий 2G

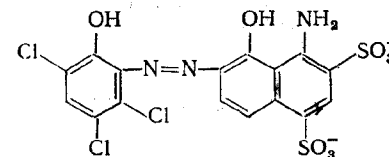
2-(3,5,6-Трихлор-2-оксифенилазо)-8-амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислота

Синонимы: алмазный прочный синий FB;

гидрон I;

хромовый прочный синий FB

С. I. 17250



Рабочий раствор: 0,1 %-ный водный

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	10	Винно-красная/синяя	Аммиачный буфер	1
Mg	10	»	»	1
Mn(II)	10	»	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	1
Ni	8,4	Фиолетовая/синяя	CH ₃ COONH ₄ , 80 °C	1

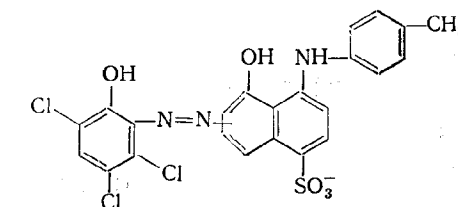
1. Abd El Raheem A. A., Z. anal. Chem., 167, 98 (1959).

АБН 19. Омегахромовый сине-зеленый BL

8-(*n*-Толуидин)-2-(3,5,6-трихлор-2-оксифенилазо)-1-нафтол-5-сульфокислота

Синоним: метомегахромовый сине-зеленый BL

С. I. 17650



Рабочий раствор: 0,1 %-ный спиртовой

Константы диссоциации [1]:

	HInd	Ind
pK	10,5	
Окраска	Синяя	Красная

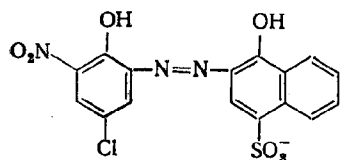
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	10	Красная/синяя	Аммиачный буфер, спирт	1
Mg	10	» »	или ацетон » »	1

1. *Abd El Raheem A. A., Moustafa A. S., Anal. Chim. Acta, 21, 379 (1959).*

АБН 20. Омегахромовый синий 35

2-(5-Хлор-2-окси-3-нитрофенилазо)-1-нафтол-4-сульфокислота



Применение:

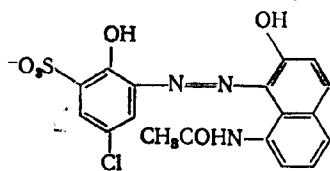
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe(II)	4	Оранжевая/розовая	Ацетатный буфер, горячий раствор	1
In	7	Красная/синяя	CH ₃ COONH ₄ , горячий раствор	1

1. *Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).*

АБН 21. Омегахромовый черно-синий G

5-Хлор-3-(8-ацетида-2-окси-1-нафтилазо)-2-оксибензолсульфокислота

Синонимы: метомегахромовый серый GL;
хромовый прочный серый GL;
эриохромовый серый SGL



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

С. I. 18160

Константы диссоциации [1]:

pH	H ₂ Ind	HInd	Ind
Окраска	<6,5 Винно-красная	7,8—13 Синяя	>13 Фиолетовая

Применение:

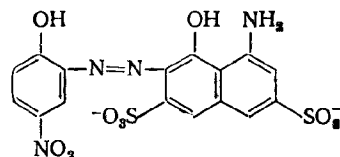
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11,5	Красная/синяя	Аммиачный буфер	1, 2
Cd	10	» »	» »	1
Mg	11,5; 10	» »	» »	1, 2
Mn(II)	10	»	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	1
Ni	4,5	Красная/оранжевая	Ацетатный буфер, горячий раствор	2
Pb	10	Красная/синяя	Аммиачный буфер, тартрат	1
Sr	11,5	» »	Аммиачный буфер	2
Zn	10	» »	» »	1

1. *Abd El Raheem A. A., Osman F. A., Z. anal. Chem., 169, 328 (1959).*
2. *Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist analyst, 47, 2 (1958).*

АБН 22. Палатиновый хромовый зеленый

2-(2-Окси-5-нитрофенилазо)-8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота

Синонимы: гидрон II (смешанный индикатор, см. [1, 2]);
кислотный хромовый темно-зеленый G;
омегахромовый зеленый F;
хромовый прочный зеленый G;
эриохромовый зеленый H



С. I. 17225

Рабочий раствор: 1 объем 0,5%-ного водного раствора гидрона II+2 объема 0,25%-ного водного раствора нафтолового желтого S

Применение:

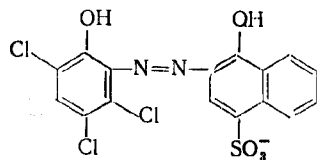
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	>12	Розовая/зеленая	Щелочной раствор гидрона II	1, 2
Ga	3	Синяя/розовая	60—70 °C	3

1. Мустафин И. С., Кручкова Е. С., Ж. анал. хим., 15, 20 (1960).
2. Кручкова Е. С., Мустафин И. С., Завод. лаб., 27, 668 (1961).
3. Коренман И. М., Шелякова Ф. Р., Кунишин С. Д., Ж. анал. хим., 15, 36 (1960).

АБН 23. Прочный фиолетовый BS

2-(2-Окси-3,5,6-трихлорфенилазо)-1-нафтол-4-сульфокислота

Синонимы: алмазный хромовый синий 8RL;
 метахромовый бриллиантовый синий 8RL;
 монохромовый бриллиантовый синий 8RL;
 солохромовый прочный фиолетовый B



С. I. 14760

Применение:

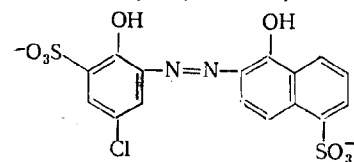
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11,5	Красная/желтая	Аммиачный буфер	1
Mn(II)	10	Розовая/оранжевая	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	1
Pb	10	То же	Аммиачный буфер, тартрат	1

1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 46, 86 (1957).

АБН 24. Прочный флотский 2R

2-(5-Хлор-2-окси-3-сульфофенилазо)-1-нафтол-5-сульфокислота

Синонимы: алмазный прочный темно-синий RRL;
 калькохромовый синий RRL;
 кислотный хромовый синий RRA;
 омегахромовый синий 2R;
 солохромовый прочный флотский R2;
 суперхромовый синий 2R;
 хромовый синий 2R;
 хромовый прочный синий ALB;
 эриохромовый фиолетовый;
 эриохромовый фиолетовый SB



С. I. 14855

Константы диссоциации [1]:

pH	H ₂ Ind	HInd	Ind
Окраска	<7	7,5—9,2	>9,5
	Красновато-розовая	Синяя	Фиолетово-красная

Применение:

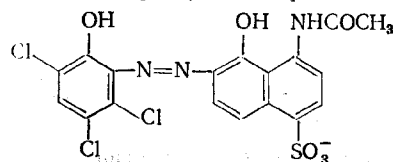
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	8,5	Винно-красная/синяя	Аммиачный буфер	1
Cd	8,35	»	CH ₃ COONH ₄ , тартрат	1
Mg	8,5	»	Аммиачный буфер	1
Mn(II)	8,35	»	CH ₃ COONH ₄ , тартрат, ас-корбиновая кислота	1
Ni	8,35	»	CH ₃ COONH ₄ , тартрат	1
Pb	8,35	»	То же	1
Zn	8,35	»	»	1

1. Abd El Raheem A. A., Dokhana M. M., Z. anal. Chem., 180, 339 (1961).

АБН 25. Солохроматный прочный синий B

8-Ацетиамидо-2-(2-окси-3,5,6-трихлорфенилазо)-1-нафтол-5-сульфокислота

Синонимы: кислотный монохромовый синий 3;
 кислотный хромовый сине-черный;
 метахромовый бриллиантовый синий BL;
 метометахромовый синий BLL;
 эриохромовый флотский синий BRL



С. I. 17940

Применение:

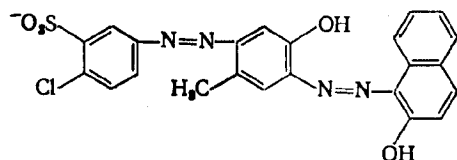
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cd	10	Красная/пурпурная	Аммиачный буфер	1
Mg	6,8	Красная/синяя	Диэтилбарбитурат	3
Mn(II)	≈10	Розовая/синяя	Аммиачный буфер	2
	10	Красная/пурпурная	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	1
	6,8	Розовая/синяя	Диэтилбарбитурат, аскорбиновая кислота	3
Pb	6,8	Розовая/синяя	Диэтилбарбитурат	3
Zn	≈10	Красная/синяя	Аммиачный буфер	2
	6,8	Розовая/синяя	Диэтилбарбитурат	3

1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, **46**, 86 (1957).
2. Мустафин И. С., Кашиковская Е. А., Иванова А. Н., Завод. лаб., **24**, 1060 (1958).
3. Abd El Raheem A. A., Dokhana M. M., Anal. Chim. Acta, **20**, 133 (1959).

АБН 26. Солохромовый зеленый V

5-[1-(2-Оксинафтилазо)-2-окси-5-метил-4-фенилазо]-2-хлорбензолсульфокислота

Синонимы: аллизароловый зеленый S;
хромовый зеленый S;
хромовый прочный зеленый B;
эриохромовый зеленый S



С. I. 26925

Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind
Окраска	3,05	9,30	10,12	
		Коричневая	Фиолетовая	Зеленовато-синяя

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

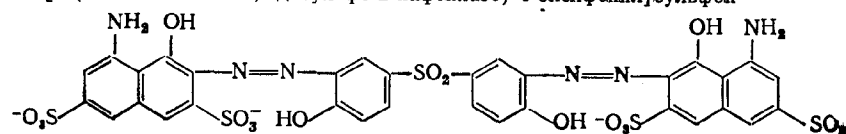
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Mn(II)	11	Фиолетовая/синяя	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	1
Zn	11	» »	Аммиачный буфер	1

1. Amin A. M., Khalifa H., Moustafa A. S., Z. anal. Chem., **173**, 138 (1960).

АБН 27. Сульфоназо

бис-[3-(8-Амино-1-окси-3,6-дисульфо-2-нафтилазо)-4-оксифенил]сульфон



Применение:

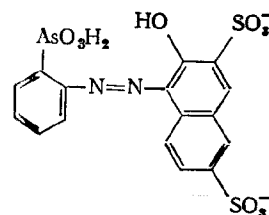
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Sc	5—5,4	Фиолетовая/сине-розовая	Ацетатный буфер	1

1. Брудз В. Г., Драпкина Д. А., Смирнова К. А., Титов В. И., Покровская И. Е., Осико Е. П., Дорошина Н. И., Маслинкова В. И., пат. СССР, 119709.

АБН 28. Торин

2-(2-Окси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо)бензоларсоновая кислота

Синонимы: нафтарсон;
торон;
торонол;
APANS



Рабочий раствор: 0,5%-ный водный

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₄ Ind	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind
Окраска		3,7	8,3	11,8	
	Оранжевая			Оранжевая	Винно-красная

Константы комплексообразования:

	Be	La	Th	U(IV)	U(VI)	Y	Литература
lg β ₁₁	7,1				19,3		2, 3
lg β ₁₂		28,3					4
lg K ₁ K ₂			9,6	10,0		8,6	5, 7, 8
pH			3	0,2M HCl		4	
lg K ₁ K ₂			10,1				6
pH			1				

Окраска комплексов либо красная, либо фиолетовая, либо розовая
Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б.

Применение:

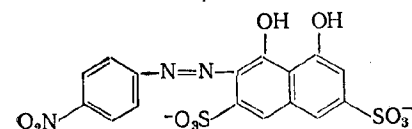
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	2—3	Красная/желтая	Раствор HNO_3	9
Th	1—3	Фиолетовая/желтая	»	9, 10
U(IV)	1—1,8	Розовая/оранжево-желтая	Раствор HClO_4 , 30 °C	11
Sc	4,5—6,5	Розовая/желтая	»	12
Y(III)	6	»	»	13

1. Margerum D. W., Byrd C. H., Reed S. A., Banks C. V., Anal. Chem., 25, 1219 (1953).
2. Aihavale V. I., Anal. Chim. Acta, 24, 263 (1961).
3. Sangal S. P., Dey A. K., J. prakt. Chem., 20, 219 (1963); C. A., 59, 8345 (1963).
4. Sangal S. P., Dey A. K., Z. anorg. u. allgem. Chem., 322, 107 (1963).
5. Sangal S. P., Dey A. K., J. Indian Chem. Soc., 40, 279 (1963); C. A., 59, 8346 (1963).
6. Palmer A. R., Anal. Chim. Acta, 19, 458 (1958).
7. Foreman J. K., Riley C. J., Smith T. D., Analyst, 82, 89 (1957).
8. Sangal S. P., Microchem. J., 8, 304 (1964).
9. Rady G., Erdey L., Z. anal. Chem., 152, 253 (1956).
10. Fritz J. J., Ford J. J., Anal. Chem., 25, 1640 (1953).
11. Палей П. Н., Сюи Л., Ж. анал. хим., 16, 51 (1961).
12. Sangal S. P., Microchem. J., 9, 38 (1965).
13. Sangal S. P., Chim. Anal., Paris, 47, 596 (1965).

АБН 29. Хромотроповый 2В

2-(4-Нитрофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синонимы: кислотный красный 2В экстра;
хромотроповый красный 4В;
эмпайер кислотный красный 2В



Рабочий раствор: 0,2%-ный водный

Константы диссоциации [5]:

	H_4Ind	H_3Ind	H_2Ind	HInd
pK	3,86	6,8	9,3	9,86

Константы комплексообразования:

	Cu	Sc	Y	Литература
$\lg K_{11}$	9,8	4,9	4,6	1, 3
pH	6	4,5	6,0	
$\lg K_{11}$	6,3			2
pH	7—11 (?)			
Окраска	Фиолетовая	Красно-фиолетовая (?)		

С. I. 16575

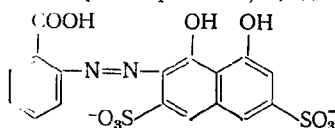
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Th	2,7	Фиолетовая/розовая	4

1. Sangal S. P., Dey A. K., Indian J. Chem., 1, 270 (1963); C. A., 59, 12387 (1963).
2. Malik A. U., Fazlur Rahman S. M., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 385 (1964).
3. Munshi K. N., Dey A. K., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1603 (1964).
4. Sangal S. P., Dey A. K., Z. anal. Chem., 183, 178 (1961).
5. Khalifa H., Khafer M. A., El-Srafiy A. A., Z. anal. Chem., 237, 111 (1968).

АБН 30. Хромотроповый 2С

2-(2-Карбоксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Рабочий раствор: 0,2%-ный водный

Применение:

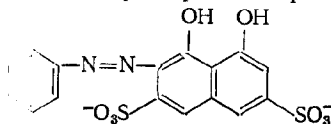
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe	2—3,8	Сине-фиолетовая/красная	Ацетатный буфер	1
Th	2—3,6	»	То же	1
Zr	1,4—2,8	Красно-фиолетовая/красная	Раствор HCl	1

1. Majumdar A. K., Savariar C. P., Z. anal. Chem., 174, 197 (1960).

АБН 31. Хромотроповый 2R

2-Фенилазо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: хромотроповый красный 2R



Рабочий раствор: 0,2%-ный водный

Константы диссоциации [1]:

 $\text{HInd} (?)$

pK 9,3

Константы комплексообразования [1]:

	Th
$\lg K_{11}$	10,7 (?)

Значения $\lg \alpha_{\text{Ind}(H)}$ и $p\text{Th}_{\text{trans}}$ см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

С. I. 16570

Применение:

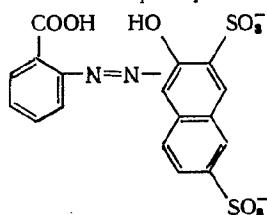
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Th	≈ 2	Фиолетовая/розовая	Раствор HNO ₃ , 40 °C	2, 3

1. Miyata H., Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 382 (1963); C. A., **59**, 213 (1963).
2. Шварценбах Г., Флашка Г., Комплексонометрическое титрование, «Химия», М., 1970.
3. Sangal S. P., Dey A. K., Z. anal. Chem., **183**, 178 (1961).

АБН 32. Эриохромовый красный PE

2-(2-Окси-3,6-дисульфонафтилазо)бензойная кислота

Синонимы: алмазный красный ВНА;
кислотный ализариновый красный В;
кислотный хромовый красный В;
лак алый С;
пигментный ярко-красный 3В;
понтахромовый красный В;
салициновый хромовый красный В;
солохромовый красный В;
суперхромовый красный В;
хромовый прочный красный;
ярко-красный 3В;
ярко-красный С



С. I. 16105

Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	13	Желтая/оранжево-красная	В смеси с метиленовым голубым	1
			Недостаточная контрастность	2

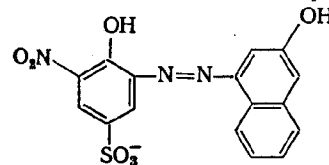
1. Кузнецов В. И., Михайлов В. А., Ж. анал. хим., **12**, 59 (1957).
2. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, **46**, 86 (1957).

АБН 33. Эриохромовый прочный серый RAS

4-(2-Окси-3-нитро-5-сульфопенилазо)-2-нафтол

Синонимы: ализариновый хромовый черный R;
солохромовый прочный серый RA;
прочный серый RA;
черный N для шерсти

С. I. 15690



Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pK	3,83	10,53	10,7
Окраска	Оранжевая	Фиолетовая	

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	2—2,5	Фиолетовая/оранжевая	Раствор HNO ₃	2
Fe(III)	≈ 2	Желтая/оранжевая		2
Th	2—2,5	Розово-красная/оранжевая	Раствор HNO ₃	2
Zn	8	Алая/фиолетовая	Аммиачный буфер	2

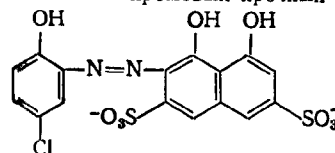
1. Khalifa H., Amin A. M., Osman F. A., Z. anal. Chem., **172**, 167 (1960).
2. Khalifa H., Anal. Chim. Acta, **17**, 194 (1957).

АБН 34. Эриохромовый синий SE

2-(5-Хлор-2-оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синонимы: кислотный хромовый флотский синий В;
коринфский СА;
омегахромовый прочный синий В;
плазмоторинфский В;
хромовый прочный синий 2В

С. I. 16680



Рабочий раствор: 0,1%-ный в 25%-ном метаноле, 1 : 200 KCl

Константы диссоциации [5]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pK	8,0	10,5	11,9
Окраска	Синяя	Синяя	

Константы комплексообразования [5]:

	Ca
lg K ₁₁	5,0
Окраска	Красная

Значения $\lg \alpha_{\text{Ind(H)}}^{\text{H}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

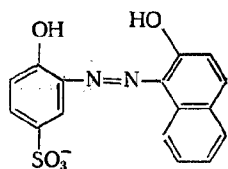
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	>12	Красная/синяя	Раствор NaOH	1
	11,5	» »	Смешанный индикатор	2
	10	» »	Аммиачный буфер	3
Cd	10	Розовая/синяя	» »	4
Mg	10	Красная/синяя	» »	3, 4
Mn(II)	10	» »	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	4
Ni	10	Фиолетовая/синяя	Аммиачный буфер	4
Pb	10	Розовая/синяя	Аммиачный буфер, тартрат	4
Zn	10	» »	Аммиачный буфер	4

1. *Flaschka H., Abd El Raheem A. A., Sadek F.*, Z. Physiol. Chem., 310, 97 (1958).
2. *Bullock J. S., Maier R. H.*, Anal. Chim. Acta, 20, 419 (1959).
3. *Kovacs G. S., Tarnoky K. E.*, Anal. Chim. Acta, 21, 297 (1959).
4. *Abd El Raheem A. A., Amin A. M.*, Z. anal. Chem., 163, 340 (1958).
5. *Brush J. S.*, Anal. Chem., 33, 798 (1961).

АБН 35. Эрнхромовый фиолетовый В

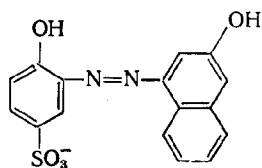
4-Окси-3-(2-оксинафтилазо)бензолсульфокислота

Синонимы: кислотный ализариновый фиолетовый N;
омегахромовый темно-фиолетовый D;
палатиновый хромовый фиолетовый;
понтахромовый фиолетовый SW;
солохромовый фиолетовый RS;
хромовый прочный фиолетовый В



C. I. 15670*

* В работе [Korkisch J., Farag A., Z. anal. Chem., 165, 6 (1958)] дана другая формула:



Рабочий раствор: 0,01 %-ный водный

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₂ Ind	HInd	Ind
Окраска	7,0	13,0	Красно-фиолетовая
	Красная	Синяя	

Константы комплексообразования [2]:

	Al	Ca	Cu	Mg	Ni	Pb	Zn
$\lg \beta_{11}$	18,4	6,6	21,8	8,6	15,9	12,5	13,5
$\lg \beta_{12}$	31,6	9,6	—	13,6	26,4	17,8	20,9

Окраска комплексов розовая или красно-оранжевая

$[\text{M}(\text{OH})\text{Ind}] \cdot [\text{H}]/[\text{MInd}]$ равно $10^{-6,4}$ (Al) и $10^{-9,6}$ (Zn)

Значения $\lg \alpha_{\text{Ind(H)}}^{\text{H}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	12,5—13	Красно-оранжевая/красно-фиолетовая	Раствор NaOH	3
Mg	10	Розовая/пурпурная	Аммиачный буфер	4
Mn(II)	20	Розовая/фиолетовая	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	4
Sr	12,5—13	Красно-оранжевая/красно-фиолетовая	Раствор NaOH	3

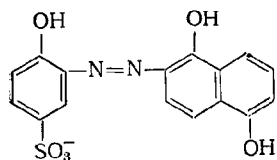
1. *Coates E., Rigg B.*, Trans. Faraday Soc., 57, 1088 (1961).
2. *Coates E., Rigg B.*, Trans. Faraday Soc., 58, 2058 (1962).
3. *Budesinsky B.*, Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 895 (1958).
4. *Belcher R., Close R. A., West T. S.*, Chemist Analyst, 46, 86 (1957).

АБН 36. Эрнхромовый черный PV

2-(1,5-Диокси-2-нафтилазо)-1-оксинафта-4-сульфокислота

Синонимы: алмазный черный PV;
кальдохромовый черный PV;
омегахромовый черный PV;
понтахромовый черный PV;
поттинг черный PV;
солохромовый черный PV;
суперхромовый черный PV;
хромовый прочный черный PV;
хромовый черный PV

С. I. 16500*

Рабочий раствор: 10^{-3} М водный

Константы диссоциации [1]:

	H_2Ind	H_2Ind	$HInd$
pK	4,1	7,0	11
Окраска	Красная	Фиолетовая	Синяя

Константы комплексообразования [2]:

$$g\beta_{11} \quad \frac{Zn-HInd}{14,2}$$

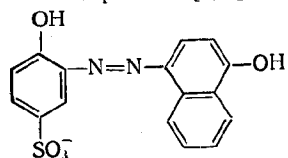
Значения $lg \alpha_{Ind(H)}$ и pZn_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4b

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11,5	Красная/синяя	Аммиачный буфер	3, 4
Cd	10	Красно-фиолетовая/синяя	»	4, 5
Fe(II)	4	Оранжевая/красная	Ацетатный буфер, нагревание	3
Fe(III)	4	Желтая/красная	То же	3
Mg	10	Красная/синяя	Аммиачный буфер	3-6
Mn(II)	10	» »	Аммиачный буфер, гидроксиламин	3-5
Pb	10	Красно-фиолетовая/синяя	Аммиачный буфер, тартрат	4
Zn	10	» »	Аммиачный буфер	3-5

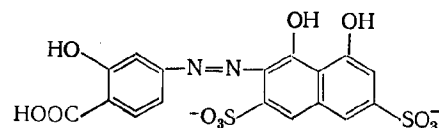
1. Khalifa H., Bishara S. W., Z. anal. Chem., 183, 108 (1961).
2. Jafo D., Diplomarbeit, Abo Akademi, Abo, 1954.
3. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).
4. Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 895 (1958).
5. Khalifa H., Khafer M. M., Z. anal. Chem., 183, 241 (1961).
6. Hegemann F., Thomann H., Ber. deut. keram. Ges., 38, 345 (1961); С. А., 62, 16 (1965).

* В работах [1, 5] дается следующая формула:



АБН 37. СНРАDNS

2-(4-Карбокси-3-оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Рабочий раствор: 0,05%-ный водный

Применение:

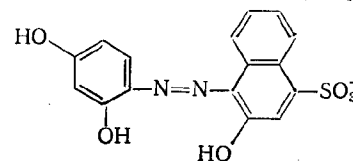
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Th	2,4—3	Розово-фиолетовая/темно-красная	20—40 °С	1

1. Datta S. K., J. Sci. Ind. Research, 19B, 168 (1960); С. А., 54, 24124 (1960).

АБН 38. DHPAN

1-(2,4-Диоксифенилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота

Синоним: сульфонафтолазорезорцин



Рабочий раствор: 0,01M водный

Применение:

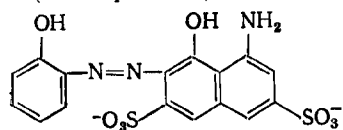
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Zr	0,8—2,5 2 М HCl	Сине-фиолетовая/розовая	Нагретый раствор	1, 2 3

1. Hung S., Chang H., Hua Hsueh Hsueh Pao, 30, 492 (1964); С. А., 62, 5891 (1965).

2. Шварценбах Г., Флашка Г., Комплексометрическое титрование, «Химия», М., 1970.
3. Кононенко Л. И., Полуэктов Н. С., Завод. лаб., 28, 794 (1962).

АБН 39. HBANS-3,6

2-(2-Оксифенилазо)-1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфокислота



Константы диссоциации [1]:

	H_2Ind	$HInd$
pK	8,4	11,9
Окраска		Синяя

Константы комплексообразования [1]:

	Ca	Mg
$lg \beta_{11}$	4,4	5,7

Окраска комплексов красная

Значения $lg \alpha_{Ind(H)}$ и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

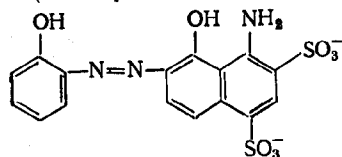
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	10	Красная/синяя	Аммиачный буфер	1
Mg	10	» »	» »	1

1. Diehl H., Ellingboe J., Anal. Chem., 32, 1120 (1960).

АБН 40. HBANS-5,7

2-(2-Оксифенилазо)-1-окси-8-аминонафталин-5,7-дисульфокислота



Константы диссоциации [1]:

	H_2Ind	$HInd$
pK	7,4	11,6
Окраска		Пурпурная

Константы комплексообразования [1]:

	Ca	Mg
$lg \beta_{11}$	4,7	6,1

Окраска комплексов красно-оранжевая

Значения $lg \alpha_{Ind(H)}$ и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

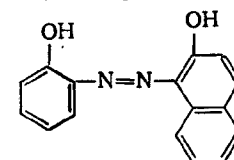
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	10	Красно-оранжевая/пурпурная	Аммиачный буфер	1
Mg	10	» »	То же	1

1. Diehl H., Ellingboe J., Anal. Chem., 32, 1120 (1960).

АБН 41. HBN

1-(2-Оксифенилазо)-2-нафтол



Константы диссоциации [1]:

	H_2Ind	$HInd$	Ind
pK	7,7	12,4	
Окраска		Пурпурная	Красно-фиолетовая

Константы комплексообразования [1]:

	Ca	Mg
$lg \beta_{11}$	4,7	7,0

Окраска комплексов оранжевая

Значения $lg \alpha_{Ind(H)}$ и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б.

Применение:

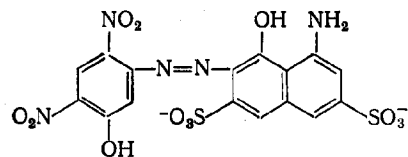
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	10 12,5—13	Оранжевая/пурпурная Красно-оранжевая/красно-фиолетовая	Аммиачный буфер Раствор NaOH	1 2
Mg Sr	10 12,5—13	Оранжевая/пурпурная Красно-оранжевая/красно-фиолетовая	Аммиачный буфер Раствор NaOH	1 2

1. Diehl H., Ellingboe J., Anal. Chem., 32, 1120 (1960).
2. Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 895 (1958).

АБН 42. HDNBANS

2-(2-Окси-3,5-динитрофенилазо)-1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: пикраминазо-Н-кислота



Рабочий раствор: 0,5%-ный водный

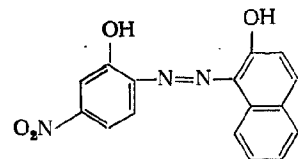
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Bi	2	Желтая/фиолетовая Синяя/фиолетовая (?)	1 2

1. Гусев С. И., Шурова Л. М., Биговт З. А., Ж. анал. хим., 21, 568 (1966).
2. Шурова Л. М., Материалы научной конференции Пермского медицинского ин-та, 1964, 68.

АБН 43. HNPN

1-(2-Окси-4-нитрофенилазо)-2-нафтол



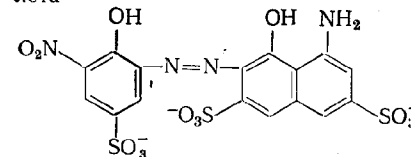
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cd	10	Сине-зеленая/красно-фиолетовая	Аммиачный буфер	1
Zn	10	»	То же	1

1. Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 895 (1958).

АБН 44. HNSBANS

2-(2-Окси-3-нитро-5-сульфофенилазо)-1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфокислота



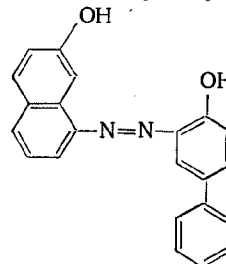
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ga	2	Синяя/розовая	60—70 °C	1

1. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Кунишин С. Д., Ж. анал. хим., 15, 36 (1960).

АБН 45. HPBN

1-(2-Окси-5-фенилфенилазо)-2-нафтол



Значения констант диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd
pK	8,0	11,8
Окраска	Пурпурная	

Значения констант комплексообразования [1]:

	Ca	Mg
lg β ₁₁	3,6	6,1

Окраска комплексов оранжевая

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

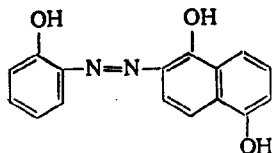
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Сл Мг	10 10	Оранжевая/пурпурная »	Аммиачный буфер »	1 1

1. Diehl H., Ellingboe J., Anal. Chem., 32, 1120 (1960).

АБН 46. НРНН

2-(2-Оксифенилазо)-1,5-диоксинафталин



Применение:

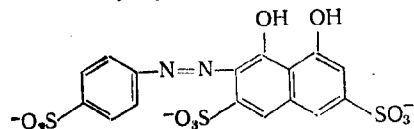
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	11,5	Красно-фиолетовая/синяя	Аммиачный буфер	1
Cd	10	То же	»	1
Mg	10	»	»	1
Mn(II)	10	»	Аммиачный буфер, гидроксиламин	1
Zn	10	»	Аммиачный буфер	1

1. Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 895 (1958).

АБН 47. SPADNS

2-(4-Сульфифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: сульфаниловокислый азохромотроповый



Рабочий раствор: 0,02—0,4%-ный водный

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Th	2,5—3,5	Сине-фиолетовая/ярко-красная	Ацетатно-солянокислый буфер	1
Zr	1,5—2,5	Малиново-розовая/оранжево-красная	Раствор HCl, нагревание	2

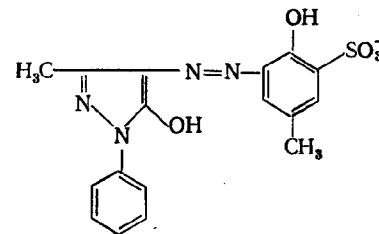
1. Banerjee G., Z. anal. Chem., 148, 349 (1955).
2. Banerjee G., Z. anal. Chem., 147, 105 (1955).

АБП 1. Красный краситель Гейги

4-(2-Окси-5-метил-3-сульфифенилазо)-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5

Синонимы: диахромовый красный G;
кислотный ализариновый красный G;
монокромовый красный G;
омегахромовый красный G;
синхроматовый красный G;
тетрахромовый красный AG;
хромовый прочный красный G;
эриохромовый красный G

С. I. 18750



Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Zn	7	Оранжевая/желтая	CH ₃ COONH ₄ , нечеткая контрастность	1

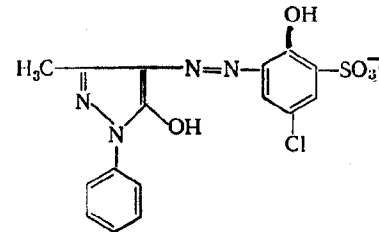
1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).

АБП 2. Хромовый прочный красный 2G

4-(5-Хлор-2-окси-3-сульфифенилазо)-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5

Синонимы: метохромовый красный 5G;
метомегахромовый красный 4G;
солдохроматовый прочный красный 3G;
эриохромовый красный 4G

С. I. 18735



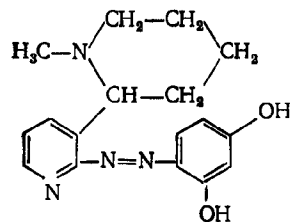
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Mg	10	Желтая/оранжевая	Аммиачный буфер, плохая контрастность	1

1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).

АБП 3. MAAR

4-(N-метил-2-анабазиназо)резорцин



Рабочий раствор: 0,2%-ный водный

Константы диссоциации [3]:

pK	H ₂ Ind	HInd
Окраска	5,2	12,1
	Желтая	

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

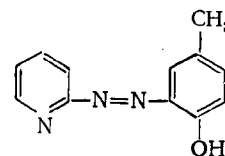
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
In	2,5—3,5	Розовая/желтая	Раствор HNO ₃	1
Bi	1—3	Красная/желтая		2

1. Талипов Ш. Т., Абдуллаева Х. С., Узбекск. хим. ж., 8, 18 (1964).
2. Талипов Ш. Т., Нигай К. Г., Ж. анал. хим., 19, 851 (1964).
3. Талипов Ш. Т., Абдуллаева Х. С., Нигай К. Г., Узбекск. хим. ж., 9, 34 (1965).

АБП 4. PAC

2-(2-Пиридилазо)-4-метилфенол

Синоним: ПАК



Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd
pK	2,60	9,15
Окраска	Желтая	Желтая

Константы комплексообразования [2]:

	Cu	Ni	Zn
lg β ₁₁	13,7		8,36
lg β ₁₂	32,0	22,14	16,66

Окраска комплексов фиолетовая

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

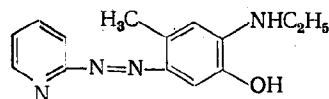
Применение: для определения металлов Cu, Cd, Pb, Zn; изменение окраски с фиолетовой на желтую [1]

1. Nakagawa G., Wada H., Nippon Kagaku Zasshi, 83, 1098 (1962); С. А., 59, 12145 (1963).
2. Nakagawa G., Wada H., Nippon Kagaku Zasshi, 83, 1190 (1962); С. А., 59, 12387 (1963).

АБП 5. PAEAC

5-(2-Пиридилазо)-2-моноэтиламино-*n*-крезол

Синоним: ПААК



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы комплексообразования [2]:

	Bi
lg K ₁₁	1,7
pH	3

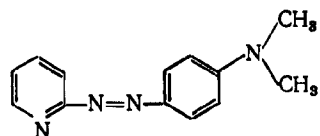
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Bi	3—5	Фиолетовая/желтая	1
Ti(III)	1,4—3,6	» »	3

1. Гусев С. И., Шурова Л. М., Ж. анал. хим., 19, 964 (1964).
2. Шурова Л. М., Материалы научной конференции Пермского медицинского ин-та, 1964, 66.
3. Гусев С. И., Курепа Г. А., Ж. анал. хим., 22, 863 (1967).

АБП 6. РАМА

1-(2-Пиридилазо)-4-диметиламинобензол



Константы диссоциации [1]:

	H_2Ind	$HInd$	Ind
pK	2	4,5	
Окраска	Желтая	Синяя	Оранжевая

Константы комплексообразования [1]:

	Co	Cu	Hg	Mn	Ni	Zn
$lg\beta_{11}$	3,33	5,21	5,06	0,7	4,24	2,36
Окраска	Розовая					

Значения $lg \alpha_{Ind(H)}$ и $pM_{травл}$ см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

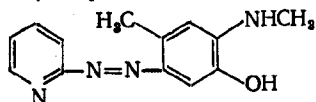
Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Cu	5,8	Розовая/оранжевая	Ацетатный буфер	2

1. Klotz J. M., Ioh Ming W. C., J. Am. Chem. Soc., 75, 4159 (1953).
2. Morgan J. E., Henry C. L., Tappl, 42, 859 (1959); C. A., 54, 3963 (1960).

АБП 7. РАМАС

5-(2-Пиридилазо)-2-монометиламин-п-крезол



Рабочий раствор: 0,1%-ный в этаноле

Константы диссоциации [1]:

	H_2Ind	$HInd$	Ind
pH	2-3	8-10	> 12
Окраска	Оранжевая	Желтая	Розовая

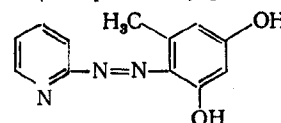
Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Bi In Zn	4 10	Красно-фиолетовая/желтая То же »	Спиртовой раствор То же »	1 1 1

1. Гусев С. И., Шурова Л. М., Ж. анал. хим., 19, 799 (1964).

АБП 8. РАО

4-(2-Пиридилазо)орсин



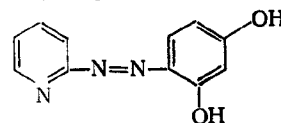
Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Cu	2,7	Красная/желто-зеленая	Хлорацетатный буфер	1

1. Hnilickova M., Sommer L., Z. anal. Chem., 177, 425 (1960).

АБП 9. PAR

4-(2-Пиридилазо)резорцин



Рабочий раствор: 0,05%-ный или 0,2%-ный водный

Константы диссоциации:

	H_2Ind	H_2Ind	$HInd$	
pK	3,1	5,6	11,9	1
	2,3	7,0	12,4	2
	2,69	5,5	12,31	12
	3,0	5,5	12,1	15
	2,31	6,87	13,42 (50%-ный диоксан)	13
Окраска	Желтая			

Литература

Константы комплексообразования:

	Bi	Cd	Cu	Pb	Sc	Zn	Литература
$\lg K_{11}$	17,2	11,5	16,5 15,4	11,9	12,8	11,6	1, 3
$\lg \beta_{12}$		21,6	38,2	26,6		25,3	13 1, 3
	Ga	Mn	Ni	Tl(III)	Zn	In	
$\lg K_{11}$	14,6	9,7 9,8	13,2	14,8	12,4		2, 4—6 13
$\lg K_{12}$		18,9	26,6		23,5		2, 4—6
$\lg \beta_{12}$	30,3 26,2			25,8		25,6	4, 11

$$K_{11} = [\text{MHInd}]/[\text{M}][\text{HInd}];$$

$$K_{12} = [\text{M}(\text{HInd})_2]/[\text{M}][\text{HInd}]^2;$$

$$\beta_{12} = [\text{MInd}_2]/[\text{M}][\text{Ind}]^2$$

Окраска комплексов красная

Константы в 50%-ном диоксане:

	Co	Cu	UO ₂ ²⁺	Zn	
$\lg K_{11}$	14,8	16,4	16,2	11,2	12
$\lg K_{12}$	23,0	25,3	25,8	19,0	12

Значения $\lg \alpha_{\text{Ind(H)}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

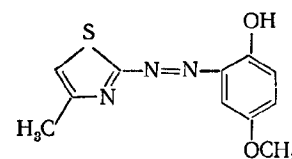
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	1—2	Красная/желтая	Раствор HNO ₃	1, 7, 8
Cd	8—11	»	Аммиачный буфер, уротропин	1, 7
Cu	5—11	Красная/желтая (зеленая)	То же	1, 7
Hg	3—6	Красная/желтая	Уротропин	7
In	2,5	»	Раствор CH ₃ COOH, нагревание	9
Mn	9	»	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	7
Ni	5	Красная/желтая	Ацетатный буфер, нагревание	7
Pb	5—9	»	Аммиачный буфер, уротропин	1, 7, 10
PЗЭ	6	»	Уротропин	7
Th	2,3—2,8	»		14
Tl(III)	1,7	»		6
Zn	6—11	»	Аммиачный буфер, уротропин	1, 7

1. Hnilickova M., Sommer L., Coll. Czech. Chem. Comms., 26, 2189 (1961).
2. Corsini A., Yih I. M.-L., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., 34, 109 (1962).
3. Sommer L., Hnilickova M., Anal. Chim. Acta, 27, 241 (1962).
4. Hnilickova M., Sommer L., Z. anal. Chem., 193, 171 (1963).

5. Corsini A., Fernando Q., Freiser H., Inorg. Chem., 2, 224 (1963).
6. Бусев А. И., Тунцова В. Г., Ж. анал. хим., 15, 573 (1960).
7. Wehber P., Z. anal. Chem., 166, 186 (1959).
8. Gattow G., Schott D., Z. anal. Chem., 188, 10 (1962).
9. Бусев А. И., Канаев Н. А., Научные доклады Высших учебных заведений, 1959, 299.
10. Wehber P., Z. anal. Chem., 158, 10 (1957).
11. Dwivedi C. D., Munshi K. N., Dey A. K., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 245 (1966).
12. Geary W. J., Nickless G., Pollard F. H., Anal. Chim. Acta, 27, 71 (1962).
13. Stanley R. W., Cheney E. G., Talanta, 13, 1619 (1966).
14. Sangal G., Sangal S. P., Mushran S. P., Microchem. J., 11, 513 (1966).
15. Wada H., Nakagawa G., Nippon Kagaku Zasshi, 84, 549 (1964).

АБТ 1. МТАНА

2-(2-Окси-5-метоксифенилазо)-4-метилтиазол



Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd
pK	0,77	7,98
Окраска	Пурпурная (?)	

Константы комплексообразования [1, 2]:

	Cu	Zn
$\lg \beta_{11}$	9,8	5,9
Окраска	Зеленая	Синяя

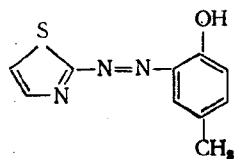
Значения $\lg \alpha_{\text{Ind(H)}}$ pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Cu	5—7	Зеленая/пурпурная	1
Zn	9	Синяя/пурпурная	2

1. Yanagihara T., Matano N., Kawase A., Japan Analyst, 7, 496 (1958); C. A., 54, 16288 (1960); Japan Analyst, 7, 500 (1958); C. A., 54, 16288 (1960).
2. Yanagihara T., Matano N., Kawase A., Japan Analyst, 8, 10 (1959); C. A., 55, 10211 (1961); Japan Analyst, 8, 14 (1959); C. A., 55, 10211 (1961).

АБТ 2. ТАС

2-(2-Тиазолилазо)-*п*-крезол

Рабочий раствор: 0,1%-ный в метаноле

Константы диссоциации:

pK	HInd	Литература
	8,95	
	8,2	3
		4

Константы комплексообразования [3, 4]:

	Co	Cu	Mn	Ni	Ni	Zn	
lgβ ₁₁		10,5		8,3	8,0	6,1	3,4
lgβ ₁₂	14,5	16,3	7,6	16,2	15,0	11,5	3,4

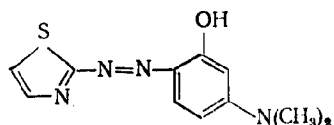
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	4—7	Сине-зеленая/желтая	Ацетатный буфер или пиридин	1
Cu	12	Лиловая/бледно-желтая		2
Co	4—7	Серая/желтая	То же	1
Ni	4—7	Сине-зеленая/желтая	»	1

1. Skytte Jensen B., Acta Chem. Scand., 14, 927 (1960).
2. Douglas W. R., Anal. Chim. Acta, 33, 567 (1965).
3. Nickless G., Pollard F. H., Samuelson T. J., Anal. Chim. Acta, 39, 37 (1967).
4. Nakagawa G., Wada H., Nippon Kagaku Zasshi, 85, 202 (1964).

АБТ 3. ТАМ

3-Диметиламино-6-(2-тиазолилазо) фенол



Рабочий раствор: 0,1%-ный в метаноле

Константы диссоциации:

pK	H ₂ Ind	HInd	Литература
	3,13	8,65 8,2	
			3
			4

Константы комплексообразования:

	Cu	Ni	
lgK ₁₁	6,4 (pH 5,2)		2
lgK ₁₂	5,37 (pH 13)		2
lgβ ₁₁		8,2	4
lgβ ₁₂		15,8	4

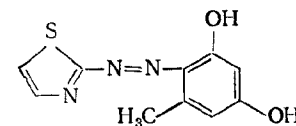
Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VI.B.4a

Применение: для определения металлов Cu, Co, Ni в ацетатном или пиридиновом буфере; изменение окраски с красно-фиолетовой на розовую [1]

1. Skytte Jensen B., Acta Chem. Scand., 14, 927 (1960).
2. Minczewski J., Kasiura K., Chem. Anal., Warsaw, 10, 719 (1965); C. A., 64, 5726 (1966); Z. anal. Chem., 223, 367 (1966).
3. Minczewski J., Kasiura K., Chem. Anal., Warsaw, 10, 21 (1965); C. A., 63, 17109 (1965); Z. anal. Chem., 215, 281 (1966).
4. Nakagawa G., Wada H., Nippon Kagaku Zasshi, 85, 202 (1964).

АБТ 4. ТАО

4-(2-Тиазолилазо)орсин



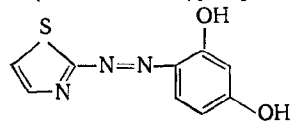
Применение:

Металл	Изменение окраски	Примечание	Литература
Co	Красная/желтая	Ацетатный или пиридиновый буфер	1
Cu	»	То же	1
Ni	»	»	1
Pb	Сине-зеленая/желтая	Пиридиновый буфер	1
Zn	Серая/желтая	»	1

1. Skytte Jensen B., Acta Chem. Scand., 14, 927 (1960).

АБТ 5. TAR

4-(2-Тиазолилазо)резорцин



Рабочий раствор: 0,1%-ный в метаноле

Константы диссоциации:

pK	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind	Литература
	1,0	5,9 6,2 6,53 6,4	10,3 9,8 10,76 10,5	(20%-ный диоксан)	1 2 10 3
	1,65	7,37	12,8	(50%-ный диоксан)	4
	0,75	6,56	10,54	(30%-ный спирт)	11
	0,98	6,23	9,34		11

Окраска Желтая Оранжевая Красная

Константы комплексообразования:

	Bi-HInd	Cd-HInd	Cu-HInd	CuInd	Pb-HInd	Zn-HInd	UO ₂ ²⁺ -HInd	
lgK ₁₁	13,1	7,0	11,6	13,6 13,9	8,3	7,2	9,1	1, 2 5
lgβ ₁₁	Ca 3,5	Cd	Cu 12,3	Fe(III) 21,6	Mn 13,1	Ni 10		10, 11
lgβ ₁₂		16,0	22,2			17,3 (30%-ный спирт)		10, 11
lgβ ₁₃	Pb 9,7	Sc 10,4	Zn 17,2					
lgβ ₁₂		20,3						

Окраска комплексов красная

Константы в 50%-ном диоксане:

	Co-HInd	Cd-HInd	Mn(II)-HInd	Ni-HInd	Zn-HInd	
lgK ₁₁	12,05	14,19	9,43	12,94	11,08	4
lgK ₁₂	23,28		18,0	24,76	21,19	4

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б.

Применение:

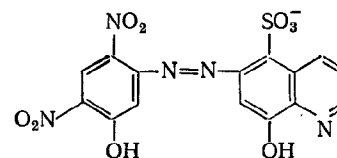
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cd		Красная/желтая		6
Co	4—7	»	Ацетатный буфер или пиридин	7
Cu	4—7	»	То же	7
Ni	4—7	Красно-фиолетовая/желтая	»	7
Pb		Красная/желтая		6
PЗЭ				8
Tl(III)	1,2—5,5	»		6, 9
Zn		»		6

1. Kaneniwa N., Yoshizawa F., Hamana Y., Kanazawa Daigaku Yakuga kubu Kenkyu Nempo, 10, 42 (1960); C. A., 55, 23155 (1961).
2. Hnilickova M., Sommer L., Talanta, 13, 667 (1966).
3. Kawase A., Bunseki Kagaku, 11, 621 (1962); C. A., 57, 7878 (1962).
4. Stanley R. W., Cheney G. E., Talanta, 13, 1619 (1966).
5. Wada H., Nakagawa G., Bunseki Kagaku, 14, 28 (1965); C. A., 62, 12419 (1965).
6. Svoboda V., Talanta, 4, 201 (1960).
7. Skytte Jensen B., Acta Chem. Scand., 14, 927 (1960).
8. Hung S., Jen H., Hua Hsueh Hsueh Pao, 31, 91 (1965); C. A., 62, 15421 (1965).
9. Chang C.-H., Yin C.-C., Yu J.-C., Hua Hsueh Tung Pao, 1966, 34; C. A., 66, 8087 (1967).
10. Nickless G., Pollard F. H., Samuelson T. J., Anal. Chim. Acta, 39, 37 (1967).
11. Mushran S. P., Sommer L., Coll. Czech. Chem. Comms., 34, 3693 (1969).

АБХ 1. HDNPAZOXS

7-(2-Окси-3,5-динитрофенилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота

Синоним: пикраминазосульфоксин



Рабочий раствор: 0,05%-ный водный

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd
	3,0	8,1	11,74

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

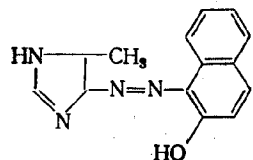
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Bi	1—2	Розовая/синяя	2

1. Шурова Л. М., Материалы научной конференции Пермского медицинского ин-та, 1964, 68.
2. Гусев С. И., Шурова Л. М., Битовт З. А., Ж. анал. хим., 21, 568 (1966).

АНН 1. MIN

1-(4-Метил-5-имидазолилазо)-2-нафтол



Рабочий раствор: 0,1%-ный в этаноле

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Cu	3—5	Винно-красная/желтая	1

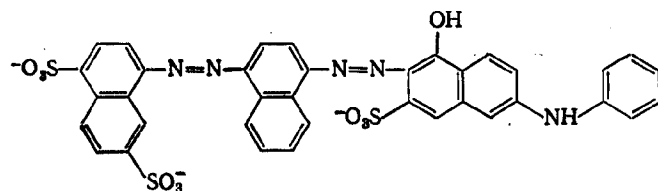
1. Tanaka H., Yamauchi O., Chem. Pharm. Bull., 12, 1268 (1964); C. A., 62, 2225 (1965).

АНН 1. Бриллиантовый конго синий BFL

6-Анилино-2-[4-(4,7-дисульфо-1-нафтилазо)-1-нафтилазо]-1-нафтол-3-сульфокислота

Синонимы: бензо синий FBL;
ниагарский бриллиантовый синий BFL

С. I. 27940



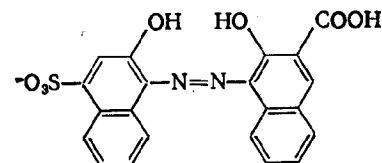
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Pb	5 6—7,5	Красная/синяя	1

1. Vrestal J., Kotrly S., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 189 (1957).

АНН 2. Кальконкарбоновая кислота

1-(2-Окси-4-сульфо-1-нафтилазо)-2-окси-3-нафтойная кислота

Синонимы: каль-красный;
кальцес;
краситель Паттона и Ридера;
HHSNNИспользуемая смесь 1 : 100 Na₂SO₄ (или NaCl)

Константы диссоциации:

	H ₂ Ind	H ₃ Ind	H ₄ Ind	HInd	Ind	Литература
pK	1—2	3,8	9,4 8,8 9,26	13—14 Разлагается 13,67		1 2 8
Окраска			Красная	Синяя	Бледно-розовая	

Константы комплексообразования:

Igβ ₁₁	Ca 5,0 5,85	1 8
Окраска	Розовая	

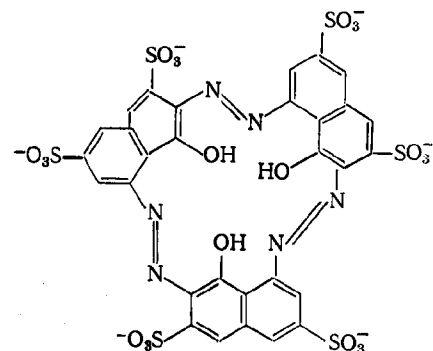
Применение:

Ме-талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	12—12,5	Винно-красная/синяя	Раствор KOH или NaOH	3—7

1. Passinen K., Licentiatarbete, Abo Akademi, 1957.
2. Sheldon Mary V., Reilley C. N., unpublished work, see Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, 1963, pp. 3—104.
3. Patton J., Reeder W., Anal. Chem., 28, 1026 (1956).
4. Bangh C. A., Decker K. H., Palmer J. W., Anal. Chem., 33, 1804 (1961).
5. Baczyk S., Z. anal. Chem., 202, 273 (1964).
6. Weber O., Rady G., Periodica Polytech., 7, 289 (1963); C. A., 61, 11305 (1964).
7. Ishii H., Bunseki Kagaku, 15, 972 (1966); C. A., 66, 34507 (1967).
8. Itoh A., Ueno K., Analyst, 95, 583 (1970).

АНН 3. Кальцихром

Цикло-трис-7- (1-азо-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота)

Синонимы: Н-индикатор;
кальцион ИРЕА

Рабочий раствор: 0,001 М водный

Константы диссоциации:

pK	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind	Литература
Окраска	7,1 Малиновая	11,5 Пурпурная	Синяя	Красная	3 1

Константы комплексообразования [3]:

lgβ ₁₁	Ca—H ₃ Ind
Окраска	26,5 Красная

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Ca	13 11—13	Красная/синяя Ярко-розовая/синяя	1, 4 2

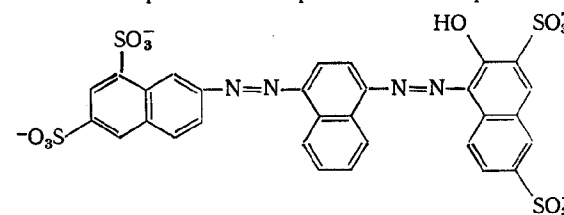
1. Close R. A., West T. S., Talanta, 5, 221 (1960).
2. Лукин А. М., Смирнова К. А., Заварихина Г. Б., Ж. анал. хим., 18, 444 (1963).
3. Bezdekova A., Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 30, 811 (1965).
4. Ishii H., Bunseki Kagaku, 15, 972 (1966); C. A., 66, 34507 (1967).

АНН 4. Нафтоловый черный 3В

1-[4-(6,8-Дисульфо-2-нафтилазо)-1-нафтилазо]-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: тетракислотный бриллиантовый черный В

С. I. 27260



Рабочий раствор: 1%-ный водный

Константы комплексообразования [1]:

	Cu
lgK ₁₁	5,33
pH	5,3

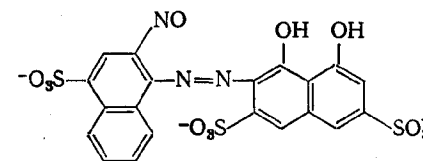
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Cu	4,7—10,6	Фиолетовая/синяя	1

1. Barck Lulu, Diplomarbete, Abo Akademi, Abo, 1956.

АНН 5. 2-Нитрозо-SNADNS

2-(4-Сульфо-2-нитрозо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Применение:

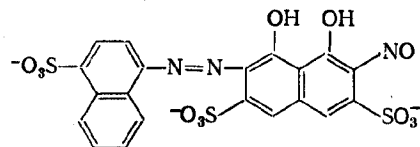
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Zr	2,4	Коричнево-красная/желтая (?)	Раствор хлоруксусной кислоты	1

1. Datta S. K., Chim. Anal., 42, 562 (1960); C. A., 55, 8175 (1961).

АНН 6. 7-Нитрозо-SNADNS

2-(4-Сульфо-1-нафтилазо)-7-нитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: нитрозо-хромотроповый 8В



Рабочий раствор: 0,05%-ный водный

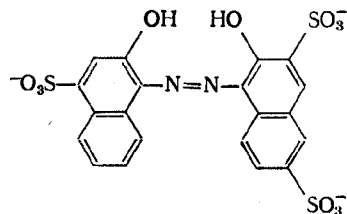
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Th	2,4	Розовая/желтая	Раствор HNO ₃	1

1. Datta S. K., Z. anal. Chem., 149, 328 (1956); Z. anal. Chem., 149, 270 (1956).

АНН 7. Оксинафтоловый синий

1-(2-Окси-4-сульфо-1-нафтилазо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота



Используется в твердом состоянии

Константы диссоциации [4]:

pK	H ₂ Ind	HInd	Ind
Окраска	6,44	12,93	
	Красно-фиолетовая	Синяя	Розовая

Константы комплексообразования [4]:

lgβ ₁₁	Ca
	6,11

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	12	?/синяя	Раствор NaOH	1-3

1. Anal. Chem., 35, 9, 21A (1963).

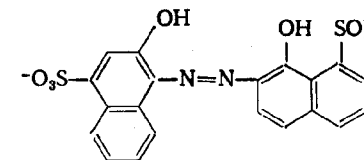
2. Goettisch R. W., J. Pharm. Sci., 54, 317 (1965); C. A., 62, 11634 (1965).

3. Galimberti B., Rev. Assoc. Bioquim. Arg., 30, 263 (1965); C. A., 65, 14085 (1966).

4. Iroh A., Ueno K., Analyst, 95, 583 (1970).

АНН 8. Палатиновый прочный синий GGNA-CF

2-(2-Окси-4-сульфо-1-нафтилазо)-1-оксинафталин-8-сульфокислота

Синонимы: палатиновый прочный синий GGN;
пробный прочный синий GGN

С. I. 14880

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₂ Ind	HInd
Окраска	8,9	12,9
	Синяя	Синяя

Константы комплексообразования [1]:

lgβ ₁₁	Ca	Mg
	7,5	7,6

Окраска комплексов красная

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

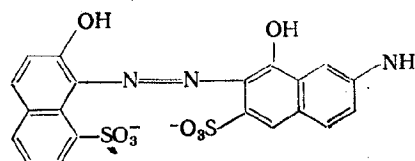
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	12	Красная/синяя	Раствор NaOH	2

1. Reiley C. N., Schmid R. W., Anal. Chem., 31, 887 (1959).

2. Hildebrand G. P., Reiley C. N., see Meites, Handbook of Analytical Chemistry, pp. 3-171, 1963.

АНН 9. Понсо 3R

7-Амино-2-(2-окси-8-сульфо-1-нафтилазо)-1-оксинафталин-3-сульфокислота



С. I. 17110

Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Cu	9	Зеленая/красная или желтая/красная	Аммиачный буфер	1—3

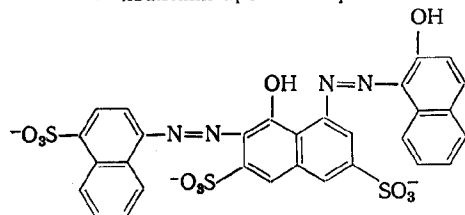
1. Wehber P., Johanssen W., Z. anal. Chem., 153, 324 (1956).
2. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 46, 86 (1957).
3. Sanderson I. P., West T. S., Talanta, 9, 71 (1962); Talanta, 10, 247 (1963).

АНН 10. Прочный сульфоновый черный F

1-Окси-8-(2-окси-1-нафтилазо)-2-(4-сульфо-1-нафтилазо)нафталин-3,6-дисульфокислота

Синонимы: феназо черный SA;
яванский прочный черный F

С. I. 26990



Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Cu	10	Пурпурная/желтая или зеленая	Аммиачный буфер	1—3

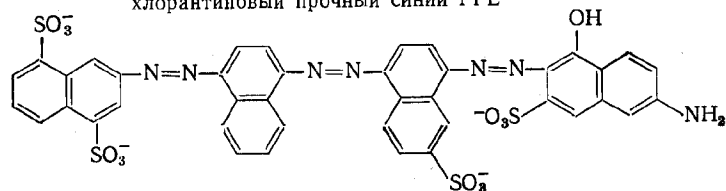
1. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chem. and Ind., 1957, 1647.
2. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, 47, 2 (1958).
3. West T. S., Anal. Chim. Acta, 25, 301 (1961).

АНН 11. Элиаминавый синий FFL

2-[4-[4-(6-Амино-1-окси-3-сульфо-2-нафтилазо)-6-сульфо-1-нафтилазо]-1-нафтилазо]-нафталин-4,8-дисульфокислота

Синонимы: калькодур синий SL;
прямой светло-синий MFL;
сириусовый супра синий BRR;
хлорантиновый прочный синий FFL

С. I. 34140



Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Th	2,5—3,5	Розовая/синяя	Раствор HNO ₃ , 70 °C	1

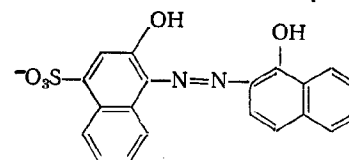
1. Zaki M. R., Shakir K., Z. anal. Chem., 174, 274 (1960).

АНН 12. Эриохромовый сине-черный В

1-(1-Окс-2-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота

Синонимы: омегахромовый сине-черный В;
понтахромовый сине-черный R;
солохромовый черный 6BN;
хромовый прочный цианин G;
хромовый сине-черный В

С. I. 14640



Рабочий раствор: 2%-ный в метаноле, 0,5%-ный в этаноле и воде
Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pK	6,2	12,5	
Окраска	Красная	Синяя	Оранжевая

Константы комплексообразования [1]:

	Ca	Mg
lgβ ₁₁	5,7	7,4

Окраска комплексов винно-красная

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

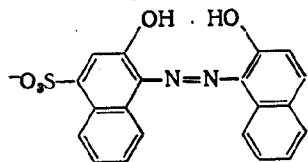
Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Ca	11,5	Винно-красная/синяя	Аммиачный буфер	2, 3
Cd	11,5	Пурпурная/синяя	»	3
Mg	10	Винно-красная/синяя	»	2—4
Mn	10—11,5	Красная/синяя	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	3
U(IV)	1—2	Синяя/красная	Раствор HCl, нагревание	5
Zn	10	Винно-красная/синяя	Аммиачный буфер	3
Zr	0,1—0,5 M HCl	Синяя/красная	Раствор HCl, нагревание	6

1. Schwarzenbach G., Biedermann W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 678 (1948).
2. Schnierder F., Emmerich A., *Zucker-Beihefte*, **4**, 53 (1951).
3. Belcher R., Close R. A., West T. S., *Chemist Analyst*, **46**, 86 (1957).
4. Bloxam T. W., *Analyst*, **87**, 907 (1962).
5. Korkisch J., *Anal. Chim. Acta*, **24**, 306 (1961).
6. Korkisch J., *Z. anal. Chem.*, **178**, 42 (1960).

АНН 13. Эриохромовый сине-черный R

1-(2-Окси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфоокислота

Синонимы: алмазный сине-черный R;
калькон;
кислотный хромовый сине-черный;
солохромовый темно-синий B;
хромовый сине-черный RC



C. I. 15705

Рабочий раствор: 0,5%-ный в метаноле или этаноле или соль цинка (цинкхром R) [6]

Константы диссоциации [1—3]:

pK	H ₂ Ind 1	HInd 7,3	Ind 13,5
Окраска		Красная	Синяя

Константы комплексообразования [1—4]:

lgβ ₁₁	Ca	Cu	Mg	Zn
	5,3	21,2	7,6	12,5

Окраска комплексов розовая

$$\frac{[\text{Cu}(\text{OH})\text{Ind}]}{[\text{CuInd}][\text{OH}]} = 10^4, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Ind}]}{[\text{Zn}][\text{NH}_3][\text{Ind}]} = 10^{16,4}$$

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.46

Применение:

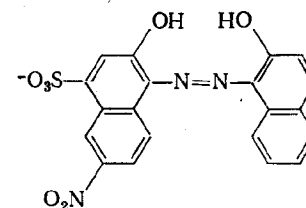
Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Ca	11,5	Розовая/синяя	Аммиачный буфер	5
	12,3—13	»	Цинхром	6, 13
Cd	11,5	»	Этиламин	2, 7—11
			Поливиниловый спирт	11
			Ацетилацетон	12
			Аммиачный буфер	5, 6
Mg	10	»	»	6
Mn	10	Красная/синяя	Аммиачный буфер, аскорби- новая кислота	5
Zn	10	Розовая/синяя	Аммиачный буфер	4—6

1. Schwarzenbach G., Biedermann W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 678 (1948).
2. Hildebrand G. P., Reilley C. N., *Anal. Chem.*, **29**, 258 (1957).
3. Rogers D. W., Aikens D. A., Reilley C. N., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1582 (1962).
4. Reilley C. N., Schmid R. W., *Anal. Chem.*, **31**, 887 (1959).
5. Belcher R., Close R. A., West T. S., *Chemist Analyst*, **46**, 86 (1957).
6. Cheng K. L., *Chemist Analyst*, **45**, 79 (1956).
7. Malát M., Suk V., Jenicková A., *Coll. Czech. Chem. Comms.*, **19**, 1156 (1954).
8. Lott P. F., Cheng K. L., *Chemist Analyst*, **46**, 30 (1957).
9. Malmstadt H. V., Hadjiioannou T. P., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 563 (1958).
10. Belcher R., Close R. A., West T. S., *Talanta*, **1**, 238 (1958).
11. Lott P. F., Cheng K. L., *Chemist Analyst*, **48**, 13 (1959).
12. Burg R. A., Conaghan H. F., *Chemist Analyst*, **49**, 100 (1960).
13. Behel A. D., Pendey J., *Anal. Chem.*, **32**, 1051 (1960).

АНН 14. Эриохромовый черный A

1-(2-Окси-1-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфоокислота

Синонимы: калькохромовый черный AC;
омегахромовый черный P;
понтахромовый черный A;
солохромовый черный AS;
хромовый прочный черный A;
хромогеновый черный EAG



C. I. 15710

Рабочий раствор: 0,1%-ный спиртовой

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₂ Ind 6,2	HInd 13,0	Ind
Окраска	Винно- красная	Синяя	Оранжевая

Константы комплексообразования [1]:

lgβ ₁₁	Ca	Mg
	5,3	7,2

Окраска комплексов винно-красная

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.46

Применение:

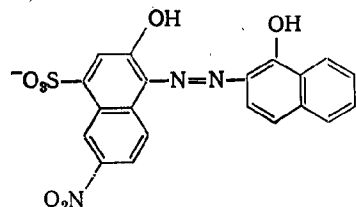
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	10	Красная/синяя	Аммиачный буфер, 80 °C	2
Mg	10	Винно-красная/синяя	NH ₄ OH	3
Mn	10	Красная/синяя	NH ₄ OH, аскорбиновая кислота	2, 3
Ni	10	» »	NH ₄ OH, 80 °C	2
Pb	10	Винно-красная/синяя	NH ₄ OH, тартрат	2
Zn	10	» »	NH ₄ OH	2

1. Schwarzenbach G., Biedermann W., *Helv. Chim. Acta.*, **31**, 678 (1948).
2. Abd El Raheem A. A., Amin A. M., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 327 (1958).
3. Belcher R., Close R. A., West T. S., *Chemist Analyst*, **46**, 86 (1957).

АНН 15. Эриохромовый черный Т

1-(1-Окси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислота

Синонимы: калькохромовый черный Т;
омегахромовый черный Т;
понтахромовый черный ТА;
солохромовый черный Т (или W DFA);
хромовый черный ТК;
хромогеновый черный ЕТ



С. I. 14645

Рабочий раствор: 0,05—0,5%-ный спиртовой, 1 : 200 NaCl

Константы диссоциации [1—3]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pK	3,9	6,4	11,5
Окраска	Красная	Красная	Синяя

Константы комплексообразования:

	Ba	Ca	Mg	Mn	Zn
lgβ ₁₁	3,0	5,4	7,0	9,6	12,9
lgβ ₁₂				17,6	60,0

Окраска комплексов красная

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VI B.4a и VI B.4b

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ba	10,5	?/зеленая	Аммиачный буфер, родизонат натрия	6
Cd	6,8—11,5	Красная/синяя	Аммиачный буфер	7, 8, 18
In	8—10	» »	Аммиачный буфер, горячий тартрат	9—11
Mg	10	»	Аммиачный буфер	7, 8, 12, 13, 28
Mn	8—10	»	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	13—17
Pb	10	»	Аммиачный буфер, тартрат	18—21
P3Э	8—9	»	То же	5, 8, 22—25
Zn	6,8—10	»	Аммиачный буфер	7, 8, 26
Zr	0,5—2 M HCl	Сине-фиолетовая/розовая	Раствор HCl, 100 °C	27

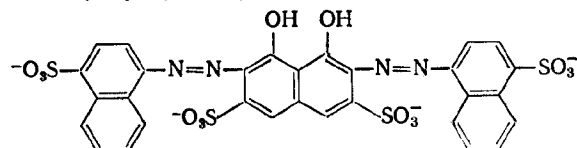
1. Schwarzenbach G., Biedermann W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 678 (1948).
2. Diehl H., Londström F., *Anal. Chem.*, **31**, 414 (1959).
3. Khalifa H., Bishara S. W., *Z. anal. Chem.*, **183**, 108 (1961).
4. Ringbom A., *Complexation in Analytical Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1963.
5. Шварценбах Г., Флашка Г., *Комплексонометрическое титрование*, «Химия», М., 1970.
6. Legradi L., Molnar S. F., *Magyar Kém. Folyoirat*, **64**, 29 (1958).
7. Flaschka H., *Mikrochimie ver. Mikrochim. Acta*, **39**, 38 (1952).
8. Biedermann W., Schwarzenbach G., *Chimia*, **2**, 56 (1948).
9. Flaschka H., *Z. anal. Chem.*, **140**, 6 (1953).
10. Flaschka H., Amin A. M., *Mikrochim. Acta*, **1953**, 410.
11. Doležal J., Šir Z., Janáček K., *Coll. Czech. Chem. Comms.*, **21**, 1300 (1956).
12. Betz J. D., Noll C. A., *J. Am. Water Works Assoc.*, **42**, 49, 749 (1950); *C. A.*, **44**, 2150; 9596 (1950).
13. Flaschka H., Sadek F., *Mikrochim. Acta*, **1957**, 1.
14. Flaschka H., Amin A. M., *Mikrochim. Acta*, **1953**, 14.
15. Flaschka H., *Chemist Analyst*, **42**, 56 (1953).
16. Přibil R., *Coll. Czech. Chem. Comms.*, **20**, 162 (1955).
17. Wehber P., *Z. anal. Chem.*, **154**, 122 (1957).
18. Belcher R., Close R. A., West T. S., *Chemist Analyst*, **46**, 86 (1957).
19. Flaschka H., *Mikrochimie ver. Mikrochim. Acta*, **39**, 315 (1952).
20. Flaschka H., Huditz F., *Z. anal. Chem.*, **137**, 172 (1952).
21. Přibil R., Roubal Z., *Coll. Czech. Chem. Comms.*, **19**, 1162 (1954).
22. Kinnunen J., Wennerstrand B., *Chemist Analyst*, **46**, 92 (1957).
23. Flaschka H., *Mikrochim. Acta*, **1955**, 55.
24. Brunisholz G., Cahen R., *Helv. Chim. Acta*, **39**, 2136 (1956).
25. Maki M., *Bunseki Kagaku*, **6**, 779 (1957); *C. A.*, **53**, 2921 (1959).
26. Brown E. G., Hayes T. J., *Anal. Chim. Acta*, **9**, 1 (1953).
27. Горюшина В. Г., Романова Е. В., *Завод. лаб.*, **23**, 781 (1957).
28. Münch Ursula, *Z. anal. Chem.*, **212**, 419 (1965).

Литература:

- 1, 2, 4, 5
- 4, 5

АНН 16. DI-SNADNS

2,7-бис-(4-Сульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Рабочий раствор: 0,05%-ный водный

Применение:

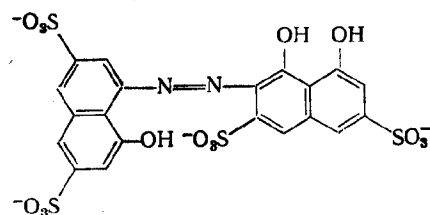
Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Th	2—3	Сине-фиолетовая/розовая	Раствор HNO ₃	1

1. Datta S. K., Z. anal. Chem., **149**, 328 (1956); Z. anal. Chem., **149**, 270 (1956);
Z. anal. Chem., **150**, 347 (1956).

АНН 17. DSNA DNS

2-(8-Окси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: бериллон II



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы диссоциации [2]:

	H ₅ Ind	H ₄ Ind	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd
pK	2,39	4,43	5,71	7,01	10,88

Значения lg α_{Ind(n)} см. в табл. VIБ.4а

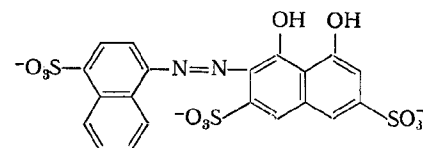
Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Mg	10	Сине-фиолетовая/красно-фиолетовая	Аммиачный буфер	1

1. Kwauk S.-W., Hua Hsueh Hsueh Pao, **24**, 194 (1958); C. A., **53**, 3981 (1959);
2. Адамович Л. П., Мирная А. П., Ж. анал. хим., **18**, 292 (1963).

АНН 18. SNADNS-4

2-(4-Сульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синонимы: хромотроповый 8В;
эмпайер кислотный красный 8В

С. I. 16645

Рабочий раствор: 0,05%-ный водный

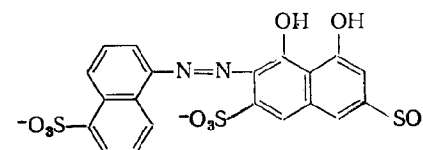
Применение:

Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Th	2—3	Розовая/красная	Раствор HNO ₃	1

1. Datta S. K., Z. anal. Chem., **149**, 328 (1956); Z. anal. Chem., **149**, 270 (1956);
Z. anal. Chem., **167**, 105 (1959).

АНН 19. SNADNS-5

2-(5-Сульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Рабочий раствор: 0,05%-ный водный (?)

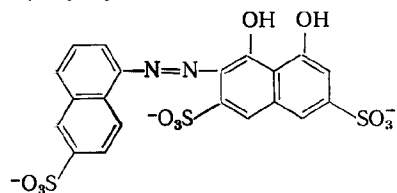
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Th	3	Сине-фиолетовая/розово-красная	1, 2

1. Datta S. K., Z. anal. Chem., **173**, 369 (1960).
2. Datta S. K., J. Sci. Ind. Research, **19B**, 168 (1960); C. A., **54**, 24124 (1960).

АНН 20. α -SNADNS-6

2-(6-Сульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Рабочий раствор: 0,05%-ный водный
Константы комплексообразования [1]:

Th
lgK₁₁ 5,1
pH 3 (?)

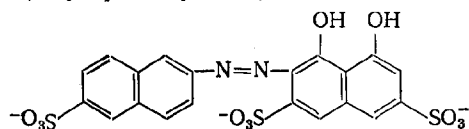
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Th	2,5—2,8	Сине-фиолетовая/розовая	20—40 °C	1, 2

1. Datta S. K., Z. anal. Chem., **195**, 22 (1963).
2. Datta S. K., J. Sci. Ind. Research India, **19B**, 168 (1960); C. A., **54**, 24124 (1960).

АНН 21. β -SNADNS-6

2-(6-Сульфо-2-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Рабочий раствор: 0,05%-ный водный

Применение:

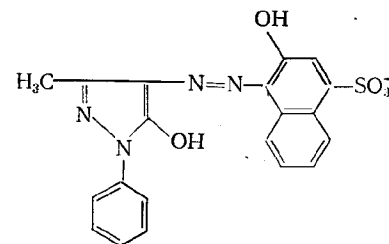
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Th	2,5—3	Синяя/алая	Глицин — HCl	1, 2

1. Datta S. K., Z. anal. Chem., **195**, 22 (1963).
2. Datta S. K., Saha N. S., Chemist Analyst, **51**, 43 (1962).

АНП 1. Эриохромовый красный В

4-(2-Окси-4-сульфо-1-нафтилазо)-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5

Синонимы: омегахромовый красный В;
понтахромовый прочный красный Е;
содохромовый красный ЕR;
хромовый красный В;
хромовый прочный красный В



С. I. 18760

Рабочий раствор: 0,1%-ный в этаноле, 0,04%-ный водный, 1 : 100 NaCl
Константы диссоциации [9]:

HInd
pK 6,28

Константы комплексообразования [9]:

Cu—HInd
lgK₁₁ 8,2

Применение:

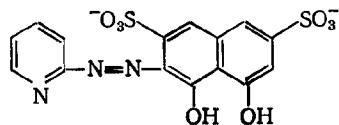
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	9—10	Красная/желтая	Аммиачный буфер	1, 2, 8
Cu	2—4,5	Розовая/желтая	Хлорацетатный буфер	3, 4
Mn	8—10	Красная/желтая	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	4—6
Ni	4—6	Розовая/желтая	Ацетатный буфер	4, 6
	7—11	» »	Аммиачный буфер, нагревание	4, 7
Pb	10	Красная/желтая	Аммиачный буфер, тартрат	3, 4
Zn	6,5	То же	Уротропин	3, 4
	10	»	Аммиачный буфер	

1. Jankowitz L., Erdey L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **15**, 163 (1958); C. A., **53**, 12940 (1959).
2. Wehber P., Z. anal. Chem., **158**, 10 (1957).
3. Wehber P., Z. anal. Chem., **153**, 253 (1956).
4. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chemist Analyst, **46**, 86 (1957).
5. Wehber P., Z. anal. Chem., **154**, 122 (1957).
6. Wehber P., Z. anal. Chem., **166**, 186 (1959).
7. Belcher R., Chim. anal., **40**, 35 (1958).
8. Jankovits L., Erdey L., Magyar Kém. Folyóirat, **64**, 50 (1958); C. A., **52**, 11654 (1958).
9. Hakoila E., Anal. Letters, **3**, 273 (1970).

АНП 2. ПАСА

2-(2-Пиридилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: пиридилазохромотроповая кислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Применение:

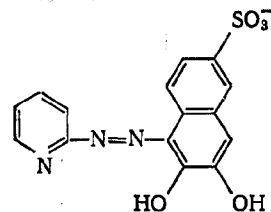
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	4,5 10	Красная/оранжевая Сине-фиолетовая/розовая	Ацетатный буфер Аммиачный буфер	1 2

1. Sommer L., Hnilickova M., Naturwiss., 45, 544 (1958).

2. Hnilickova M., Sommer L., Coll. Czech. Chem. Comms., 26, 2189 (1961).

АНП 3. PADNS

1-(2-Пиридилазо)-2,3-диоксинафталин-6-сульфокислота

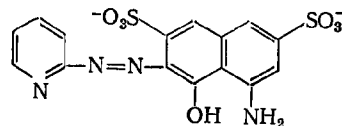


Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cd	8—9	Винно-красная/оранжевая	Уротропин	1
Cu	3,3	Красная/желто-зеленая	Формиат	1
Pb	8—9	Винно-красная/оранжевая	Уротропин	1
Zn	8—9	То же	»	1

1. Hnilickova M., Sommer L., Z. anal. Chem., 177, 425 (1960).

АНП 4. ПАНА

2-(2-Пиридилазо)-1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфокислота
(Синоним: пиридилазо-Н-кислота)

Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Применение:

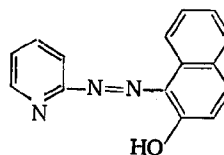
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	4,5 10	Синяя/розовая	Ацетатный буфер Аммиачный буфер	1, 2

1. Sommer L., Hnilickova M., Naturwiss., 45, 544 (1958).

2. Hnilickova M., Sommer L., Coll. Czech. Chem. Comms., 26, 2189 (1961).

АНП 5. o-PAN

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол



Рабочий раствор: 0,01—0,1%-ный спиртовой

Константы диссоциации:

pK	H ₂ Ind	HInd	Ind	Литература
	2,0	12,3		
	1,9	12,2		
	1,6	12,2		
	2,9	11,2		
	1,9	12,2		
Окраска	Пурпурная	Желтая	Розовая	
Константы комплексообразования:				
	Co	Mn	Ni	Zn
lgβ ₁₁	12,15	8,5	12,7	11,2
lgβ ₁₂	24,16	16,4	25,3	21,7
				50%-ный диоксан
				1, 16
lgβ ₁₁	Cu	Tl(III)	Zn	
	16	2,3		
	16,6			
	12,6			
lgβ ₁₂			12,1	
			24,5	
				4, 5
				5

Окраска комплексов красная

Значения $\lg \alpha_{\text{Ind(H)}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

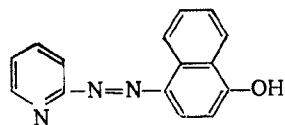
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	1—3	Красная/желтая		7, 8
Cd	6	» »	Ацетатный буфер	9
Cu	2,5	» »	» »	9, 10
	10	Фиолетовая/желтая	Аммиачный буфер	11, 12
In	2,5	Красная/желтая	Ацетатный буфер	13
Ni	4	Розовая/желтая	Ацетатный буфер, нагревание	10
Th	2—3,5	Красная/желтая	Раствор HNO_3	
UO ₂	4,4	» »	Уротропин, изопропиловый спирт	14, 15
Zn	5—7	Розовая/желтая	Ацетатный буфер	9, 10

1. Corsini A., Yih I. M.-L., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., **34**, 1090 (1962).
2. Pease B. F., Williams M. B. W., Anal. Chem., **31**, 1044 (1959).
3. Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York pp. 3—106, 1963.
4. Betteridge D., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., **35**, 294 (1963).
5. Navratil O., Coll. Czech. Chem. Comms., **29**, 2490 (1964).
6. Бусев А. И., Тунцова В. Г., Ж. анал. хим., **15**, 573 (1960).
7. Бусев А. И., Ж. анал. хим., **12**, 386 (1957).
8. Gattow G., Schott D., Z. anal. Chem., **188**, 10 (1962).
9. Cheng K. L., Bray R. H., Anal. Chem., **27**, 782 (1955).
10. Cheng K. L., Anal. Chem., **30**, 243 (1958).
11. Frascška H., Abdine H., Chemist Analyst, **45**, 2 (1956).
12. Flaschka H., Abdine H., Chemist Analyst, **45**, 58 (1956).
13. Cheng K. L., Anal. Chem., **27**, 1582 (1955).
14. Lassner E., Scharf R., Z. anal. Chem., **164**, 398 (1958).
15. Brück A., Lauer K. F., Anal. Chim. Acta, **37**, 325 (1967).
16. Navratil O., Coll. Czech. Chem. Comms., **32**, 2004 (1967).

АНП 6. n-PAN

4-(2-Пиридилазо)-1-нафтол



Константы диссоциации [1]:

	H_2Ind	HInd
pK	3,0	9,1
Окраска	Желтая	Желтая

Константы комплексообразования [1]:

	Cu	Ni	Zn
$\lg \beta_{12}$	20	23	19,4

Окраска комплексов красная

Значения $\lg \alpha_{\text{Ind(H)}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание
Zn	4,5	Красная/желтая	Ацетатный буфер

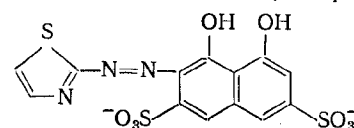
1. Betteridge D., Todd P. K., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., **35**, 729 (1963).

АНТ 1. TACA

2-(2-Тиазолилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синонимы: OH-TAN-3,6S;

тиазолилазохромотроповая кислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

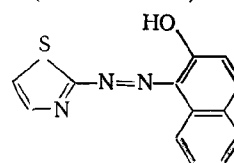
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Cu	5—7	Синяя/красная (?)	1
Th	2,5—3	Сине-фиолетовая/розово-фиолетовая	2
Zr	1,5—2,5	То же	2

1. Svoboda V., Talanta, **4**, 201 (1960).
2. Hemmeler A., Scattolari M., Chimica, Milano, **38**, 407 (1962); C. A., **60**, 11374 (1964).

АНТ 2. TAN

1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол



Рабочий раствор: 0,1%-ный в метаноле

Константы диссоциации:

pK	H ₂ Ind 0,9 2,3	HInd 9,1 8,5	Ind	Литература
Окраска	Зеленая	Оранжевая	Красная	10%-ный метанол 1 8

Константы комплексообразования:

	Cu	Zn	Ag	Cd	Co	Литература
lgβ ₁₁	10,9	9,9	8,67	9,18	9,50	1, 4, 7
lgβ ₁₂	22,5	19,7		17,18	19,00	1, 7
lgβ ₁₁	11,9					

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

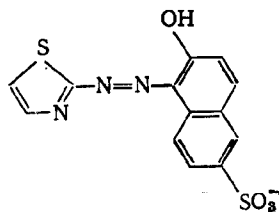
Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Cu	4—7	Синяя/желтая	Ацетатный буфер	3, 5
In	3,8	Красная/желтая		2, 5
Pb	7	Фиолетовая/желтая	Пиридин	3, 5
Zn	7	Розовая/желтая	»	3, 5
Tl(III)	1,2—5,5			6

1. Navratil O., Coll. Czech. Chem. Comms., 29, 2490 (1964).
2. Wada H., Nakagawa G., Bunseki Kagaku, 14, 28 (1965); C. A., 62, 12419 (1965)
3. Skytte Jensen B., Acta Chem. Scand., 14, 927 (1960).
4. Navratil O., Coll. Czech. Chem. Comms., 31, 2492 (1966).
5. Svoboda V., Talanta, 4, 201 (1960).
6. Chang C.-H., Yin C.-C., Yu J.-C., Hua Hsueh Tung Pao, 1966, 34; C. A., 66, 808 (1967).
7. Navratil O., Coll. Czech. Chem. Comms., 32, 2004 (1967).
8. Nakagawa G., Wada H., Nippon Kagaku Zasshi, 83, 1185 (1962).

АНТ 3. TAN-6S

1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол-6-сульфокислота

Синоним: тиазолилазопроизводное кислоты Шеффера



Рабочий раствор: 0,1%-ный в метаноле

Константы диссоциации:

pK	HInd 7,9 8,44	Литература
Окраска	Желтая	1 3

Константы комплексообразования [3]:

	Co	Cu	Fe(II)	Mn	Ni	Zn
lgβ ₁₁	7,7	11,1		4,3	8,5	6,3
lgβ ₁₂	14,3		16,7	7,6	16,7	12,0

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

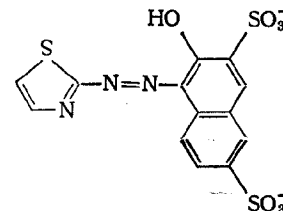
Ме- талл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литера- тура
Cu	4—7	Синяя/желтая (зеленая)	Ацетатный буфер	1, 2
Co	4—7	Фиолетовая/желтая	Пиридин	1, 2
Ni	4—7	»	»	1, 2
Pb	7	Сине-фиолетовая/желтая	»	1, 2
Zn	7	Красно-фиолетовая/желтая	»	1, 2

1. Skytte Jensen B., Acta Chem. Scand., 14, 927 (1960).
2. Svoboda V., Talanta, 4, 201 (1960).
3. Nickless G., Pollard F. H., Samuelson T. J., Anal. Chim. Acta, 39, 37 (1967).

АНТ 4. TAN-3,6S

1-(2-Тиазолилазо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота

Синоним: тиазолилазо-R-кислота; SNT



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Применение:

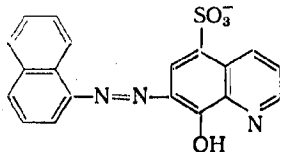
Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Cd	6	Пурпурная или фиолетовая/желтая	1
Co	6		1
Cu	6		1, 2
Ni	6		1
Pb	6		1

1. Svoboda V., Talanta, 4, 201 (1960).

2. Kawase A., Japan Analyst, 11, 628 (1962); Anal. Abstr., 11, 5 (1964).

АНХ 1. Нафтилазоксин

7-(1-Нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота

Синоним: α -нафтилазоксинсульфокислота

Рабочий раствор: 1%-ный в диметилформамиде или в 4%-ном диоксане

Константы диссоциации:

pK	H ₂ Ind	HInd	Ind	Литература
	≈ 3	7,5		1
Окраска	3,05	7,53	Желтая	6
		Фиолетовая/красная		

Константы комплексообразования:

	Ga	Cu	
$\lg K_{11}$	2,0		4
pH	2,5		
$\lg \beta_{11}$		9,7	6
Окраска		Желтая (зеленая)	

Значения $\lg \alpha_{\text{Ind}(\text{H})}$ см. в табл. VIБ.4а

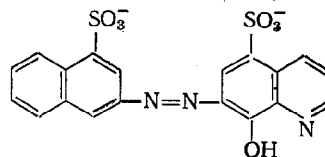
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cd	5,5—6,5	Желтая/красная	Ацетатный буфер	2
Cu	4—6,5	» »	То же	2,6
Pb	6—6,5	»	Ацетатный буфер, тартрат	2
Zn	6—6,5	»	Ацетатный буфер	2
In	2,5—3	Желтая/пурпурная	70—80 °C	3
Ga	2,2—2,8	Желтая/розово-фиолетовая	70—80 °C	4
Tl(III)	4—4,5	Желтая/красная	Тартрат	5

- Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 3—105.
- Fritz J. S., Lane W. J., Bystroff A. S., Anal. Chem., 29, 821 (1957).
- Бусев А. И., Талипова Л. Л., Вестник МГУ, сер. II, химия, 17, 73 (1962).
- Бусев А. И., Талипова Л. Л., Скребкова Л. М., Ж. анал. хим., 17, 180 (1962).
- Бусев А. И., Талипова Л. Л., Узбекск. хим. ж., 6, 24 (1962).
- Engman T., Diplomarbete, Abo Akademi, Abo, 1968.

АНХ 2. Нафтилазоксин 4S

7-(4-Сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы комплексообразования [1]:

	Ga
$\lg K_{11}$	2,5
pH	2,3 (?)

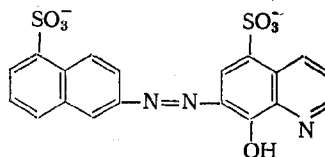
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ga	2—2,6	Желтая/фиолетовая	70—80 °C	1
In	2,2—2,8	Желтая/пунцово-красная	70—80 °C	2

- Бусев А. И., Скребкова Л. М., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 831 (1962).
- Бусев А. И., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 447 (1962).

АНХ 3. Нафтилазоксин 5S

7-(5-Сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы комплексообразования [1]:

	Ga
$\lg K_{11}$	1,96
pH	2,3 (?)

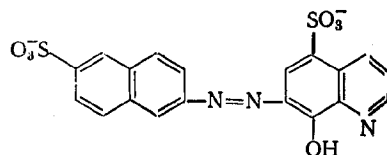
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ga	2—2,6	Желтая/фиолетовая	Ацетатный буфер, нагревание	1
In	2,2—2,8	Желтая/пунцово-красная	70—80 °C	2

1. Бусев А. И., Скребкова Л. М., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 831 (1962).
2. Бусев А. И., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 447 (1962).

АНХ 4. Нафтилазоксин 6S

7-(6-Сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота



Рабочий раствор: 0,5%-ный водный

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₂ Ind	HInd
Окраска	3,1	7,4
		Розовая

Константы комплексообразования [1]:

	Cd	Cu	Zn
lg β ₁₁	6,3	10,4	7,2
lg β ₁₂		19,4	

Окраска комплексов желтая

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{трав} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

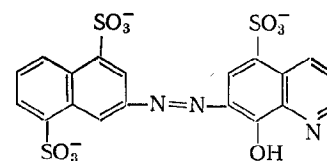
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	10	Желтая/розовая	Триэтиламин, ацетон	2
Cd	6	»	Ацетон	2
Cu	6	»	»	2
Mg	10	»	Аммиачный буфер, ацетон	2
Zn	6	»	Ацетон	2

1. Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963 pp. 3—105.
2. Fritz J. S., Abbink J. E., Payne M. A., Anal. Chem., 33, 1381 (1961).

АНХ 5. Нафтилазоксин 4,8S

7-(4,8-Дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы комплексообразования [1]:

	Ga
lg K ₁₁	2,93
pH	2,3 (p)

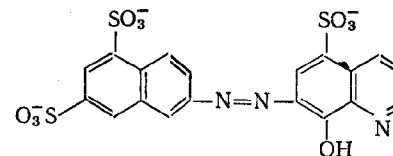
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ga	2—2,6	Желтая/фиолетовая	Бифталат, нагревание	1
In	2,2—2,8	Желтая/пунцово-красная	70—80 °C	2

1. Бусев А. И., Скребкова Л. М., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 831 (1962).
2. Бусев А. И., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 447 (1962).

АНХ 6. Нафтилазоксин 5,7S

7-(5,7-Дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы комплексообразования [1]:

	Ga
lg K ₁₁	2,55
pH	2,3 (p)

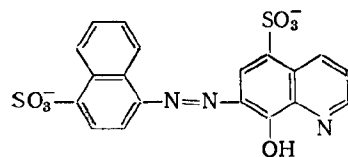
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ga	2—2,6	Желтая/фиолетовая	Горячий раствор	1
In	2,2—2,8	Желтая/пунцово-красная	70—80 °С	2
Tl(III)	1,8—2	Желтая/фиолетовая	Хлорацетатный буфер, тар-трат	3

1. Бусев А. И., Скребкова Л. М., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 831 (1962).
2. Бусев А. И., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 447 (1962).
3. Бусев А. И., Талипова Л. Л., Узбекск. хим. ж., 6, 24 (1962).

АНХ 7. SNAZOXS

7-(4-Сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный
Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pK	3,0	7,0	
Окраска	Пурпурная	Розовая	Оранжевая

Константы комплексообразования [1]:

	Cd	Cu	Zn
lg β ₁₁	5,8	10,0	6,9
lg β ₁₂		18,8	

Окраска комплексов желтая

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

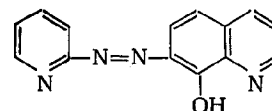
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	2—3	Желтая/пурпурная	Раствор HNO ₃	2
Cd	6	Желтая/розовая	Пиридин	2
Cu	5	»	Ацетатный буфер	2
Fe(III)	2—3	Желтая/пурпурная	Раствор HNO ₃	2
Ga	2—2,6	»	Бифталат, горячий раствор	3
In	2,5—3	»	Раствор HNO ₃	2, 4
Zn	4,5—6	Желтая/розовая	Ацетатный буфер или пиридин	2

1. Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 3—105.
2. Guerrin G., Sheldon M. V., Reilley C. N., Chemist Analyst, 49, 36 (1960).
3. Бусев А. И., Скребкова Л. М., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 831 (1962).
4. Бусев А. И., Талипова Л. Л., Вестник МГУ, сер. II, химия, 17, 73 (1962).

АПХ 1. РАНQ

7-(2-Пиридилазо)-8-оксихинолин

Синоним: пиридилазоксин



Рабочий раствор: 0,1%-ный спиртовой

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Cu	3	Фиолетовая/желтая	1, 3
Tl(III)	1,8—2	»	2

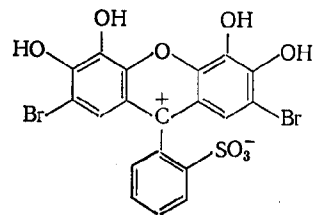
1. Бусев А. И., Иванов В. М., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 17, 380 (1962).
2. Бусев А. И., Талипова Л. Л., Иванов В. М., Ж. Всесоюзн. хим. общества, 6, 598 (1961).
3. Бусев А. И., Иванов В. М., Талипова Л. Л., Ж. анал. хим., 18, 33 (1963).

Т. ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

ТС	Сульфоталейны	10
ТФ	Фталейны	12
		22

ТС 1. Бромпирогаллоловый красный

3',3''-Дибромсульфогаллен

Рабочий раствор: 0,05%-ный в 50%-ном спирте
Константы диссоциации:

pK	H ₄ Ind	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind	Литература
	0,16	4,39	9,13	11,27		5
Окраска	Желтая	Оранжевая	Красная	Фиолетовая	Синяя	6

Константы комплексообразования [1]:

	Nb(V)
gK ₁₂	12
gK ₁₅	18,4
pH	6,0

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4a

Применение:

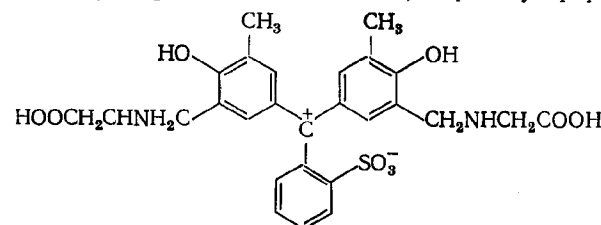
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	2—3	Винно-красная/желтая	Раствор HNO ₃	2, 3
Cd	9,3	Синяя/красная	Аммиачный буфер	2
Mg	10	Синяя/фиолетовая	»	2
Mn	10	»	»	2
Ni	9,3	Синяя/красная	»	2
Pb	5—6	Сине-фиолетовая/красная	Ацетатный буфер	4
PЗЭ	7	Синяя/красная	CH ₃ COONH ₄	2

1. Belcher R., Ramakrishna V., West T. S., Talanta, 12, 681 (1965).
2. Jenicková A., Suk V., Malát M., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 1257 (1956).
3. Gattow G., Schott D., Z. anal. Chem., 188, 10 (1962).

4. Jenicková A., Malát M., Suk V., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 1599 (1956).
5. Suk V., Coll. Czech. Chem. Comms., 31, 3127 (1966).
6. Ахмеди М. К., Имамвердиева Ф. В., Азербайдж. хим. ж., 122 (1966).

ТС 2. Глицинкрезоловый красный

3,3'-бис-(N-Карбоксиметиламинометил)-о-крезолсульфоталейн

Рабочий раствор 2·10⁻⁴ М водный

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₇ Ind	H ₆ Ind	H ₅ Ind	H ₄ Ind	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd
Окраска	-1,8	0	2,5	4,9	7,1	10,8	12,4
				Синяя	Желтая		

Константы комплексообразования [1]:

	Cu
lg β ₂₂	54,9

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4a

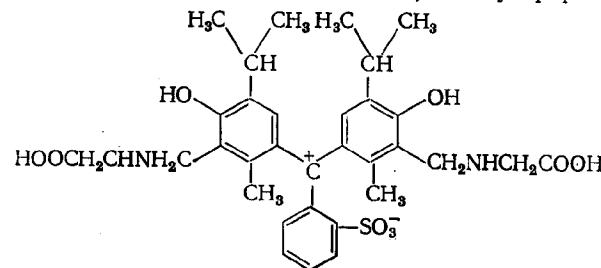
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	4—5	Красная/желтая	Уротропин	2

1. Budesinsky B., Gurovic J., Coll. Czech. Chem. Comms., 28, 1154 (1963).
2. Körbl J., Svoboda V., Terzijska D., Pribil R., Chem. and Ind., 1957, 1624.

ТС 3. Глицинтимоловый синий

3,3'-бис-(N-Карбоксиметиламинометил)тимолсульфоталейн



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный, 1 : 100 KNO₃

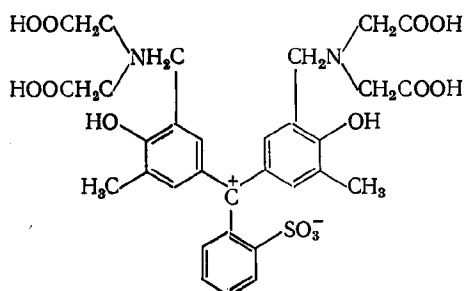
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	5—6	Синяя/желтая (зеленая)	Уротропин	1

1. Körbl J., Kraus E., Přibil R., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 1219 (1958).

ТС 4. Ксиленоловый оранжевый

3,3'-бис-[N,N-Ди(карбоксиметил)аминометил]-о-крезолсульфоталенин



Рабочий раствор: 0,1%-ный в разбавленном спирте

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₅ Ind —1,2	H ₅ Ind 2,6	H ₄ Ind 3,2	H ₃ Ind 6,4	H ₂ Ind 10,4	HInd 12,3
Окраска		Желтая		Желтая	Красная	Красная

Константы комплексообразования:

	Bi	Hf	Fe	Nb	Ni	Tl(III)	Литература
lg K ₁₁	5,5	6,5	5,7	6,7	4,8	4,9	2—4, 6—8,35
pH	1	0,5	1,3	2,5	3,0	2,2	
	Th(IV)	U(IV)		Zn	Zr		
lg K ₁₁				6,1	7,6		5, 9, 10
lg β ₂₂	59,8	69,1					11

Окраска комплексов красная или пурпурная

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

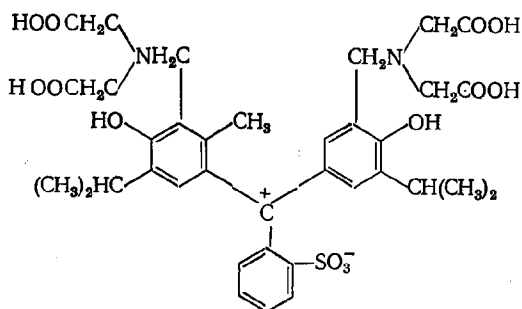
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	1—3	Красная/желтая	Раствор HNO ₃	12—15
Ca	10,5	Сине-фиолетовая/серая		16
Cd	5—6	Розовая/желтая	Уротропин	12—14
Co	5—6	Красно-фиолетовая/желтая	Уротропин, о-фенантролин	17
Cu	4—6	Красно-фиолетовая/желтая (зеленая)	Уротропин или ацетат	17, 18
Fe(III)	1—1,5	Сине-фиолетовая/желтая	Раствор HNO ₃ , нагревание	19
Hg	5—6	Пурпурная/желтая	Уротропин	12—13
In	3—4,5	Красно-фиолетовая/желтая	Ацетатный буфер	20—21
Mg	10,5	Красная/бледно-серая		16
Mn	10,5	Фиолетовая/бледно-серая	Аскорбиновая кислота	16
Pb	5—6	Красно-фиолетовая/желтая	Ацетатный буфер	12, 13, 15, 22, 23
PЗЭ	4,5—6	Красная/желтая	» »	12, 20, 24, 34
Sc	2,2—5	» »	Раствор HNO ₃ или ацетатный буфер	12, 13, 20, 25
Th	1,6—3,5	Розовая/желтая	Раствор HNO ₃	12, 13, 24, 26
Tl(III)	4—5	Красная/желтая	Ацетатный буфер	20
U(IV)	1,7—2,2	» »		11
V(V)	1,8	» »		27
Y	4,5—6	» »	Уротропин	20, 33
Zn	5—6	» »	Ацетатный буфер	12, 13, 16, 28
Zr	1 M HCl	»	Горячий раствор	13, 29—32

- Behak B., Körbl J., Coll. Czech. Chem. Comms., 25, 797 (1960).
- Cheng K. L., Talanta, 5, 254 (1960).
- Onishi H., Ishiwatari N., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1581 (1960).
- Cheng K. L., Talanta, 3, 81 (1959); 8, 753 (1961).
- Cheng K. L., Anal. Chim. Acta, 28, 41 (1963).
- Cheng K. L., Talanta, 3, 147 (1959).
- Cheng K. L., Talanta, 9, 987 (1962).
- Бусев А. И., Тупцова В. Г., Ж. анал. хим., 15, 573 (1960).
- Studlar K., Janousek I., Talanta, 8, 203 (1961).
- Cheng K. L., Talanta, 2, 266 (1959).
- Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 27, 226 (1962).
- Körbl J., Přibil R., Emr A., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 961 (1957).
- Körbl J., Přibil R., Chemist Analyst, 45, 102 (1956); 46, 28 (1957).
- Körbl J., Přibil R., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 1771 (1957).
- Koirly S., Vrestal J., Coll. Czech. Chem. Comms., 25, 1148 (1960).
- Chromy V., Svoboda V., Talanta, 12, 437 (1965).
- Přibil R., Talanta, 3, 91 (1959).
- Berndt W., Sara J., Talanta, 5, 281 (1960).
- Vydra F., Přibil R., Körbl J., Talanta, 2, 311 (1959).
- Kinnunen J., Wennerstrand B., Chemist Analyst, 46, 92 (1957).
- Kopanica M., Přibil R., Coll. Czech. Chem. Comms., 25, 2236 (1960).

22. Langford K. E., Electroplating, 12, 103 (1959); C. A., 53, 11044 (1959).
23. Каролов А. Н., Койчев М. К., Завод. лаб., 25, 546 (1959).
24. Черников Ю. А., Грамм Р. С., Певзнер К. С., Завод. лаб., 26, 921 (1960).
25. Цыбина Б. С., Конькова О. В., Завод. лаб., 25, 1430 (1959).
26. Apple R. F., White J. C., Chemist Analyst, 49, 42 (1961).
27. Kakabadse G., Wilson H. J., Analyst, 86, 402 (1961).
28. Janousek I., Studlar K., Coll. Czech. Chem. Comms., 24, 3799 (1959).
29. Клыгин А. Е., Коляда Н. С., Завод. лаб., 27, 23 (1961).
30. Tsuchiya Y., Japan Analyst, 11, 1176 (1962); Z. anal. Chem., 212, 344 (1965).
31. Hung S., Chang H., Hua Hsueh Hsueh Pao, 30, 492 (1964); C. A., 62, 5891 (1965).
32. Pribil R., Vesely V., Z. anal. Chem., 200, 332 (1964).
33. Patrovsky V., Coll. Czech. Chem. Comms., 24, 3305 (1959).
34. Lyle S. J., Rahman Md. M., Talanta, 10, 1177 (1963).
35. Langmyhr F. J., Paus P. E., Acta Chem. Scand., 9, 2456 (1966).

ТС 5. Метилтимоловый синий

3,3'-бис-[N,N'-Ди(карбоксиметил)аминометил]тимолсульфоталенин



Рабочий раствор: 1%-ный водный, 1 : 100 KNO₃

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₄ Ind	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind
	4,5	7,2	11,2	13,4	
Окраска		Желтая	Светло-синяя	Серовато-желтая	Синяя

Константы комплексообразования: Литература

	La—Ind	Zr—Ind	Mn—HInd	
Ig K ₁₁		5,0 (pH 1)		3
Ig B ₁₁			9,2	4
Ig B ₂₂	35,8			2

Значения Ig α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ba	10—11	Синяя/серая	Аммиачный буфер	5
Bi	1—3	Синяя/желтая	Раствор HNO ₃	5—8, 14
Ca	12	Синяя/серая	NH ₃ или NaOH	5, 9, 10
Cd	5—6	Сине-фиолетовая/желтая	Уротропин	5—7
Cu	12	Синяя/серая	Аммиачный буфер	
Fe(II)	11,5	Синяя/бесцветная	»	5, 19
Hg	4,5—6	Синяя/желтая	Уротропин	6, 7, 11
In	6	»	»	5, 12
Mg	3—4	»	Ацетатный буфер	13
	10—11,5	Синяя/серая	Аммиачный буфер	5, 6, 14
Mn	6—6,5	Синяя/желтая	Уротропин	5, 6, 11, 14
Pb	6	»	»	5, 6, 7, 15
PЗЭ	6	»	»	5
Sc	2,2 или 6	»	HNO ₃ или пиридин	5, 16
Sn(II)	5,5—6	»	Пиридин+ацетат	17
Th	1—3,5	»	Раствор HNO ₃	5, 6, 14
Zn	6—6,5	»	Уротропин или ацетат	5, 6, 7, 11
Zr	0—2,3	»	Хлорацетатный буфер, горячий раствор	13, 18
Tl(III)	7—10	Красная/синяя	Тартрат	20

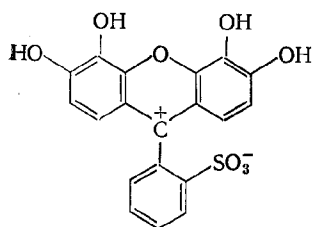
1. Körbl J., Kakac B., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 889 (1958).
2. Budesinsky B., Antonescu E., Coll. Czech. Chem. Comms., 28, 3264 (1963).
3. Cheng K. L., Anal. Chim. Acta, 28, 41 (1963).
4. Ringbom A., Complexation in Analytical Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 1963.
5. Körbl J., Pribil R., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 873 (1958).
6. Körös E., Proc. Intern. Symp. Microchem., Birmingham, 1958, 474 (1959); C. A., 54, 19269 (1960).
7. Barcza L., Körös E., Chemist Analyst, 48, 94 (1959).
8. Gattow G., Schott D., Z. anal. Chem., 188, 10 (1962).
9. Belcher R., Close R. A., West T. S., Talanta, 1, 238 (1958).
10. Buben F., Körbl J., Pribil R., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 881 (1958).
11. Körös E., Barcza L., Chemist Analyst, 48, 69 (1959).
12. Balogh S., Körös E., Acta Pharm. Hung., 30, 159 (1960); C. A., 54, 25578 (1960).
13. Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963, p. 3—179, 3—193, 3—197.
14. Körös E., Barcza L., Rempert-Horvath Z. S., Ann. Univ. Sci., Budapest, 2, 269 (1960); Z. anal. Chem., 213, 51 (1965); C. A., 55, 24382 (1961).
15. Каролов А. Н., Койчев М. К., Завод. лаб., 25, 546 (1959).
16. Цыбина Б. С., Конькова О. В., Завод. лаб., 25, 1430 (1959).
17. Džbysky I., Coll. Czech. Chem. Comms., 24, 4045 (1959).

18. Hung S., Chang H., Hua Hsueh Hsueh Pao, 30, 492 (1964); С. А., 62, 5891 (1965).
 19. Pribil R., Talanta, 3, 200 (1959).
 20. Strelow F. W. E., Toerien F. von S., Anal. Chim. Acta, 36, 189 (1966).

ТС 6. Пирогаллоловый красный

Пирогаллолсульфоталейн

Синоним: сульфогаллейн



Рабочий раствор: 0,05%-ный в 50%-ном спирте

Константы диссоциации:

pK	H ₄ Ind	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind	Литература
	3	6,5	10	14		1
Окраска	2,56	6,28	9,75	11,94		2
	Желтая	Оранжевая	Красная	Фиолетовая	Синяя	

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

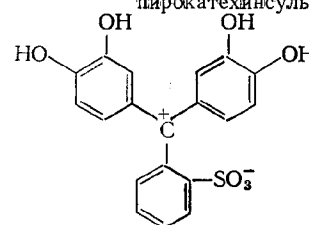
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	2—3	Красная/оранжево-желтая	Раствор HNO ₃	3
Co	9,3	Синяя/красная	Аммиачный буфер	3
Ni	9,3	»	»	3
Pb	5—6	Фиолетовая/красная	Ацетатный буфер	4

- Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 3—107.
- Suk V., Coll. Czech. Chem. Comms., 31, 3127 (1966).
- Suk V., Malát M., Jenicková A., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 418 (1956).
- Jenicková A., Malát M., Suk V., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 1599 (1956).

ТС 7. Пирокатехиновый фиолетовый

3,3',4'-Триоксифуксон-2''-сульфокислота

Синонимы: катехиновый фиолетовый;
пирокатехинсульфоталейн



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы диссоциации:

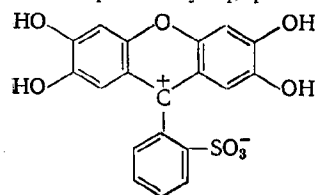
pK	H ₄ Ind	H ₃ Ind 7,8	H ₂ Ind 9,8	HInd 11,7 12,5	Ind	1 2			
Окраска	Красная	Желтая	Фиолетовая	Красно-фиолетовая	Синяя				
Константы комплексообразования:									
lg β ₁₁	Cd 8,1	Co 9,0	Cu 16,5	Mg 4,4	Mn 7,1	Ni 9,4	Pb 13,3	Zn 10,4	3
lg K _{1H} = lg $\frac{[MHInd]}{[MInd][H]}$	9,5	9,2	6,4	11,0	10,0	9,2	8,7	8,5	3
lg β ₁₁	Al 19,3	Bi 27,1	Ga 22,2	In 18,1	Th 23,4	Zr 27,4			4
lg β ₂₁	24,1	32,3	26,8	22,9	27,8	31,6			4
Значения lg α _{Ind(H)} и pM _{trans}	см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б								
Применение:									

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	2—3	Синяя/желтая	Раствор HNO ₃	5—9
Cd	10	Синяя/красновато-пурпурная	Аммиачный буфер	8, 10
Co	9,3	То же	»	8, 10
Cu	5—6,3	Синяя/желтая	Ацетатный буфер	8, 11, 12
	6—7	Синяя/желто-зеленая	Пиридин	
	9,3	Синяя/пурпурная	Аммиачный буфер	
Fe(II)	3—6	Синяя/желтая	Ацетатный буфер	8, 12, 13
Ga	3,8	»	»	8, 14
In	5—6	»	»	15
Mg	10	Синяя/красновато-пурпурная	Аммиачный буфер	8, 10
Mn	9,3	То же	Аммиачный буфер, гидроксиламин	8, 10
Ni	8—9,3	Синяя/красновато-фиолетовая	Аммиачный буфер	8, 10, 16
Pb	5,5	Синяя/желтая	Уротропин	8, 17
Th	2,5—3,5	Красная/желтая	Раствор HNO ₃	8, 18—20
Zn	10	Синяя/красновато-фиолетовая	Аммиачный буфер	8, 10

1. Ryba O., Cifka J., Malát M., Suk V., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 349 (1956).
2. Malát M., Coll. Czech. Chem. Comms., 26, 1877 (1961).
3. Cifka J., Ryba O., Suk V., Malát M., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 1418 (1956).
4. Ryba O., Cifka J., Malát M., Suk V., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 71 (1958).
5. Malát M., Suk V., Ryba O., Coll. Czech. Chem. Comms., 19, 258 (1954).
6. Cifka J., Malát M., Suk V., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 412 (1956).
7. Kinnunen J., Wennerstrand B., Chemist Analyst, 43, 88 (1954).
8. Malát M., Suk V., Chemist Analyst, 45, 30 (1956).
9. Gattow G., Schott D., Z. anal. Chem., 188, 10 (1962).
10. Malát M., Suk V., Jenicková A., Coll. Czech. Chem. Comms., 19, 1156 (1954).
11. Suk V., Malát M., Jenicková A., Coll. Czech. Chem. Comms., 20, 158 (1955).
12. Sir Z., Pribil R., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 866 (1956).
13. Singh B., Mankotia M. S., Lamba H. S., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1412 (1964), C. A., 62, 1071 (1965).
14. Dolezal J., Patrovsky V., Sulcek Z., Svasta J., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 979 (1956).
15. Dolezal J., Sir Z., Jancek K., Coll. Czech. Chem. Comms., 21, 1300 (1956).
16. Fritz J. S., Garralda B. B., Anal. Chem., 34, 102 (1962).
17. Vrestal J., Havir J., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 316 (1957).
18. Suk V., Malát M., Ryba O., Coll. Czech. Chem. Comms., 19, 679 (1954).
19. Черников Ю. А., Лукьянов В. Ф., Козлова А. Б., Ж. анал. хим., 14, 567 (1959).
20. Lupan S., Rev. Chim., Bucharest, 9, 101 (1958); C. A., 53, 5972 (1959).

ТС 8. НН-Розовый

Оксигидрохинонсульфофталеин



Применение:

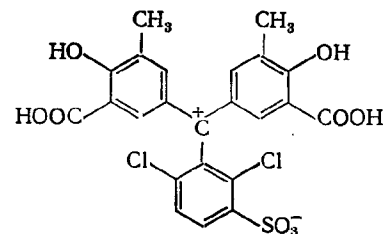
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	2,4—3	Розовая/желто-зеленая	Ацетатный буфер	1
Th	2,3—3	»	То же	1

1. Зайковский Ф. В., Геркхардт Л. И., Труды комиссии по анал. хим., 11, 346 (1960).

ТС 9. Хромазуrol S

3''-Сульфо-2'',6''-дихлор-3,3'-диметил-4-оксифуксон-5,5'-дикарбоновая кислота

Синонимы: альберон;
галлохромовый бриллиантовый синий BLD;
политроповый синий В;
солохромовый бриллиантовый синий В;
хромоксановый ярко-синий BLD;
эриохромазуrol S



C. I. 43825

Рабочий раствор: 0,1—0,4%-ный водный

Константы диссоциации:

Литература

pK	H ₂ Ind	HInd	Ind	
	2,3	4,9	11,5	1
	2,5	4,7	11,8	2
Окраска	Оранжевая	Красная	Желтая	Синяя

Константы комплексообразования:

	Al	Be	Cd	Cu	Fe	
lg β ₁₁	12,9	10,2		9,4	15,6	2—8
lg β ₁₂			10,8			3, 6
lg β ₂₁				13,7	20,2	2, 26
lg β ₂₂					36,2	2
	Hf	In	Mg	Pd	Sc	
lg β ₁₁	17,8	13,2		13,5	12,6	3, 9—12
lg β ₁₂			11,1			3, 11
	Th	Ti	U(VI)	Y	Zr	
lg β ₁₁	12,3	12,3	11,7	10,2	16,3	3, 9, 11, 13, 14

Окраска комплексов красная, синяя и фиолетовая

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

Применение:

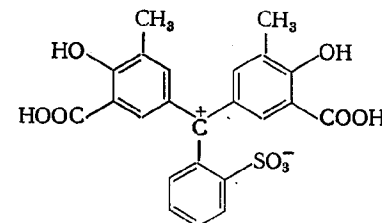
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Al	4	Фиолетовая/желто-оранжевая	Ацетатный буфер, нагревание	15, 24
Ca	11	Красная/желтая	Аммиачный буфер	16, 24
Cu	6—6,5	Сине-фиолетовая/желтая (зеленая)	Ацетатный буфер	16, 17, 24
Fe(III)	2—3	Синяя/оранжевая	Хлорацетатный буфер	18, 19, 24, 25, 27
Mg	10—11	Красная/желтая	Аммиачный буфер	16, 20, 24
Ni	8—11	Синяя/желтая	То же	16, 21
P3Э	8	Фиолетовая/желтая	»	21
Th	2—3	Красно-фиолетовая/оранжевая	Раствор HNO ₃	16, 21—23
V(IV)	4, 8	Фиолетовая/оранжевая	Ацетатный буфер	16
	4	Сине-фиолетовая/оранжевая	То же	

1. Malát M., Anal. Chim. Acta, 25, 289 (1961).
2. Langmyhr F. J., Klausen K. S., Anal. Chim. Acta, 29, 149 (1963).
3. Dey A. K., Mikrochim. Acta, 1964, 414.
4. Srivastava S. C., Sinha S. N., Dey A. K., J. prakt. Chem., 20, 70 (1963).
5. Srivastava S. C., Dey A. K., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 217 (1963).
6. Sangal S. P., Dey A. K., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1317 (1963); C. A., 60, 180 (1964).
7. Srivastava S. C., Sinha S. N., Dey A. K., Mikrochim. Acta, 1964, 605.
8. Seth R. L., Dey A. K., J. Indian Chem. Soc., 39, 773 (1962); C. A., 58, 7591 (1963).
9. Biswas S. D., Thesis, Allahabad, 1963; Dey A. K., Mikrochim. Acta, 1964, 414.
10. Munshi K. N., Thesis, Allahabad, 1963; Dey A. K., Mikrochim. Acta, 1964, 414.
11. Seth R. L., Thesis, Allahabad, 1961; Dey A. K., Mikrochim. Acta, 1964, 414.
12. Sangal S. P., Dey A. K., J. Indian Chem. Soc., 40, 464 (1963); C. A., 59, 9390 (1963).
13. Srivastava S. C., Sinha S. N., Dey A. K., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 268 (1963); C. A., 58, 13131 (1963).
14. Srivastava S. C., Dey A. K., Inorg. Chem., 2, 216 (1963).
15. Theis M., Z. anal. Chem., 144, 106 (1955).
16. Мустафин И. С., Кашковская Е. А., Завод. лаб., 23, 519 (1957).
17. Theis M., Z. anal. Chem., 144, 275 (1955).
18. Musil A., Theis M., Z. anal. Chem., 144, 351 (1955).
19. Sommer L., Kolarik Z., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 203 (1957).
20. Theis M., Radex Rundschau, 1955, 333.
21. Malát M., Tenorova M., Coll. Czech. Chem. Comms., 24, 632 (1959).
22. Fritz J. J., Ford J. J., Anal. Chem., 25, 1640 (1953).
23. Sangal S. P., Dey A. K., Z. anal. Chem., 178, 415 (1961).
24. Barnard A. J., Broad W. C., Flaschka H., Chemist Analyst, 46, 18 (1957).
25. Wehber P., Z. anal. Chem., 149, 419 (1956).
26. Semb A., Langmyhr F. J., Anal. Chim. Acta, 35, 286 (1966).
27. Marple L. W., Talanta, 11, 1268 (1964).

ТС 10. Эриохромцианин R

2''-Сульфо-3,3'-диметил-4-оксифуксон-5,5'-дикарбоновая кислота

Синонимы: ализаролцианин RC;
омегахромцианин GR;
понтахромовый синий ECR;
хромоксанцианин RA



C. I. 43820

Рабочий раствор: 0,1—0,4 %-ный водный или 0,1 %-ный спиртовой

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind
	1,8	5,7	11,8	
Окраска	Оранжевая	Красная	Желтая	Фиолетовая

Константы комплексообразования:

Литература

	Fe(III)	Ga	In	
lg β ₁₁	17,9	5,2	4,5	2, 3
lg β ₂₁	22,5			2
lg β ₂₂	37,9			2

Значения констант lg α_{Ind(H)} и pF_{etrans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

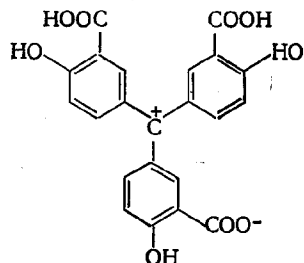
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Al	5—6	Пурпурная/желтая	Ацетатный буфер	4
Ca	11,5	Фиолетовая/желтая	Аммиачный буфер	5
Cu	10	Фиолетовая/желтая (зеленая)	»	5
Fe(III)	2—3	Фиолетовая/оранжевая	Хлорацетатный буфер, горячий раствор	6
Mg	10	Фиолетовая/желтая	Аммиачный буфер	5
Th	2—2,5	Пурпурная/розовая	Раствор HNO ₃	7, 9
Zr	1,3—1,5	Розовая/бесцветная	Раствор HCl	8

1. Suk V., Miketukova V., Coll. Czech. Chem. Comms., 24, 3629 (1959).
2. Langmyhr F. J., Stumpe T., Anal. Chim. Acta, 32, 535 (1965).
3. Sakellaridis P., Roufogalis B. S., Chim. Chronika, Athens, 27, 123 (1962); C. A., 58, 216 (1963).
4. Sajo I., Magyar Kém. Folyóirat, 59, 319 (1953); Chemist Analyst, 46, 18 (1957).
5. Manolin C., Revista Chim., Bucharest, 8, 716 (1957); C. A., 52, 9850 (1958).
6. Sommer L., Kolarik Z., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 203 (1957).

7. Willard H. H., Mosen A. W., Gardner R. D., Anal. Chem., 30, 1614 (1958).
 8. Fritz J. S., Fulda M. O., Anal. Chem., 26, 1206 (1954).
 9. Sangal G., Sangal S. P., Mushan S. P., Microchem. J., 11, 513 (1966).

ТФ 1. Аллюминон

Ауринтрикарбоновая кислота

Синонимы: хромовый фиолетовый;
ультрафиолетовый

С. I. 43810

Константы комплексообразования:

	Be	Cu	Fe	Th	UO ₂
lg K ₁₁	4,5		4,7	5,0	4,8
lg K ₁₂		8,8			
pH	5,5	6,0	4,5	5,0	5,5
	Be	Pd	Sc		
lg K ₁₁	5,4		4,6		
lg K ₁₂		9,7			
pH		4,0	5,5		

Литература

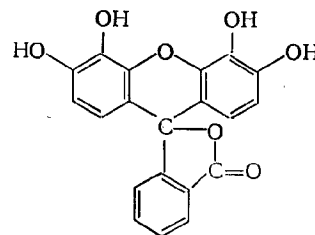
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Al	4,4	Красная/сине-фиолетовая	Ацетатный буфер, нагревание	5
Ca	8,5—9,9	Красно-фиолетовая/желтая	Аммиачный буфер	5, 6
Fe(III)	1—2	Фиолетовая/бесцветная	Ацетон	5
Mg	8,5—9,9	Красно-фиолетовая/желтая	Аммиачный буфер	5, 6

1. Dey A. K., Mukherji A. K., Proc. Symposium Chem. Coordination Compounds, India 1959, pt. 2, 149 (1960); C. A., 55, 9143 (1961).
 2. Dey A. K., Mikrochim. Acta, 1964, 414.
 3. Schubert J., Lindenbaum A., J. Biol. Chem., 208, 359 (1954).
 4. Munshi K. N., Thesis, Allahabad, 1963.
 5. Kundu P. C., Naturwiss., 48, 644 (1961); C. A., 56, 10884 (1962).
 6. Kundu P. C., Z. anal. Chem., 196, 246 (1963).

ТФ 2. Галлеин

4,5-Диоксифлуоресцеин

Синонимы: пирогаллолфталейн;
галлоцианин

Рабочий раствор: 0,1—1%-ный в спирте

Применение:

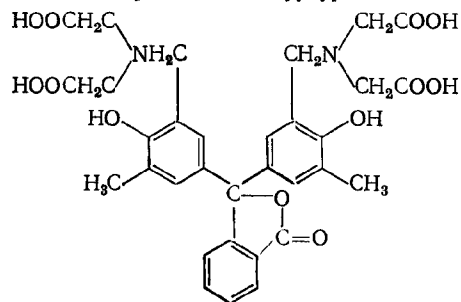
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Al	7	Фиолетовая/красная	Уротропин, спиртовой горячий раствор	1
Bi	1—2,3	Синяя/желтая	Раствор HNO ₃	2, 3, 4
Cd	6,8—10	Фиолетовая/красная	Аммиачный буфер	1, 5
Co	7	»	Уротропин	1, 11
Ga	2,8	Синяя/красная	Раствор CH ₃ COOH	6
La	5,5—6,5	Фиолетовая/красная	Уротропин	7
Mn	8	»	Аммиачный буфер, аскорбиновая кислота	1, 11
Ni	7	»	Уротропин	1, 11
Pb	6	Сине-фиолетовая/красная	Апетатный буфер	4, 8
	10	Фиолетовая/пурпурная	Аммиачный буфер	8
Th	2,3	Фиолетовая/желтая	Раствор HNO ₃	9
Zn	7	Фиолетовая/красная	Уротропин	1, 11
Zr	1	Оранжевая/желтая	Раствор HCl	10
V(IV)	3,5	Синяя/розовая	Аскорбиновая кислота	11

1. Kekedy L., Balogh G., Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem., 2, 101 (1964); Z. anal. Chem., 214, 199 (1965).
 2. Черкесов А. И., Мельникова А. С., Завод. лаб., 25, 140 (1959).
 3. Sun P.-J., J. Chinese Chem. Soc., 8, 71 (1961); C. A., 57, 15790 (1962).
 4. Kekedy L., Balogh G., Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem., 1, 109 (1962); C. A., 61, 3675 (1964).
 5. Sun P.-J., J. Chinese Chem. Soc., 9, 37 (1962); Z. anal. Chem., 199, 57 (1964).
 6. Milner G. W. C., Analyst, 80, 77 (1955).
 7. Sun P.-J., J. Chinese Chem. Soc., 9, 41 (1962); C. A., 58, 2838 (1963).
 8. Sun P.-J., J. Chinese Chem. Soc., 8, 181, 314 (1961); C. A., 58, 2839, 7353 (1963).
 9. Kekedy L., Balogh G., Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem., 1, 202 (1963); C. A., 61, 10040 (1964).
 10. Sun P.-J., J. Chinese Chem. Soc., 7, 143 (1960); C. A., 57, 44 (1962).
 11. Kekedy L., Balogh G., Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem., 9, 101 (1964); C. A., 64, 2728 (1966).

ТФ 3. Металлофталейн

3,3'-Диметил-5,5'-[N,N-ди(карбоксиметил)аминометил]фенолфталейн

Синонимы: о-крезолфталейнкомплексон;
метилфталексон;
фталейнкомплексон;
фталейновый пурпуровый



Константы диссоциации [1]:

	H ₃ Ind	H ₅ Ind	H ₇ Ind	H ₈ Ind	H ₂ Ind	HInd
pK	2,2	2,9	7,0	7,8	11,4	12,0
Окраска			Бесцветная		Светло-розовая	Красная

Константы комплексообразования [1]:

	Ba	Ca	Mg	Zn
lg β ₁₁	6,2	7,8	8,9	15,1
lg β ₂₁	9,2	12,8	14,1	24,9

$$K_{\text{NH}} = \frac{[\text{MH}_n\text{Ind}]}{[\text{MH}_{n-1}\text{Ind}][\text{H}]}$$

lg K _{1H}	10,6	11,1	10,6	10,7
lg K _{2H}	6,7	7,6	7,4	7,7

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

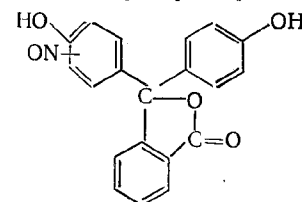
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ba	10,5—11	Красная/розовая	Аммиачный буфер	3, 4
		Красная/бесцветная	Аммиак+этанол	1, 2
Ca	10—11	Красная/розовая	Аммиачный буфер	1, 3, 4
Cd	10	Розовая/бесцветная	Аммиачный буфер, этанол	5
Mg	10—11	Красная/розовая	Аммиачный буфер	1, 4
Sr	10,5—11	» »	» »	3, 4
		Красная/бесцветная	Аммиак+этанол	1

1. Anderegg G., Flaschka H., Sallman R., Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta*, **37**, 113 (1954).
2. Cohen A. J., Gordon L., *Anal. Chem.*, **28**, 1445 (1956).
3. Körbl J., Příbil R., *Coll. Czech. Chem. Comms.*, **23**, 1213 (1958).

4. Tucher B. M., *J. Australian Inst. Agr. Sci.*, **21**, 100 (1956); *C. A.*, **49**, 13820 (1955).
5. Belcher R., Leonard M. A., West T. S., *Chem. and Ind.*, 1958, 128.

ТФ 4. Нитрозофенолфталейн



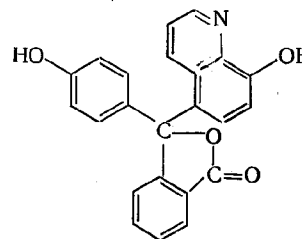
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	4—5	Розовая/сине-зеленая	Ацетатный буфер, нагревание	1

1. Conaghan H. F., N. S. Wales Dept. Mines, *Tech. Rept.*, **4**, 104 (1956); *C. A.*, **54**, 15090 (1960).

ТФ 5. Оксиновый синий

2-(n-Оксифенил)-2-(8-окси-5-хинолил)фталид



Применение:

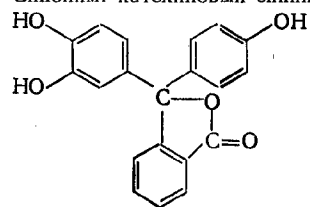
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Al	10	Розовая/синяя	Аммиачный буфер	1
Ca	10	» »	» »	1
Mg	10	» »	» »	1
Zn	10	» »	» »	1

1. Wronski M., *Chem. Anal., Warsaw.*, **4**, 641 (1959); *C. A.*, **54**, 9842 (1960).

ТФ 6. Пирокатехиновый синий

3-Оксифенолфталеин

Синоним: катехиновый синий



Применение:

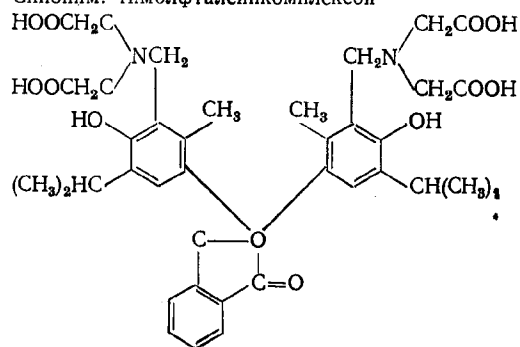
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cd Co Cu Mg Ni Pb Zn	9—10	Синяя/красная	Аммиачный буфер	1
	10	Синяя/красная	Аммиачный буфер, тартрат	1
	9—10	» »	Аммиачный буфер	1

1. Wronski M., Chem. Anal. Warsaw., 4, 641 (1959); C. A., 54, 9842 (1960).

ТФ 7. Тимолфталексон

3,3'-бис-[N,N-Ди-(карбоксиметил)аминометил]тимофталексон

Синоним: тимолфталексонкомплексон

Используется в смеси 1 : 100 с KNO₃

Константы диссоциации [1]:

pK	H ₂ Ind	HInd
	7,4	12,3

Константы комплексообразования [1]:

lg β ₂₂	Ca
Окраска	42,7 Синяя

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

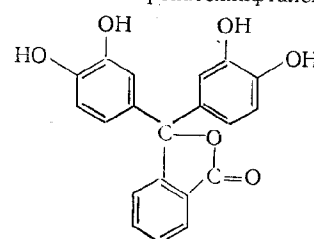
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ag	10—11	Синяя/светло-зеленая	Аммиачный буфер, диметиловый желтый	2
Ba	10—11	Синяя/зелено-желтая	NaOH или NH ₃	3
Ca	10,5—12	Синяя/бесцветная	То же	3, 4
Mn	10	Синяя/светло-розовая	Аммиачный буфер, гидроксидамин	3—7
Sr	10—11	Синяя/зелено-желтая	NaOH или NH ₃	3
Th		Красная		8

1. Bezdekova A., Budesinsky B., Coll. Czech. Chem. Comms., 30, 818 (1965).
2. Klein P., Skrivanek V., Chem. Prumysl., 12, 359 (1962); Z. Anal. Chem., 196, 285 (1963).
3. Körbl J., Přibil R., Coll. Czech. Chem. Comms., 23, 1213 (1958).
4. Přibil R., Körbl J., Kysil B., Vobora J., Coll. Czech. Chem. Comms., 24, 1799 (1959).
5. Přibil R., Kopanica M., Chemist Analyst, 48, 35 (1959).
6. Morris A. G. C., Chemist Analyst., 49, 105 (1960).
7. Studlar K., Chemist Analyst., 49, 106 (1960).
8. Srivastava S. C., Mukherji A. K., Anal. Chim. Acta, 30, 495 (1964).

ТФ 8. Фталениновый фиолетовый

2,2-бис-(3,4-Диоксифенил)фталид

Синоним: пирокатехинфталексон



Рабочий раствор: 0,1%-ный в метаноле

Константы диссоциации [1]:

pH	6—7,5	8—10	11—13
Окраска	Желтая	Фиолетовая	Синяя

Применение:

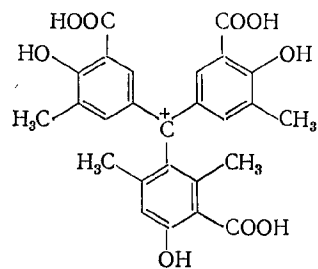
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cd	9,5	Сине-зеленая/фиолетовая	Аммиачный буфер	1
Cu	9,5	Синяя/красно-фиолетовая	То же	1
Mg	9,5	Сине-зеленая/фиолетовая	»	1
Mn	9,5	»	Аммиачный буфер, гидроксиламин	1
Ni	9,5	»	Аммиачный буфер	1
Pb	9,5	»	Аммиачный буфер, тартрат	1
Zn	9,5	»	Аммиачный буфер	1
La	7,5—7,8	Синяя/бесцветная		2

1. *Patrovsky V.*, Z. anal. Chem., 214, 321 (1965).2. *Waldvogel P.*, Thesis, Zürich, 1959.

ТФ 9. Хромоксановый фиолетовый 5В

5-[3-Карбокси- α -(3-карбокси-5-метил-4-оксоциклогексадиен-2,5-илиден-1)-4-окси-2,6-диметилбензил]-3-метилсалициловая кислота

С. I. 43870



Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Ca	11	Красная/зеленая	1
Cu	8	Красная/оранжевая	1
Mg	11	Красная/зеленая	1
Ni	11	»	1
Th	14,8	Фиолетовая/красная	1
V(IV)	4	»	1

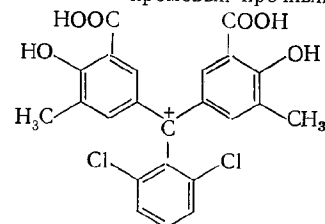
1. *Мустафин И. С., Кашковская Е. А.*, Завод. лаб., 23, 519 (1957).

ТФ 10. Эриохромазурол В

2',6''-Дихлор-4'-окси-3,3'-диметилфуксон-5,5'-дикарбоновая кислота

Синонимы: кислотный хромовый ярко-синий;
понтахромовый азуровый синий В;
хромовый прочный ярко-синий В

С. I. 43830



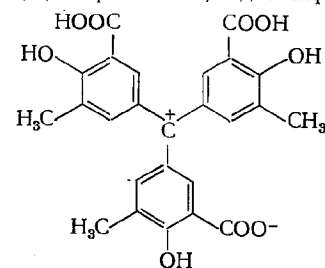
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Al	1—4	Фиолетовая/желтая	Горячий раствор	1

1. *Шеянова Ф. Р., Маленская В. П.*, Труды комиссии по анал. химии, 11, 243 (1960).

ТФ 11. Эриохромгеранол R

3,3',3''-Триметил-4',4''-диоксифуксон-5,5',5''-трикарбоновая кислота



Рабочий раствор: 0,5% в 60%-ном этаноле

Применение:

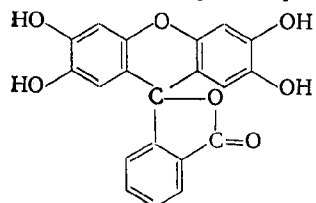
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe(III)	2—3	Красно-фиолетовая/оранжевая	90 °C	1

1. *Sommer L., Kolarik Z.*, Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 203 (1956).

ТФ 12. ННР

2,7-Диоксифлуоресцеин

Синоним: оксигидрохинонфталейн



Рабочий раствор: 0,2%-ный спиртовой

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	2—4	Красная/желтая	Раствор HClO ₄	1
Cd	8—10	Фиолетовая/розовая	Аммиачный буфер	1
Cu	5—7	Пурпурная/оранжевая	Уротропин	1
Hg	5—7	»	»	1
Mg	8—10	Фиолетовая/розовая	Аммиачный буфер	1
Pb	5—7	Пурпурная/оранжевая	Уротропин	1
P3S	5—7	»	»	1
Th	2—4	Красная/желтая	Раствор HClO ₄	1
Zn	8—10	Фиолетовая/розовая	Аммиачный буфер	1
Zr	2—4	Красная/желтая	Раствор HClO ₄	1

1. Palaty V., Chem. and Ind., 1961, 211.

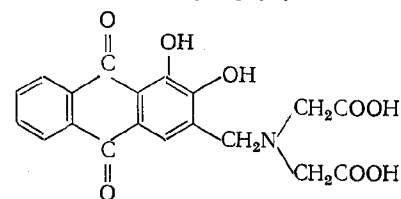
Таблица VIБ.3

П. ПРОЧИЕ КРАСИТЕЛИ

ПА	Производные антрацена	8
ПБ	Производные бензола	38
ПН	Производные нафталина	7
РИ	Различные индикаторы (окислительно-восстановительные и другие неклассифицированные красители)	18
		71

ПА 1. Ализаринкомплексан

3-[Ди-(карбоксиметил)аминометил]-1,2-диоксиантрахинон

Синонимы: ализаринметилиминодиуксусная кислота;
ализаринфлуориновый синий

Рабочий раствор: 0,5%-ный водный

Константы диссоциации [3]:

H_4Ind	H_3Ind	H_2Ind	$HInd$
2,57	5,53	10,35	12,19

Константы комплексообразования [3]:

$Al-HInd$	$Fe(III)-HInd$
14,5	19,5

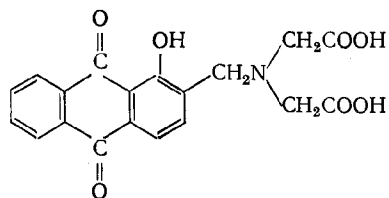
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ba	10	Синяя/красная	Аммиачный буфер	1
Ca	10	»	»	1
Cd	10	»	»	1
Cu	4,3	Красная/желтая	Ацетатный буфер	1
In	4	»	Ацетатный буфер, нагревание	1
Pb	4,3	»	Ацетатный буфер	1
Sr	10	Синяя/красная	Аммиачный буфер	1
Zn	4,3	Красная/желтая	Ацетатный буфер	1, 2

1. Belcher R., Leonard M. A., West T. S., J. Chem. Soc., 1958, 2390; Leonard M. A., West T. S., J. Chem. Soc., 1960, 4477.
2. Headridge J. B., Analyst, 85, 379 (1960).
3. Ingman F., personal communication, 1967.

ПА 2. ОН-Ализаринкомплексан

3-Аминометил-1,2,5-триоксинантрахинон-N,N-диуксусная кислота



Применение:

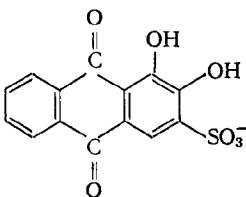
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
in	4	Красная/желтая	Ацетатный буфер, горячий раствор	1

1. Belcher R., Leonard M. A., West T. S., J. Chem. Soc., 1958, 2390.

ПА 3. Ализариновый красный S

1,2-Диоксинантрахинон-3-сульфокислота

Синонимы: ализариновый S;
ализариновый пунцовый;
ализаринсульфокислота



Рабочий раствор: 0,05—0,2%-ный водный

Константы диссоциации:

pK	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind	Литература
		5,5	11,0		1—3
		5,49	10,85		38
		6,1	10,8		4
Окраска	Желтая	Красная	Пурпурная	(75%-ный диоксан)	

C. I. 58005

Константы комплексообразования:

	Al	Cu	Ga	HfO ₂ ⁺	In	La	
lg K ₁₁		5,5					6,8
lg K ₁₂	7,4		9,5	10,4	9,4	8,6	5, 6, 7, 9, 10, 13
pH	3,5	4 (?)	4,0		4,0	4,0	
Окраска комплексов красная							
	Mo(VI)	Nb	Pb	Sc	Th	UO ₂ ²⁺	
lg K ₁₁			4,7			4,5	6, 14, 16, 19, 20
lg K ₁₂	9,6			9,2	8,2		6, 11, 12, 15—18, 33, 24
lg K ₁₃		16,1					
pH	3,5		?	4	4,5	5,0	
	VO ₂ ⁺	V(V)	W	Y			
lg K ₁₂	9,2	8,5	7,8	9,6			6, 15, 21—23, 34
pH	4 (?)	3,5	3,0	4,0			

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

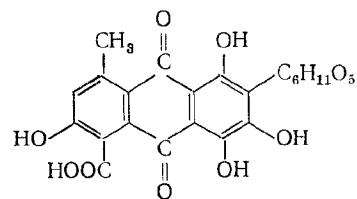
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
PЗЭ	4—4,5	Красная/желтая	Ацетатный буфер, нагревание	25, 26
		Красная/зеленая		
Sc	2	» »	Смешанный индикатор с метиленовым голубым	27
			Смешанный индикатор с индигокармином, горячий раствор	
Th	4,5—6,5 1,5—3,8	Розовая/желтая Красная/желтая	Раствор HNO ₃ или ацетатный буфер	36, 26, 28—32, 37, 35
Y	5	Розовая/желтая		

1. Sacconi L., J. Phys. Chem., 54, 829 (1950).
2. Mukherji A. K., Dey A. K., Proc. Natl. Acad. Sci. India, 26A, 242 (1957); C. A., 53, 6876 (1959).
3. Mukherji A. K., Dey A. K., Vijuana Parishad Annasandhan Patrika, 18, 23 (1958); C. A., 56, 4351 (1962).
4. Kido H., Fernelius W. C., Haas C. G., Anal. Chim. Acta, 23, 116 (1960).
5. Seth R. L., Dey A. K., J. prakt. Chem., 19, 229 (1963); C. A., 60, 180 (1964).
6. Dey A. K., Banerji S. K., Proc. Symp. Chem. Coordn. Comp., Agra, 3, 198 (1960).
7. Munshi K. N., Saxena K. K., Dey A. K., J. prakt. Chem., 26, 113 (1964); Z. anal. Chem., 217, 120 (1966).
8. Mukherji A. K., Dey A. K., J. Indian Chem. Soc., 34, 461 (1957); C. A., 52, 2509 (1958).
9. Dwivedi C. D., Munshi K. N., Dey A. K., Microchem. J., 9, 218 (1965).
10. Banerji S. K., Dey A. K., Bull. Soc. Chem. Japan, 35, 2051 (1962); C. A., 58, 6429 (1963).
11. Banerji S. K., Dey A. K., Z. phys. Chem., 218, 173 (1961).

12. Seth R. L., Dey A. K., Z. anorg. u. allgem. Chem., **321**, 278 (1963).
13. Sangal S. P., Microchem. J., **9**, 26 (1965).
14. Mukherji A. K., Dey A. K., Proc. Natl. Acad. Sci. India, **26A**, 20 (1957); C. A., **52**, 1969 (1958).
15. Munshi K. N., Sinha S. N., Sangal S. P., Dey A. K., Microchem. J., **7**, 473 (1964).
16. Srivastava S. C., Dey A. K., Thesis, Allahabad, 1960.
17. Benerji S. K., Dey A. K., J. Sci. Ind. Research., **20B**, 58 (1961); C. A., **55**, 23152 (1961).
18. Srivastava S. C., Dey A. K., Indian J. Chem., **1**, 242 (1963); C. A., **59**, 12389 (1963).
19. Banerji S. K., Dey A. K., J. Sci. India Research, **20B**, 375 (1961); C. A., **56**, 4354 (1962).
20. Srivastava S. C., Dey A. K., Indian J. Chem., **1**, 200 (1963); C. A., **59**, 12389 (1963).
21. Banerji S. K., Dey A. K., Z. anorg. u. allgem. Chem., **309**, 226 (1961).
22. Seth R. L., Dey A. K., J. Indian Chem. Soc., **39**, 724 (1962).
23. Banerji S. K., Dey A. K., Z. anal. Chem., **179**, 30 (1961).
24. Montesinos J. N., Anales fac. quim. farm., **12**, 34 (1960); C. A., **56**, 15145 (1962).
25. Brunisholz G., Coheen R., Helv. Chim. Acta, **39**, 324 (1956).
26. Черников Ю. А., Грамм Р. С., Певзнер К. С., Завод. лаб., **26**, 921 (1960).
27. Цыбина Б. С., Конькова О. В., Завод. лаб., **25**, 1430 (1959).
28. Fritz J. J., Ford J. J., Anal. Chem., **25**, 1640 (1953).
29. ter Haar K., Bazen J., Anal. Chim. Acta, **9**, 235 (1953).
30. Flaschka H., ter Haar K., Bazen J., Mikrochim. Acta, **1953**, 345.
31. Chang W. P., Han K. J., Geol. Suro Korea Tech. Paper, **2**, 122 (1959); C. A., **57**, 14432 (1962).
32. Owens E. G., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, **23**, 321 (1960).
33. Sarma D. V. N., Raghava Rao B. S. V., Anal. Chim. Acta, **12**, 142 (1955).
34. Sangal S. P., Mushran S. P., Anal. Chim. Acta, **35**, 400 (1966).
35. Sangal S. P., Chim. anal., **47**, 596 (1965).
36. Sangal S. P., Microchem. J., **9**, 38 (1965).
37. Sangal G., Sangal S. P., Mushran S. P., Microchem. J., **11**, 513 (1966).
38. Zittel H. E., Florence T. M., Anal. Chem., **39**, 320 (1967).

ПА 4. Карминовая кислота

Синонимы: кармин;
кармин 40 NF;
кошенилевый карминовый



C. I. 75470

Рабочий раствор: 0,3%-ный водный

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
PЗЭ	3,7	Фиолетовая/желтая	Горячий раствор	1
Tl	3,7	» »	» »	1
Zr	2 н. HCl	Сине-фиолетовая/розовая	» »	2, 3

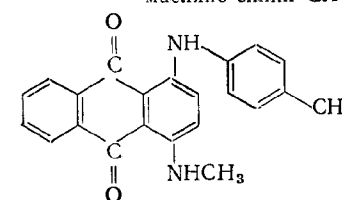
1. Dobrowolski J., Chem. Analit., Warsaw, **3**, 609 (1958); Anal. Abstr., **7**, 57 (1960).
2. Горюшина В. Г., Романова Е. В., Завод. лаб., **23**, 781 (1957).
3. Fritz J. S., Fulda M. O., Anal. Chem., **26**, 1206 (1954).

ПА 5. Судан синий GA

1-Метиламино-4-(*p*-толуидино)антрахинон

Синонимы: нитро прочный синий 3GB;
масляно-синий GA

C. I. 61525



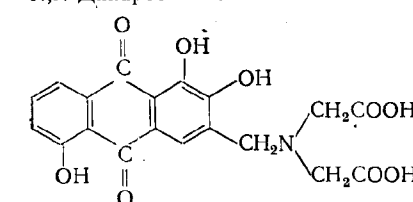
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ba	10	?	Аммиачный буфер, родизонат натрия	1

1. Мустафин И. С., Молот Л. А., Изв. высших учебн. заведений, **2**, 493 (1959).

ПА 6. Хинизаринкомплексан

N,N-Дикарбсхсиметиламинометилхинизарин



Используется в смеси 1 : 100 с KCl

Применение:

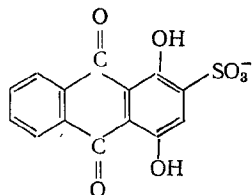
Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Ca	12	Светло-синяя/сине-фиолетовая	1

1. *Stankoviansky S., Podany V., Jasinger F., Majer P.*, Chem. Zvesti., **14**, 265 (1960); *C. A.*, **54**, 22157 (1960).

ПА 7. Хинизарин S

1,4-Дιοкси-2-антрахинонсульфокислота

Синонимы: гелио прочный рубиновый 4BLA;
монозоль фуксин R



С. I. 58055

Константы комплексообразования [1]:

Fe
lg K_{11} 3,7
pH ?

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Th	2—3,4 1,5—3,5	Розовая/желтая Фиолетовая/бесцветная	Раствор HNO ₃	2 3

1. *Joshi D. P., Jain D. V.*, J. Indian Chem. Soc., **41**, 33 (1964); *C. A.*, **60**, 14105 (1964).

2. *Owens E. G., Yoe J. H.*, Anal. Chim. Acta, **23**, 321 (1960).

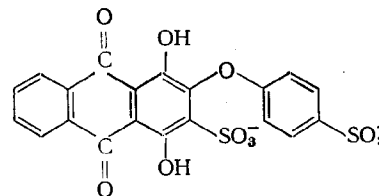
3. *Sangal S. P.*, Chim. Anal., Paris, **46**, 138 (1964); *C. A.*, **60**, 13853 (1964).

ПА 8. PQDSA

2-Феноксихинизарин-3,4'-дисульфокислота

Синоним: гелио прочный рубиновый FF

С. I. 58225

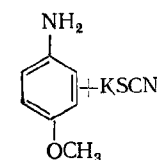


Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Th	1,4—3,4	Розовая/желтая	Раствор HNO ₃	1

1. *Owens E. G., Yoe J. H.*, Anal. Chim. Acta, **23**, 321 (1960).

ПБ 1. n-Анизидинроданид



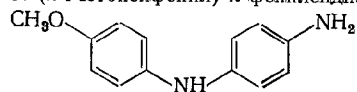
Рабочий раствор: 9,7 г KSCN в 50 мл H₂O и 1,23 г n-анизидина в 50 мл спирта в соотношении 1 : 1

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe(III)	1,4	Фиолетовая/желтая	1

1. *Singh B., Mankotia M. S., Lamba H. S.*, Bull. Soc. Chem. Japan, **37**, 1412 (1964); *Z. anal. Chem.*, **214**, 215 (1965).

ПБ 2. Вариаминовый синий В

N-(*p*-Метоксифенил)-*p*-фенилендиамин

С. I. 37255

Рабочий раствор: 0,1—1%-ный водный или 1 : 300 NaCl (HCl-соль)

Константы диссоциации [1, 10]:

HInd

pK 6,6

5,9

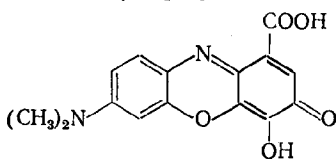
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cd	5	Фиолетовая/бесцветная	Ацетатный буфер, Fe(II)/Fe(III)	2, 3
Cu	5,5	Фиолетовая/светло-синяя	Ацетатный буфер, NH ₄ SCN	2, 4, 5
Fe(III)	1,7—3	Фиолетово-синяя/желтая	Хлорацетатный буфер	2, 6—8, 11
Pb	2—5	Фиолетовая/бесцветная	Ацетатный буфер	2, 3, 9
Zn	5	»	»	2, 3
V(V)	1,7—2	Синяя/бесцветная	Fe(II)/Fe(III) Раствор H ₂ SO ₄	12

1. Erdey L., Bányai E., Gere E. B., Talanta, 3, 54 (1959).
2. Erdey L., Chemist Analyst, 48, 106 (1959).
3. Erdey L., Polas L., Anal. Chim. Acta, 17, 458 (1957).
4. Wehber P., Mikrochim. Acta, 1955, 927.
5. Wehber P., Z. anal. Chem., 149, 244, 419 (1956).
6. Flaschka H., Mikrochim. Acta, 1954, 361.
7. Erdey L., Rady G., Z. anal. Chem., 149, 250 (1956).
8. Wehber P., Z. anal. Chem., 158, 321 (1957).
9. Tischer W., Z. anal. Chem., 215, 251 (1966).
10. Bányai E., Zuman P., Coll. Czech. Chem. Commun., 24, 522 (1959).
11. Nakasaka N., Tanaka M., Anal. Chim. Acta, 36, 422 (1966).
12. Tanaka M., Ishida A., Anal. Chim., 36, 515 (1966).

ПБ 3. Галлоцианин

7-Диметиламино-3Н-4-окси-3-оксофеноксазин-1-карбоновая кислота

Синонимы: ализариновый флотский синий АТ;
бриллиантовый хромовый синий Р;
ультрабриллиантовый синий Р

С. I. 51030

Рабочий раствор: 1%-ный в ледяной уксусной кислоте

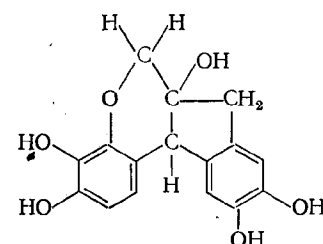
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ga Th	2,8 2—2,7	Синяя/красная Синяя/розовая	Ацетатный буфер Раствор HCl	1, 2 3

1. Milner G. W. C., Analyst, 80, 77 (1955).
2. Specker H., Bankmann E., Z. anal. Chem., 149, 97 (1956).
3. Sangal S. P., Dey A. K., J. Indian Chem. Soc., 38, 75 (1961); C. A., 55, 13164 (1961).

ПБ 4. Гематоксилин

3,7,8,5',6'-Пентокси-[индено-2',1'3,4-хромен]-дигидрид-(3,4)

Синонимы: кампешевый краситель;
синий сандалРабочий раствор: 0,8%-ный в CH₃COOH; 1%-ный спиртовой

Константы комплексообразования [1]:

Th
lg K₁₂ 3,4
pH 1—2

Применение:

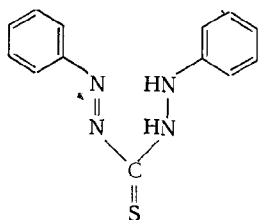
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Al	5—6	Пурпурная/желтая	Ацетатный буфер, горячий	2, 3
Bi Cu	1—2 6	Красная/желтая Ф	раствор Раствор HNO ₃ Пиридин	4, 5, 6 7
Th Zr	2 1—1,5	(зеленая) Оранжевая/желтая Красная/желтая	Раствор HNO ₃	1 5

1. Мельникова А. С., Черкесов А. И., ЖОХ, 6, 469 (1961).
2. Taylor M. P., Analyst, 80, 153 (1955).
3. Aarnes E. D., Klerstrand R., Medd. Norsk Farm Selsk., 18, 17 (1956); Anal. Abstr., 3, 2671 (1956).
4. Черкесов А. И., Мельникова А. С., Завод. лаб., 25, 140 (1959).
5. Selse Costa A. C., Anal. Chim. Acta, 23, 127 (1960).
6. Gallow G., Schott D., Z. anal. Chem., 188, 10 (1962).
7. Черкесов А. И., Александрович-Мельникова А. С., Труды Астраханского политехнич. ин-та, 97 (1962).

ПБ 5. Дитизон

2-Фенилгидразид-фенилазотномуравьиная кислота

Синоним: дифенилтиокарбазон



Рабочий раствор: 0,03%-ный в этаноле

Константы диссоциации:

	H ₂ Ind	HInd
pK	4,5 4,7 5,8 (50%-ный диоксан)	
Окраска	Зеленая	Желтая

Литература

Константы комплексообразования:

	Cd	Hg	Ni	Zn
lg β _{M(HInd)₂}	13	22,3		10,8
lg β ₁₁			5,8	6,2

Окраска комплексов красная

Значения lg α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

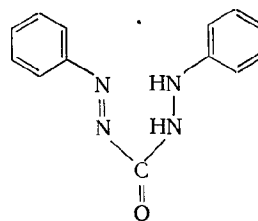
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	2,5—5	Красная/зеленая	20%-ный пиридин	7
	4,5		60%-ный спирт	8
Cd	4—5	Красная/зеленовато-желтая	20%-ный пиридин	7
	4,5		60%-ный спирт	8
In	4,5	Красная/зеленая (?)	60%-ный спирт	8
Ni	5	Красная/желто-зеленая	20%-ный пиридин	7
	4,5		60%-ный спирт	8
Pb	3,5—6,4	Розовая/желтая	20%-ный пиридин	7, 9
	4,5—5	Красная/желто-зеленая	40%-ный спирт	10, 11, 15
Zn	6—7	Розовая/желтая	20%-ный пиридин	7
	4,5	Красная/зелено-фиолетовая	50%-ный спирт	6, 8, 11
	4—6	Розовая/зеленовато-желтая	50%-ный ацетон	12, 13

1. Irving H., Bell C. F., J. Chem. Soc., 1952, 1216.
2. Dyrssen D., Hök B., Svensk Kem. Tidskr., 64, 80 (1952).
3. Geiger R. W., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 8, 197 (1953).
4. Sandell E. B., J. Am. Chem. Soc., 72, 4660 (1950).
5. LeGoff P., Tremillon B., Bull. soc. chim. France, 1964, 350.
6. Wänninen E., Ringbom A., Anal. Chim. Acta, 12, 308 (1955).
7. Selse Costa A. C., Chemist Analyst, 47, 39 (1958).
8. Hara S., Bunseki Kagaku, 10, 629 (1961); C. A., 56, 6 (1962).
9. Bhattacharya B. N., Gupta N., Indian J. Appl. Chem., 23, 164 (1960); C. A., 55, 10202 (1961).
10. Kotrly S., Coll. Czech. Chem. Comms., 22, 1765 (1957).
11. Hara S., Bunseki Kagaku, 10, 633 (1961); C. A., 56, 17 (1962).
12. Holasek A., Dugandzic M., Mikrochim. Acta, 1959, 488.
13. Dugandzic M., Flaschka H., Holasek A., Clin. Chim. Acta, 4, 819 (1959); C. A., 54, 3570 (1960).
14. Math K. S., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., 36, 1762 (1964).
15. Kotrly S., Mikrochim. Acta, 1964, 407.

ПБ 6. Дифенилкарбазид

бис-(Фенилгидразидо)муравьиная кислота



Рабочий раствор: 1%-ный индикатора + 0,2%-ный о-Фенантролина в спирте

Константы комплексообразования [1]:

	Hg(II)
Ig K_{12}	6,7
pH	6,5
Окраска	Фиолетовая

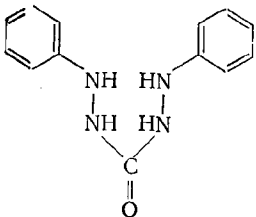
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Hg(II) VO ²⁺	5—6 4—6	Фиолетовая/бесцветная Красная/бесцветная	Уротропин Ацетатный буфер	1 2

1. Bányai E., Gere E. B., Erdey L., Talanta, **4**, 133 (1960).
2. Sajo I., Magyar Kém. Folyóirat, **62**, 176 (1956); C. A., **52**, 9850 (1958); Anal. Abstr., **3**, 3257 (1956).

ПБ 7. Дифенилкарбазон

2-Фенилгидразидфенилазомуравьиная кислота



Рабочий раствор: 0,2%-ный спиртовой

Константы диссоциации:

HInd	
pK	7,5
	8,5
	9,3 (50%-ный диоксан)

Константы комплексообразования:

	Ga	Cu	Hg	Ni	Zn	V(V)	
Ig β_{11}	7,2	9,8		6,0	5,8		3, 4, 10
Ig β_{12}		19,5	10,2				1, 10
Ig K_{11}						3,5	5
pH	29 (Ig β_{13})					5,3	

Значения Ig $\alpha_{\text{Ind(H)}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

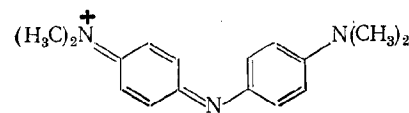
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Hg	1 5—6	Сине-фиолетовая/бесцветная Фиолетовая/бесцветная	Раствор HCl Уротропин	6 7
Pb	4,5—6,5	Красная/бесцветная	Ацетатный буфер	8
V(V)	4,5—5,5	Фиолетовая/бесцветная	»	5, 8, 9

1. Яцимирский К. Б., Березин Б. Д. Изв. высших учебн. заведений, **4**, 35 (1958).
2. Bail S., Van Dalen E., Anal. Chim. Acta, **27**, 188 (1962).
3. Math K. S., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., **36**, 1762 (1964).
4. Ахмедли М. К., Глущенко Е. Л., Азербайдж. хим. ж., **1963**, 79.
5. Sajo I., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **16**, 115 (1958); C. A., **52**, 19664 (1958).
6. Sierra F., Asensi Mora G., Sanchez Pedreno C., Anales real. soc. espan., Madrid, **55B**, 365 (1959); C. A., **54**, 5323 (1960).
7. Bányai E., Gere E. B., Erdey L., Talanta, **4**, 133 (1960).
8. Sajo I., Magyar Kém. Folyóirat, **62**, 176 (1956); Anal. Abstr., **3**, 3257 (1956).
9. Sajo I., Talanta, **10**, 493 (1963).
10. Geering H. R., Hodgson J. F., Anal. Chim. Acta, **36**, 537 (1966).

ПБ 8. Зеленый Биндшедлера

n,n'-бис-(Диметиламино)дифениламин



Используется в смеси 1 : 100 NaCl (цинковая соль) + 1 : 1000 сафранина Т

Применение:

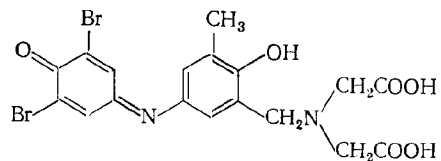
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe(III)	2,5—3,5	Зеленая/желто-оранжевая	Смешанный индикатор с сафранином Т	1

1. Wehber P., Z. anal. Chem., **149**, 161, 241 (1956).

ПБ 9. Индоферрон

{5-[(3,5-Дибром-4-оксоциклогексадиен-2,5-илиден-1)-амино]-3-метилсалицил-имино}двууксусная кислота

Синонимы: диброминдофенолхелатон;
дибромфенолиндо-о-крезолкомплексан;
ДВРПС



Рабочий раствор: 1 : 50 NaCl или 0,2%-ный водный

Применение:

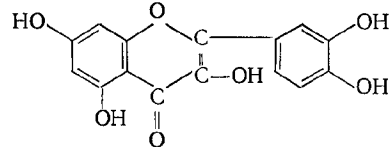
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	3,3	Фиолетовая/оранжево-красная	Ацетатный буфер	1, 2
Fe(III)	2,8	Сине-зеленая/желтая	Хлорацетатный буфер, 60 °C	1, 2
Sc	3,5	Синяя/оранжево-красная	Хлорацетатный буфер	1, 2
Th	3,3—3,5	Синяя/оранжевая	Ацетатный или хлорацетатный буфер	1, 2

1. Körbl J., Svoboda V., Chem. and Ind., 1958, 1233.
2. Svoboda V., Dorazil L., Körbl J., Coll. Czech. Chem. Comms., 25, 1037 (1960).

ПБ 10. Кверцетин

3,3',4',5,7-Пентаоксифлавонон

Синонимы: мелетин;
софоецетин



С. I. 75670

Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы комплексообразования [1, 2]:

	Ga	Sc
lg K ₁₁	4	6,6
pH	4,5	4,4

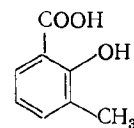
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Th	3	?	3

1. Popa Gr., Negoian D., Luca C., Baiulescu Gh., Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine, 6, 87 (1961); C. A., 56, 6649 (1962).
2. Hamaguchi H., Kuroda R., Sugisita R., Onuma N., Shimizu T., Anal. Chim. Acta, 28, 61 (1965).
3. Menis O., Manning D. L., Ball R. G., Anal. Chem., 30, 1772 (1958).

ПБ 11. о-Крезотиновая кислота

2-Окси-3-метилбензойная кислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы диссоциации:

	H ₂ Ind	HInd	Литература
pK	2,82		3
	2,94	14,6	4

Константы комплексообразования:

	Fe(III)	
lg K ₁₁	4,15	1
pH	2,9	1, 3

$$K_n = \frac{[H]^n [FeInd_n]}{[Fe] [HInd]^n}$$

g K ₁	2,58
g K ₂	0,5
g B ₁₁	18,13

4

Значения lg α_{Ind(H)} и pFe_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

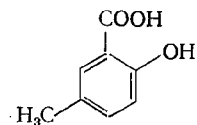
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe(III)	2—4,2	Сине-фиолетовая/бесцветная (желтая)	2

1. Katiyar S. S., Chauhan V. B. S., Z. anorg. u. allgem. Chem., **323**, 28 (1963).
2. Pande C. S., Srivastava T. S., Z. anal. Chem., **175**, 29 (1960).
3. Park M. V., J. Chem. Soc., **1966A**, 816.
4. Ernst Z. L., Menashi J., Trans. Faraday Soc., **59**, 2838 (1963).

ПБ 12. n-Крезотиновая кислота

2-Окси-5-метилбензойная кислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы диссоциации [3]:

H_2Ind
pK 2,9

Константы комплексообразования:

Литература

Fe(III)
lg K_{11} 4,0
pH 2,9

1
3

$$K_n = \frac{[H]^n [FeInd_n]}{[Fe] [HInd]^n}$$

lg K_1 2,98
lg K_2 1,2

3
3

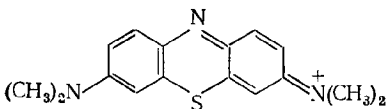
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe(III)	1,4—4,4	Сине-фиолетовая/бесцветная (желтая)	2

1. Katiyar S. S., Chauhan V. B. S., Indian J. Chem., **1**, 94 (1963); C. A., **59**, 1081 (1965).
2. Pande C. S., Srivastava T. S., Z. anal. Chem., **175**, 29 (1960).
3. Park M. V., J. Chem. Soc., **1966A**, 816.

ПБ 13. Метиленовый голубой

3,9-бис-(Диметиламинофеноза)тиониевая соль



C. I. 52015

Рабочий раствор: 10^{-5} М водный

Применение:

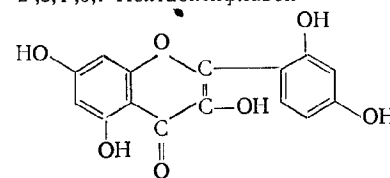
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Mg	10	?	Аммиачный буфер	1
Ca	10			1
Cd	10	»		1
Co(II)	10	»		1
Ni	10	»		1
Zn	10	?		1
		фотохимическая реакция		

1. Jousset-Dubien J., Oster G., Bull. soc. chim. France, **1960**, 343.

ПБ 14. Морин

2',3,4',5,7-Пентаоксифлавонон

C. I. 75660



Рабочий раствор: 0,1%-спиртовой

Константы диссоциации [1]:

H_2Ind $HInd$
pK 5,3 8,74 (в 38%-ном метаноле)

Константы комплексообразования:

Литература

W Zr
lg K_{11} 4,6
lg K_{12} 10
pH 3,6 ?

2
3

Значения lg $\alpha_{Ind(II)}$ см. в табл. VIБ.4а

Применение:

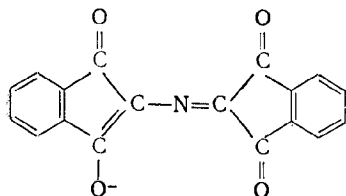
Металл	pH	Изменение окраски	Литература
V(V)	?	Желтая/светло-желтая	4

1. Jagasis S. R., Haldar B. C., J. Indian Chem. Soc., **40**, 287 (1963); C. A., **59**, 3362 (1963).

2. *Schneer A., Halmos T., Magyar Kém. Folyóirat*, **64**, 371 (1958); *C. A.*, **54**, 15087 (1960).
3. *Ishibashi N., Kohan H., Bunseki Kagaku*, **13**, 239 (1964); *C. A.*, **60**, 15137 (1964).
4. *Sajo I., Talanta*, **10**, 493 (1963).

ПБ 15. Нингидриновый краситель

Азин-бис-индандион

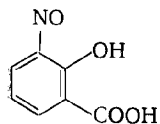


Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu Ni	2—6	Оранжевая/синяя	Уротропин	1

1. *Wehber P., Z. anal. Chem.*, **158**, 10 (1957).

ПБ 16. 3-Нитрозосалициловая кислота

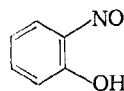


Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Cu Ni	3—5 3—5	Красная/зеленая Красная/зеленовато-желтая	1 1

1. *Conaghan H. F., N. S. Wales Dept. Mines, Tech. Rept.*, **4**, 104 (1956); *C. A.*, **54**, 15090 (1960).

ПБ 17. о-Нитрозофенол



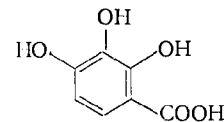
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu Ni	4—7 4—7	Красная/бледно-зеленая Красная/зеленовато-желтая	Ацетатный буфер	1 1

1. *Conaghan H. F., N. S. Wales Dept. Mines, Tech. Rept.*, **4**, 104 (1956); *C. A.*, **54**, 15090 (1960).

ПБ 18. Пирогаллолкарбоновая кислота

2,3,4-Триоксibenзойная кислота



Рабочий раствор: насыщенный водный (около 0,1%)

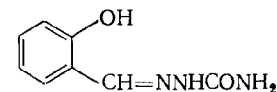
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Ca	12	Фиолетовая/желтая	1

1. *Kovarik M., Moucka M., Z. anal. Chem.*, **150**, 416 (1956).

ПБ 19. Саларцид

Салицилальдегидсемикарбазон



Константы диссоциации [1]:

H_2Ind $HInd$
 pK <3 9,7

Значения $\lg \alpha_{Ind(H)}$ см. в табл. VIB.4a

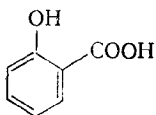
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe(III)	5	Темно-зеленая/желтая	2

1. Holzbecher Z., Coll. Czech. Chem. Comms., **24**, 3915 (1959).
2. Matowan L. S., Alegre M., Ciencia, Mex., **20**, 205 (1960); C. A., **55**, 7141 (1961).

ПБ 20. Салициловая кислота

1-Оксибензойная кислота



Рабочий раствор: 2%-ный в метаноле

Константы диссоциации:

	H ₂ Ind	HInd
pK	3	13,6
	3,9	13,1
	2,7	13,9

Литература

1—3
4
5

Константы комплексообразования:

	Cd	Co	Cu	Fe(II)	Fe(III)	Fe(III)
lg β ₁₁	5,6	6,7	10,6	6,6	16,4	15,8
lg β ₁₂		11,4	18,5	11,3	28,3	27,5
lg β ₁₃					36,8	35,3

1, 3, 4
1, 3, 4, 7
4, 7, 8

	Mn	Ni	Th	UO ₂ ²⁺	VO ²⁺	Zn
lg β ₁₁	5,9	7,0	4,3	11,3	13,38	6,9
lg β ₁₂	9,8	11,8	7,3	20,7		
lg β ₁₃			9,8			
lg β ₁₄			11,3			

1, 5, 6, 9
1, 6, 9
6
6Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

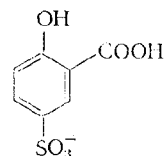
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe(III)	1,8—3	Красная/бесцветная (желтая)	Ацетатный буфер, теплый раствор	10, 11
Ti(IV)	2—3	Фиолетовая/бесцветная	Ацетатный буфер, H ₂ O ₂ , Fe(III)	12

1. Perrin D. D., Nature, **182**, 741 (1958).
2. Ernst Z. L., Menashi J., Trans. Faraday Soc., **59**, 230, 2838 (1963).
3. L'Heureux G. A., Martell A. E., J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 481 (1966).
4. Ågren A., Acta Chem. Scand., **9**, 39, 49 (1955).
5. Mont G. E., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **88**, 1387 (1966).
6. Hok-Bernstrom B., Acta Chem. Scand., **10**, 174 (1956).
7. Colleter J. C., Ann. Chim. France, **5**, 415 (1960).
8. Щигол М. Б., Ж. неорг. хим., **6**, 1294 (1961).
9. Парамонова В. И., Платунова Н. Б., Баклановский Е. Д., Радиохимия, **6**, 513 (1964).
10. Cheng K. L., Kurtz T., Bray R. H., Anal. Chem., **24**, 1640 (1952); **25**, 347 (1953).
11. Körös E., Barcza L., Chemist Analyst, **48**, 69 (1959).
12. Lieber W., Z. anal. Chem., **177**, 429 (1960).

ПБ 21. Сульфосалициловая кислота

1-Окси-4-сульфобензойная кислота



Рабочий раствор: 1—2%-ный водный

Константы диссоциации:

	H ₂ Ind	HInd
pK	2,6	11,7
	2,6	12,0
	2,9	11,7
	2,51	11,72
	2,67	11,67

Литература

1, 2
3
4, 5
6
7

Константы комплексообразования:

	Al	Be	Cd	Co	Cu	Cu	Fe(II)
lg β ₁₁	13,2	11,7	16,7	6,1	9,5	19,4	5,9
lg β ₁₂	22,9	20,7	29,1	9,7	16,4	16,1	9,9
lg β ₁₃	29,0						

1, 3, 5, 8
1, 3, 5, 8
1

	Fe(III)	Ga	Mn	Ni	UO ₂ ²⁺	VO ²⁺	Zn
lg β ₁₁	14,6	7,6	5,2	6,4	11,1	11,7	6,3
lg β ₁₂	25,2	13,7	8,2	10,2	19,2		10,7
lg β ₁₃	32,1						

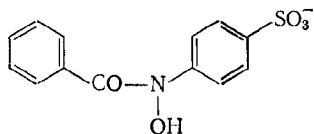
1—4, 6, 7
1—4, 6
2, 3, 4Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe(III)	1,5—3	Красно-фиолетовая/бесцветная (желтая)	Ацетатный буфер, теплый раствор Fe(III)	9—12
Ti(III)	2,6	Фиолетовая/бесцветная		13

1. Banks C. V., Singh R. S., J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 125 (1960).
2. Ågren A., Acta Chem. Scand., 8, 266 (1954).
3. Perrin D. D., Nature, 182, 741 (1958).
4. Vareille L., Bull. soc. chim. France, 1955, 872.
5. Romain P., Colletier J. C., Bull. soc. chim. France, 1958, 867.
6. Thakur N. V., Jogdeo S. M., Kanekar C. R., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2297 (1961).
7. Mont G. E., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., 88, 1387 (1966).
8. Näsänen R., Meriläinen P., Suomen Kemistilehti, 35B, 79 (1962).
9. Flaschka H., Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 39, 38 (1952).
10. Körös E., Barcza L., Chemist Analyst, 48, 69 (1959).
11. Розенберг М. И., Завод. лаб., 24, 1060 (1958).
12. Башкирцева А. А., Якимец Е. М., Труды Уральского политехн. ин-та, 1960, 117.
13. Aggarwal R. C., Srivastava A. K., Bull. Soc. Chem. Japan, 39, 2178 (1966); C. A., 66, 8088 (1967).

ПБ 22. N-(Сульфофенил)бензогидроксамовая кислота



Рабочий раствор: 3%-ный водный

Применение:

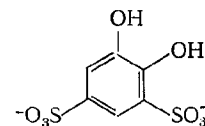
Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe(III)	1—1,5	Красно-фиолетовая/бесцветная (желтая)	1

1. Алимарин И. П., Цзэ Юнь-сян, Вестник МГУ, сер. химия, 1961, 59.

ПБ 23. Тайрон

1,2-Диоксibenзол-3,5-дисульфокислота

Синоним: катехиндисульфокислота



Рабочий раствор: 2%-ный водный

Константы диссоциации:

	H ₂ Ind	HInd	Литература
pK	7,6	12,5	1—3
	7,7	12,6	4—6
	8,3	13,1	7, 8

Константы комплексообразования:

	Al	Cd	Co	Cu	Fe(III)	
lg β ₁₁	19,0	7,7	8,2	12,8	20,7	4, 7, 9
lg β ₁₂	31,1	13,3	14,4	23,8	35,9	4, 7, 9
lg β ₁₃	33,5				46,9	7
	Mn	Pb	UO ₂ ²⁺	VO ₂ ⁺	Zn	
lg β ₁₁	8,6	12,0	15,9	16,7	9,0	6, 9, 10
lg β ₁₂	14,9	18,3			16,9	9

Значения констант lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

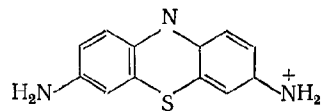
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe(III)	2—3	Синяя/бесцветная (желтая)	Ацетатный буфер, теплый раствор	11, 12

1. Martell A. E., Chaberek Jr. S., Westerback S., Hyyliäinen H., J. Am. Chem. Soc., 79, 3036 (1957).
2. Gustafson R. L., Richard C., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., 82, 1526 (1960).
3. L'Heureux G. A., Martell A. E., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 481 (1960).
4. Willi A., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, 34, 528 (1951).
5. Sommer L., Sepel T., Kurilová L., Coll. Czech. Chem. Comms., 30, 3834 (1965).
6. Mont G. E., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., 88, 1387 (1966).
7. Näsänen R., Suomen Kemistilehti, 30B, 61 (1957).
8. Näsänen R., Acta Chem. Scand., 13, 869 (1959).
9. Näsänen R., Suomen Kemistilehti, 33B, 111 (1960); 29B, 91 (1956).
10. Gustafson R. L., Richard C., Martell A. E., Progress Report 1958, US Atomic Energy Com Contr., AT (30-1)-1823.
11. Cheng K. L., Bray R. H., Kuriz T., Anal. Chem., 25, 347 (1953).
12. Шварценбах Г., Флашка Г., Комплексометрическое титрование, «Химия», М., 1970.

ПБ 24. Тионин

7-Амино-3-имино-3Н-фенотиазин

Синоним: фиолетовый Лаута



С. I. 52000

Рабочий раствор: 10^{-5} М водный

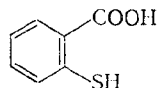
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Al	4,6	?	Ацетатный буфер, азот	1
Fe(II)	4,6	»	Ацетатный буфер	1
Hg(II)	4,6	»	Ацетатный буфер, 60 °C	1
Pb	4,6	?	Ацетатный буфер	1
		бесцветная, фотохимическая реакция		

1. Jousset-Dubien J., Oster G., Bull. Soc. chim. France, 1960, 343.

ПБ 25. Тиосалициловая кислота

o-Меркаптобензойная кислота



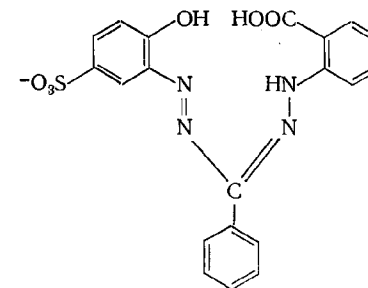
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe(III)	2(±)	Красная/бесцветная (желтая)	1

1. Арутюнов А. Б., Бакалян П. А., Сборник трудов Ереванского медицинского ин-та, 1958, 52.

ПБ 26. Цинкон

o-{2-[α-(2-Окси-5-сульфофенилазо)бензилиден]гидразино}бензойная кислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный в абсолютном спирте

Константы диссоциации:

Литература

	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Ind	
pK	4,5	8,3	>14		1
	4	7,9	13		2

Окраска Красно-фиолетовая Желтая Красно-оранжевая Фиолетовая

Константы комплексообразования [1, 2]:

$$\lg \frac{[\text{ZnInd}][\text{H}]}{[\text{Zn}][\text{HInd}]} = -1 \text{ или } -1,8$$

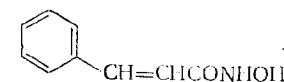
Значения $\lg \alpha_{\text{Ind}(\text{H})}$ и $p\text{Zn}_{\text{trans}}$ см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Zn	7,8 9—10	Синяя/желтая	Триэтаноламин Аммиачный буфер	3 4, 5

1. Ringbom A., Pensar G., Wänninen E., Anal. Chim. Acta, 19, 525 (1958).
2. Sadeh F. S., Schmid R. W., Reilly C. N., Talanta, 2, 38 (1959).
3. Reilly C. N., Schmid R. W., Anal. Chem., 31, 887 (1959).
4. Kinnison J., Merikanto B., Chemist Analyst, 44, 50 (1955).
5. McCull J. T., Davis G. K., Stearns T. W., Anal. Chem., 30, 1345 (1958).

ПБ 27. Циннамогидроксамовая кислота



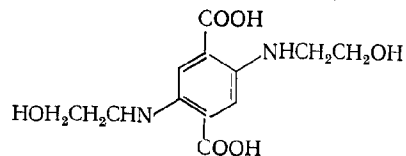
Рабочий раствор: 2%-ный спиртовой

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe	1—1,4	Фиолетовая/светло-желтая	Раствор HCl, 40—50 °C	1, 2

1. Majer J., Springer V., Chem. Zvesti, **16**, 633 (1962); C. A., **59**, 13324 (1963).
2. Springer V., Majer J., Karlicek R., Csl. Farmac., **12**, 4 (1963); Z. anal. Chem., **202**, 51 (1964).

ПБ 28. ВНЕТ

2,5-бис-(α -Оксизетиламино)терефталевая кислота

Применение:

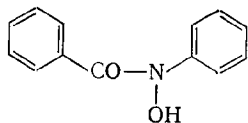
Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Hg	5,5	Розовая/желтая	1

1. Uhlig E., Z. anal. Chem., **203**, 241 (1964).

ПБ 29. ВРНА

N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин

Синоним: N-фенилбензогидроксамовая кислота



Рабочий раствор: 1%-ный спиртовой

Константы диссоциации [1, 8]:

HInd

pK 8,15

Константы комплексообразования:

Литература

	Fe(III)	Th	Ga	
lg β_{11}	5,28		12,64	2, 7
lg β_{12}		15,6	24,9	3, 7
lg β_{14}		26,4		3
		37,8		1
lg β_{13}			36,78	7

Значения lg $\alpha_{\text{Ind(II)}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

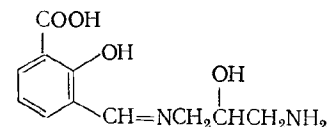
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe(III)	1—1,5	Красно-фиолетовая/желтая	Раствор HCl, 50—60 °C	4, 6
V(IV)	2,5—4,5	Красноватая/синяя	Ацетатный буфер, 50%-ный этанол	5
Cu	4,2—5,4	Зеленовато-желтая/синяя		6

1. Dyrssen D., Acta Chem. Scand., **10**, 353 (1956).
2. Armour C. H., Ryan D. E., Canad. J. Chem., **35**, 1454 (1957); C. A., **52**, 7185 (1958).
3. Rydberg J., Acta Chem. Scand., **14**, 157 (1960).
4. Алимарин И. П., Цзе Юнь-сян, Вестник МГУ, серия химия, **1961**, 59.
5. Kaimal V. R. M., Chome S. C., Anal. Chim. Acta, **27**, 594 (1962).
6. Das H. R., Chome S. C., Anal. Chim. Acta, **35**, 256 (1966).
7. Алимарин И. П., Хамид Ш. А., Пуздренкова И. В., Ж. неорг. хим., **10**, 389 (1965).
8. Алимарин И. П., Борзенкова Н. П., Шматко Р. И., Ж. анал. хим., **18**, 342 (1963).

ПБ 30. DAPASA

1,3-Диамино-2-пропанол-3'-альдегидсалициловая кислота



Рабочий раствор: 1%-ный водный

Применение:

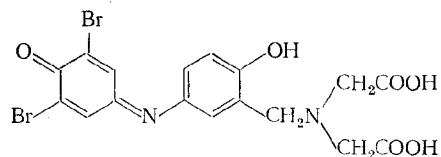
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe (III)	2—5	Зеленовато-синяя/оранжево-красная	Смешанный индикатор метиленовым голубым	1

1. Poddar S. N., Sengupta N. R., Dey K., Science Cult., **29**, 257 (1963); C. A., **59**, 13326 (1963).

ПБ 31. DBPIP

5-[3,5-Дибром-4-оксоциклогексадиен-2,5-илиден-1)амино]-салицилиминодиуксусная кислота

Синоним: дибромфенолиндофенолкомплексан



Применение:

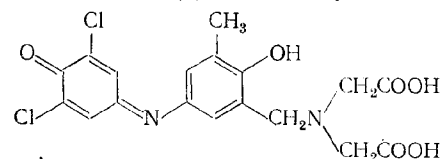
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	3,3	Фиолетовая/пурпурная	Ацетатный буфер	1
Fe (III)	2,8	Сине-зеленая/желтая	Хлорацетатный буфер	1
Th	3,5	Фиолетово-синяя/пурпурная	Ацетатный буфер	1

1. Svoboda V., Dorazil L., Körbl J., Coll. Czech. Chem. Comms., 25, 1037 (1960).

ПБ 32. DCPIC

5-[3,5-Дихлор-4-оксоциклогексадиен-2,5-илиден-1]-3-метилсалицилиминодиуксусная кислота

Синоним: дихлорфенолиндо-о-крезолкомплексан



Применение:

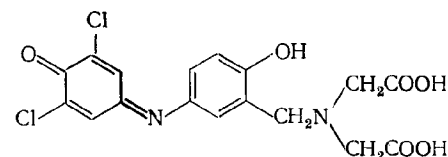
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	3,3	Фиолетовая/оранжевая	Ацетатный буфер	1
Fe (III)	2,8	Сине-зеленая/желтая	Хлорацетатный буфер	1
Sc	3,5	Синяя/оранжевая	То же	1
Th	3,3	»	Ацетатный буфер	1

1. Svoboda V., Dorazil L., Körbl J., Coll. Czech. Chem. Comms., 25, 1037 (1960).

ПБ 33. DCPIP

5-[3,5-Дихлор-4-оксоциклогексадиен-2,5-илиден-1)амино]салицилиминодиуксусная кислота

Синоним: дихлорфенолиндофенолкомплексан



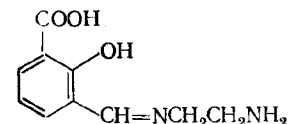
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	3,3	Фиолетовая/пурпурная	Ацетатный буфер	1
Fe (III)	2,8	Сине-зеленая/желтая	Хлорацетатный буфер	1
Th	3,3	Фиолетово-синяя/пурпурная	Ацетатный буфер	1

1. Svoboda V., Dorazil L., Körbl J., Coll. Czech. Chem. Comms., 25, 1037 (1960).

ПБ 34. EDASA

Этилендиамин-3-альдегидсалициловая кислота



Рабочий раствор: 1%-ный водный

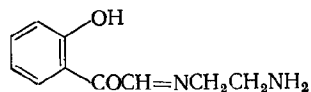
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe (III)	2—5	Зеленовато-синяя/оранжево-красная	Смешанный индикатор с метиленовым голубым, хлорацетатный буфер	1, 2

1. Poddar S. N., Sengupta N. R., Dey K., Science Cult., 29, 257 (1963); C. A., 59, 13326 (1963).
2. Poddar S. N., Sengupta N. R., Dey K., Indian J. Chem., 2, 12 (1964); C. A., 60, 12651 (1964).

ПБ 35. ЕДНАР

Этилендиамин-о-оксиацетофенон



Рабочий раствор: 1%-ный спиртовой

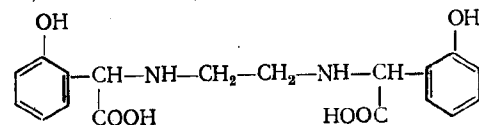
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe (III)	2—5	Зеленовато-синяя/оранжево-красная	Смешанный индикатор с метиленовым голубым	1

1. Poddar S. N., Sengupta N. R., Dey K., Science Cult., 29, 257 (1963); C. A., 59, 13326 (1963).

ПБ 36. ЕНPG

N,N'-Этилен-бис-(о-оксифенилглицин)



Константы диссоциации [1]:

	H ₄ Ind	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd
pK	6,39	8,78	10,56	11,85
Окраска	Желтая			

Константы комплексообразования [1]:

	Fe (III)
lgβ ₁₁	33,91
Окраска	Красная

Значения lg α_{Ind(H)} и pF_{etrans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4б

Применение:

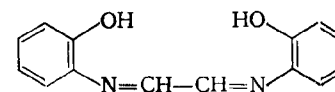
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe	1,5—2	Красная/желтая	50—60 °C	1

1. Anderegg G., L'Eplattenier F., Helv. Chim. Acta, 47, 1067 (1964).

ПБ 37. GBHA

2,2'-(Этандиилдидинитрило)дифенол

Синоним: глиоксаль-бис-(2-оксанил)



Рабочий раствор: 0,004—0,04 М в метаноле, 0,02%-ный в этаноле

Константы комплексообразования:

Литература

	Ca	Sc	
lg K ₁₁	4,3		1
lg K ₁₂		5,9	2
pH	0,08 М NaOH	4,5	

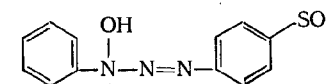
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ca	13	Красная/желтая	Раствор NaOH, 10%-ный спирт	3—5, 7
Cd	11(?)	Красно-фиолетовая/желтая	Аммиачный буфер	6

- Umland F., Meckenstock K., Z. anal. Chem., 176, 96 (1960).
- Okač A., Vrchlabsky M., Z. anal. Chem., 195, 338 (1963).
- Goldstein D., Anal. Chim. Acta, 21, 339 (1959).
- Vrchlabsky M., Okač A., Coll. Czech. Chem. Comms., 27, 246 (1962).
- Weber O., Rady Gy., Periodica Polytech., 7, 289 (1963); C. A., 61, 11305 (1964).
- Vrchlabsky M., Okač A., Coll. Czech. Chem. Comms., 27, 492 (1962).
- Skerry D. W., Clin. Chim. Acta, 12, 593 (1965); C. A., 64, 2406 (1966).

ПБ 38. HSPPT

3-Окси-1-(n-сульфофенил)-3-фенилтриазин



Применение:

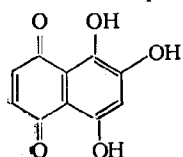
Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe (III)	1—2	Синевато-черная/бесцветная	1

1. Jaimni I. P. C., Purohit D. N., Sogani N. C., Z. anal. Chem., 203, 181 (1964).

ПН 1. Нафтопурпурин

5,7,8-Триокси-1,4-нафтохинон

Синоним: нафтоловый пурпуровый



Рабочий раствор: 0,2%-ный водный

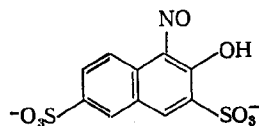
Применение: определение металла Th фотометрическим методом (594 нм) [1]

1. Kato T., Hagiwara Z., Sasaki I., Technol. Rep. Tohoku Univ., **21**, 15 (1956); C. A. **54**, 11849 (1960).

ПН 2. Нитрозо-R-соль

1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота

Синоним: NRS



Константы диссоциации [5]:

HInd

pK 7,5

Константы комплексообразования:

Литература

	Cd	Cu	La	Ni	Pb	Pd	Y	
lg β_{11}	3,2	8,5	4,4	6,9	4,6		4,5	4, 6
lg β_{12}	5,6	14,6	7,8	12,4	7,4		7,8	4, 6
lg β_{13}			11,2				11,3	6
lg K_{12}						8,8		3
pH						2—3 (?)		

Значения lg $\alpha_{\text{Ind(H)}}$ и pM_{trans} см. в табл. VIБ.4а и VIБ.4б

Применение:

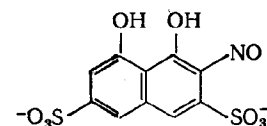
Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Cu	4—7	Золотистая/зеленая	1, 2
Ni	3	Желтая/зеленая	2

1. Selse Costa A. C., Da Conceicao Rocka M., Anais. Assoc. Brazil Quim., **19**, 29 (1961); C. A., **55**, 13164 (1961).
2. Conaghan H. F., N. S. Wales Dept. Mines, Tech. Rept., **4**, 104 (1956); C. A., **54**, 15090 (1960).
3. Banerji S. K., Gary K. M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **325**, 315 (1963).
4. Mäkitie O., Suomen Kemistilehti, **B39**, 171 (1966).
5. Mäkitie O., Suomen Kemistilehti, **B33**, 207 (1960).
6. Mäkitie O., Suomen Kemistilehti, **B40**, 27 (1967).

ПН 3. Нитрозохромотроповая кислота

4,8-Диокси-2-нитрозо-3,6-нафталиндисульфокислота

Синоним: MNCA



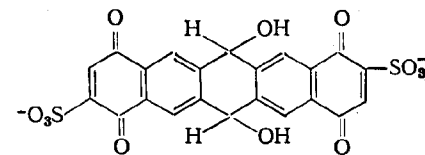
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	5,8—6,4	Пурпурная/зеленая (желтая)	Ацетатный буфер	1, 2
	7,3—8	Фиолетовая/оранжевая	Аммиачный буфер	3, 4

1. Sommer L., Hakl J., Mikrochim. Acta, **1963**, 260.
2. Sen A. B., Srivastava T. S., Z. anal. Chem., **187**, 401 (1962).
3. Pande C. S., Srivastava T. S., Z. anal. Chem., **184**, 248 (1961).
4. Datta S. K., Saha S. N., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1418 (1964); C. A., **62**, 2232 (1965).

ПН 4. Свинцовый синий

6,13-Дигидро-6,13-диокси-1,4,8,11-пентаценхинон-2,9-дисульфокислота



Рабочий раствор: 0,05%-ный водный

Применение:

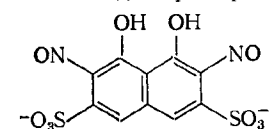
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Pb	7,8	Синяя/красная	Ацетатный буфер, уротропин	1, 2

1. Junek H., Wittman H., Mikrochim. Acta, 1962, 114.
2. Brantner H., Mikrochim. Acta, 1962, 125.

ПН 5. Хромотроповая кислота, диоксим

1,8-Диокси-2,7-динитрозо-3,6-нафталиндисульфокислота

Синоним: динитрозохромотроповая кислота



Рабочий раствор: 0,025%-ный водный

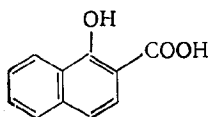
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	5,8—6,4	Пурпурная/бесцветная	Ацетатный буфер	1
Th	2,2—3,5	Фиолетовая/красная	»	2

1. Sen A. B., Srivastava T. S., Z. anal. Chem., 193, 412 (1963).
2. Datta S. K., Anal. Chim. Acta, 16, 115 (1957).

ПН 6. 1-HNA-2

1-Окси-2-нафтойная кислота



Рабочий раствор: в гидроокиси натрия

Константы комплексообразования [2]:

	Fe (III)
lg K ₁₁	2,1
pH	2,8

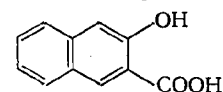
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe (III)	2—3	Синяя/желтая	Раствор HCl	1

1. Sen A. B., Chanhani V. B. S., Z. anal. Chem., 195, 255 (1963).
2. Aggarwal R. C., Agrawal S. P., Srivastava T. N., Z. anorg. u. allgem. Chem., 304, 337 (1960).

ПН 7. 3-HNA-2

3-Окси-2-нафтойная кислота



Рабочий раствор: 0,1%-ный водный

Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd
pK	2,5	12,5

Константы комплексообразования:

	Cu	Fe	Zn	Al
lg β ₁₁	9,7		8,1	13,4
lg β ₁₂	19,1		16,0	
lg K ₁₁		4,8		
pH		?		

Литература

1, 7
1
2

Окраска комплексов зеленовато-коричневая

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe (III)	2—4,4	Синяя/желтая	3—6

1. Mäkitie O., Suomen Kemistilehti, 39B, 26 (1966).
2. Черкесов А. И., Жигалкина Т. С., Труды Астраханского технич. ин-та, 8, 25 (1962).
3. Kristiansen H., Anal. Chim. Acta, 25, 513 (1961).
4. Pande C. S., Srivastava T. N., Z. anal. Chem., 172, 356 (1960).
5. Pande C. S., Srivastava T. N., Z. anal. Chem., 173, 195 (1960).
6. Sen A. B., Chanhani V. B. S., Z. anal. Chem., 195, 255 (1963).
7. Mäkitie O., Suomen Kemistilehti, 39B, 175 (1966).

РИ 1. Азид натрия

NaN₃

Рабочий раствор: 1 М водный

Константы диссоциации [1]:

HInd

pK 4,7

Константы комплексообразования:

Литература

Fe Hg

lgK₁₁ 4,8lgβ₁₁lgβ₁₂ 7,7lgβ₁₃ 15,2lgβ₁₄lgβ₁₅lgβ₁₆lgβ₁₇lgβ₁₈lgβ₁₉lgβ₂₀lgβ₂₁lgβ₂₂lgβ₂₃lgβ₂₄lgβ₂₅lgβ₂₆lgβ₂₇lgβ₂₈lgβ₂₉lgβ₃₀lgβ₃₁lgβ₃₂lgβ₃₃lgβ₃₄lgβ₃₅lgβ₃₆lgβ₃₇lgβ₃₈lgβ₃₉lgβ₄₀lgβ₄₁lgβ₄₂lgβ₄₃lgβ₄₄lgβ₄₅lgβ₄₆lgβ₄₇lgβ₄₈lgβ₄₉lgβ₅₀lgβ₅₁lgβ₅₂lgβ₅₃lgβ₅₄lgβ₅₅lgβ₅₆lgβ₅₇lgβ₅₈lgβ₅₉lgβ₆₀lgβ₆₁lgβ₆₂lgβ₆₃lgβ₆₄lgβ₆₅lgβ₆₆lgβ₆₇lgβ₆₈lgβ₆₉lgβ₇₀lgβ₇₁lgβ₇₂lgβ₇₃lgβ₇₄lgβ₇₅lgβ₇₆lgβ₇₇lgβ₇₈lgβ₇₉lgβ₈₀lgβ₈₁lgβ₈₂lgβ₈₃lgβ₈₄lgβ₈₅lgβ₈₆lgβ₈₇lgβ₈₈lgβ₈₉lgβ₉₀lgβ₉₁lgβ₉₂lgβ₉₃lgβ₉₄lgβ₉₅lgβ₉₆lgβ₉₇lgβ₉₈lgβ₉₉lgβ₁₀₀lgβ₁₀₁lgβ₁₀₂lgβ₁₀₃lgβ₁₀₄lgβ₁₀₅lgβ₁₀₆lgβ₁₀₇lgβ₁₀₈lgβ₁₀₉lgβ₁₁₀lgβ₁₁₁lgβ₁₁₂lgβ₁₁₃lgβ₁₁₄lgβ₁₁₅lgβ₁₁₆lgβ₁₁₇lgβ₁₁₈lgβ₁₁₉lgβ₁₂₀lgβ₁₂₁lgβ₁₂₂lgβ₁₂₃lgβ₁₂₄lgβ₁₂₅lgβ₁₂₆lgβ₁₂₇lgβ₁₂₈lgβ₁₂₉lgβ₁₃₀lgβ₁₃₁lgβ₁₃₂lgβ₁₃₃lgβ₁₃₄lgβ₁₃₅lgβ₁₃₆lgβ₁₃₇lgβ₁₃₈lgβ₁₃₉lgβ₁₄₀lgβ₁₄₁lgβ₁₄₂lgβ₁₄₃lgβ₁₄₄lgβ₁₄₅lgβ₁₄₆lgβ₁₄₇lgβ₁₄₈lgβ₁₄₉lgβ₁₅₀lgβ₁₅₁lgβ₁₅₂lgβ₁₅₃lgβ₁₅₄lgβ₁₅₅lgβ₁₅₆lgβ₁₅₇lgβ₁₅₈lgβ₁₅₉lgβ₁₆₀lgβ₁₆₁lgβ₁₆₂lgβ₁₆₃lgβ₁₆₄lgβ₁₆₅lgβ₁₆₆lgβ₁₆₇lgβ₁₆₈lgβ₁₆₉lgβ₁₇₀lgβ₁₇₁lgβ₁₇₂lgβ₁₇₃lgβ₁₇₄lgβ₁₇₅lgβ₁₇₆lgβ₁₇₇lgβ₁₇₈lgβ₁₇₉lgβ₁₈₀lgβ₁₈₁lgβ₁₈₂lgβ₁₈₃lgβ₁₈₄lgβ₁₈₅lgβ₁₈₆lgβ₁₈₇lgβ₁₈₈lgβ₁₈₉lgβ₁₉₀lgβ₁₉₁lgβ₁₉₂lgβ₁₉₃lgβ₁₉₄lgβ₁₉₅lgβ₁₉₆lgβ₁₉₇lgβ₁₉₈lgβ₁₉₉lgβ₂₀₀lgβ₂₀₁lgβ₂₀₂lgβ₂₀₃lgβ₂₀₄lgβ₂₀₅lgβ₂₀₆lgβ₂₀₇lgβ₂₀₈lgβ₂₀₉lgβ₂₁₀lgβ₂₁₁lgβ₂₁₂lgβ₂₁₃lgβ₂₁₄lgβ₂₁₅lgβ₂₁₆lgβ₂₁₇lgβ₂₁₈lgβ₂₁₉lgβ₂₂₀lgβ₂₂₁lgβ₂₂₂lgβ₂₂₃lgβ₂₂₄lgβ₂₂₅lgβ₂₂₆lgβ₂₂₇lgβ₂₂₈lgβ₂₂₉lgβ₂₃₀lgβ₂₃₁lgβ₂₃₂lgβ₂₃₃lgβ₂₃₄lgβ₂₃₅lgβ₂₃₆lgβ₂₃₇lgβ₂₃₈lgβ₂₃₉lgβ₂₄₀lgβ₂₄₁lgβ₂₄₂lgβ₂₄₃lgβ₂₄₄lgβ₂₄₅lgβ₂₄₆lgβ₂₄₇lgβ₂₄₈lgβ₂₄₉lgβ₂₅₀lgβ₂₅₁lgβ₂₅₂lgβ₂₅₃lgβ₂₅₄lgβ₂₅₅lgβ₂₅₆lgβ₂₅₇lgβ₂₅₈lgβ₂₅₉lgβ₂₆₀lgβ₂₆₁lgβ₂₆₂lgβ₂₆₃lgβ₂₆₄lgβ₂₆₅lgβ₂₆₆lgβ₂₆₇lgβ₂₆₈lgβ₂₆₉lgβ₂₇₀lgβ₂₇₁lgβ₂₇₂lgβ₂₇₃lgβ₂₇₄lgβ₂₇₅lgβ₂₇₆lgβ₂₇₇lgβ₂₇₈lgβ₂₇₉lgβ₂₈₀lgβ₂₈₁lgβ₂₈₂lgβ₂₈₃lgβ₂₈₄lgβ₂₈₅lgβ₂₈₆lgβ₂₈₇lgβ₂₈₈lgβ₂₈₉lgβ₂₉₀lgβ₂₉₁lgβ₂₉₂lgβ₂₉₃lgβ₂₉₄lgβ₂₉₅lgβ₂₉₆lgβ₂₉₇lgβ₂₉₈lgβ₂₉₉lgβ₃₀₀lgβ₃₀₁lgβ₃₀₂lgβ₃₀₃lgβ₃₀₄lgβ₃₀₅lgβ₃₀₆lgβ₃₀₇lgβ₃₀₈lgβ₃₀₉lgβ₃₁₀lgβ₃₁₁lgβ₃₁₂lgβ₃₁₃lgβ₃₁₄lgβ₃₁₅lgβ₃₁₆lgβ₃₁₇lgβ₃₁₈

РИ 3. Ацетоуксусной кислоты этиловый эфир



Рабочий раствор: 50%-ный в спирте

Константы диссоциации:

	HInd
pK	11,8 (50%-ный диоксан) 13,9 (98%-ный этанол)

Литература

1, 2
3

Константы комплексообразования [1—4]:

	Be	Co	Cu	Ni	Fe(III)
Ig β_{11}	8,6	6,4	8,5	6,7	12,1
Ig β_{12}	16,2	11,8	14,9	12,1	23,2
(50%-ный диоксан)					
Ig β_{13}					33,7

Значения Ig $\alpha_{\text{Ind(H)}}$ см. в табл. VIБ.4а

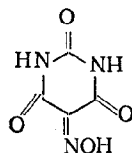
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe (III)	1—2	Красно-фиолетовая/бесцветная (желтая)	5

1. Calvin M., Wilson K. W., J. Am. Chem. Soc., 67, 2003 (1945).
2. Harris H. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 519 (1963).
3. Van Uitert L. G., Fernelius W. C., Douglas B. E., J. Am. Chem. Soc., 75, 357 (1953).
4. Hara T., Kichige S., Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ., 2, 45 (1961); C. A., 56, 1361 (1962).
5. Kundu P. C., Z. anal. Chem., 184, 255 (1961).

РИ 4. Виолуровая кислота

5-Оксиминобарбитуровая кислота

Синонимы: изонитрозобарбитуровая кислота;
оксим аллоксана [4]

Константы диссоциации:

	H ₂ Ind	HInd	Ind
pK	4,6 4,4	10,1 9,7	13,5

Литература

1
2
3Значения Ig $\alpha_{\text{Ind(H)}}$ см. в табл. VIБ.4а

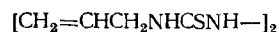
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	5—8	Оранжевая/фиолетовая	Ацетатный буфер	4

1. Näsänen R., Heikkilä T., Suomen Kemistilehti, 32B, 163 (1959).
2. Taylor M. E., Robinson R. J., Talanta, 8, 518 (1961).
3. Valladas-Dubois S., Lemerle J., Compt. rend., 260, 145 (1965).
4. Солодовников П. П., Ж. анал. хим., 18, 1026 (1963).

РИ 5. Дальцин

1,6-Диаллил-2,5-дитиомочевина



Рабочий раствор: 1%-ный в ацетоне

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	1,5—2	Оранжевая/бесцветная	Раствор HNO ₃ в ацетоне	1, 2

1. Dutt N. K., Sci. and Culture, 25, 695 (1960); C. A., 55, 231 (1961).
2. Dutt N. K., Indian J. Appl. Chem., 23, 109 (1960); Z. anal. Chem., 183, 376 (1961).

РИ 6. Иодид-ион

I⁻

Рабочий раствор: 0,5%-ный водный

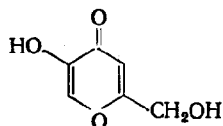
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	1,5—2	Желтая/бесцветная	Раствор HNO ₃ в ацетоне	1
Bi	4—5,5	Желтая/бесцветная	Ацетатный буфер, ацетон	2, 3

1. Cheng K. L., Anal. Chem., **26**, 1977 (1954).
2. Vasiliev R., Sisman E., Chialda I., Jecu M., Farmacia, Bucharest, **8**, 37 (1960); C. A., **54**, 23185 (1960).
3. Vasiliev R., Sisman E., Chialda I., Jecu M., Rev. Chim. Bucharest, **11**, 115 (1960); C. A., **56**, 15609 (1962).

РИ 7. Койевая кислота

5-Окси-2-оксиметил-4Н-пиранон-4



Константы диссоциации:

HInd
pK 7,8
9,4 (50%-ный диоксан)

Константы комплексообразования:

	Al	Ca	Cd	Cu	Fe(III)
lg β_{11}	7,7	2,5	4,6	6,6	9,2
lg β_{12}	14,2			11,8	17,2
lg β_{13}	19,5				24,4

	La	Mg	Ni	UO ₂ ²⁺	Zn
lg β_{11}	5,1	3,0	4,9	7,0	4,9
lg β_{12}	9,3		8,7	12,6	9,1
lg β_{13}				16,1	

Константы в 50%-ном водном растворе диоксана:

	Ca	Cd	Co	Cu	Ni	UO ₂ ²⁺	Zn
lg β_{11}	4,4	6,6	6,8	9,3	7,1	10,1	7,4
lg β_{12}	7,1	11,3	12,0	16,5	12,6	17,5	13,2

Значения lg $\alpha_{\text{Ind(H)}}$ см. в табл. VIB.4a

Применение:

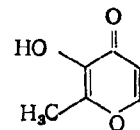
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe (III)	2	Красная/зеленая	Хлорацетатный буфер, смешанный индикатор с метиленовым голубым	4

1. Okáč A., Kolarik Z., Coll. Czech. Chem. Comms., **24**, 266 (1959).
2. Bryant B. E., Fernelius W. C., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5351 (1954).

3. Yoneda H., Choppin G. R., Bear J. L., Quagliano J. V., Inorg. Chem., **3**, 1642 (1964).
4. Sommer L., Kolarik Z., Coll. Czech. Chem. Comms., **21**, 1645 (1956).
5. Sommer L., Kurilova-Navratilova L., Sepel T., Coll. Czech. Chem. Comms., **31**, 1288 (1966).

РИ 8. Мальтол

3-Окси-2-метил-4Н-пиранон-4



Константы диссоциации [1]:

HInd
pK 10,5 (50%-ный диоксан)

Константы комплексообразования [1]:

	Ca	Cd	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
lg β_{11}	4,8	7,4	7,7	10,1	6,8	8,0	9,7	8,2
lg β_{12}	7,2	12,9	13,3	18,4	11,8	13,8	16,3	14,8

(в 50%-ном диоксане)

Значения lg $\alpha_{\text{Ind(H)}}$ см. в табл. VIB.4a

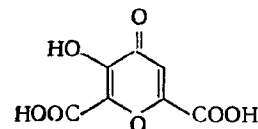
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe (III)	1—2	Фиолетовая/?	2

1. Clark N. J., Willoford B. R., Jr., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1296 (1957).
2. Jungnickel H. E., Klinger W., Pharmazie, **18**, 128 (1963); C. A., **59**, 17 (1963).

РИ 9. Мекановая кислота

3-Окси-4-оксо-4Н-пиран-2,6-дикарбоновая кислота



Константы комплексообразования [3]:

	UO ₂ ²⁺
lg β_{11}	11,8
lg β_{12}	20,7

Применение:

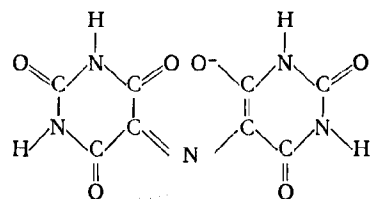
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Fe (III)	1—2	Красная/бесцветная (?)	Не пригодна для использования в качестве индикатора	1 2

1. Jungnickel H. E., Klinger W., Pharmazie, **18**, 128 (1963); C. A., **59**, 17 (1963).
2. Sommer L., Kolarik Z., Coll. Czech. Chem. Comms., **21**, 1645 (1956).
3. Sommer L., Kurilova-Navratilova L., Sepel T., Coll. Czech. Chem. Comms., **31**, 1288 (1966).

РИ 10. Мурекид

5,5'-Нитрилодибарбитуровая кислота, аммониевая соль

Синоним: МХ



Рабочий раствор: 1%-ный водный или 1 : 500 сахарозы

Константы диссоциации:

	H ₃ Ind	H ₄ Ind	H ₃ Ind	H ₂ Ind	HInd	Литература
pK	0 1,6	9,2	10,9			1 2
Окраска	Желтая	Фиолетовая	Синяя	13,5	14—14,5	3

Константы комплексообразования:

	Ca—H ₂ Ind	Ca—H ₃ Ind	Ca—H ₄ Ind	Cd—H ₄ Ind	Литература
Ig β ₁₁	5,0	3,6	2,6	4,2	1
Ig β ₁₂					4
Окраска	Красная				
	Cu—H ₂ Ind	Ni—H ₂ Ind	Zn—H ₄ Ind		
Ig β ₁₁	15		3,1		1
Ig β ₁₂	17,9	11,3			4
Окраска	Оранжевая	Желтая	Красная		

Значения Iг α_{Ind(H)} и pM_{trans} см. в табл. VIB.4a и VIB.4b

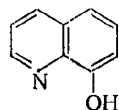
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ag	8,5	Розовая или красная/фиолетовая	Раствор NaOH, 25%-ный спирт	5
Ca	>10			6—10, 25
Co	8—10	Желтая/фиолетовая	Аммиачный буфер	11—14
Cu	4	Оранжевая/красная	Ацетатный буфер	15
Mn	7—8	Желтая/фиолетовая	Аммиачный буфер	5, 11, 16
Ni	10	Оранжевая/красная	»	15
	8,5—11,5	Желтая/пурпурная	»	8, 11, 17, 18
Sc	2,6	Желтая/фиолетовая	Раствор HCl	19, 20
	3—7,5	»		21
Th	2,5	Желтая/розовая	Аммиачный буфер, моноэтиламин	22
Zn	8—9	Розовая/фиолетовая		23, 24
	>11,5			

1. Schwarzenbach G., Gysling H., Helv. Chim. Acta, **32**, 1314 (1949).
2. Ramaiah N. A., Chaturvedi R. K., Z. physik. Chem., **216**, 184 (1961).
3. Толмачев В. М., Хухрянский А. К., Ученые записки Харьковского университета, **133**, Труды хим. фак-та и НИИ химии, **19**, 158 (1963).
4. Ringbom A., Complexation in Analytical Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 1963, p. 365.
5. Sierra F., Sánchez Pedreno E., Anales real. soc. espan. fis. quim., **56B**, 5 (1960); C. A., **54**, 13945 (1960).
6. Schwarzenbach G., Biedermann W., Bangerter F., Helv. Chim. Acta, **29**, 811 (1946).
7. Betz J. D., Noll C. A., J. Am. Water Works Assoc., **42**, 49, 749 (1950); C. A., **44**, 2150, 9596 (1950).
8. Biedermann W., Schwarzenbach G., Chimia, **2**, 56 (1958).
9. Belcher R., Close R. A., West T. S., Talanta, **1**, 238 (1958).
10. Weber O., Rady G., Periodica Polytech., **7**, 289 (1963); C. A., **61**, 11305 (1964).
11. Flaschka H., Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **39**, 38 (1952).
12. Flaschka H., Abdine H., Chemist Analyst, **44**, 30 (1955).
13. Wehber P., Z. anal. Chem., **166**, 186 (1959).
14. Misumi S., Taketatsu T., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 593 (1959); C. A., **54**, 6386 (1960).
15. Юрист И. М., Шахова П. Г., Завод. лаб., **25**, 799 (1959).
16. Якимец Е. М., Чернавина Н. М., Труды Уральского политехн. ин-та, **57**, 106 (1956).
17. Harris S. W. F., Sweet T. R., Anal. Chem., **24**, 1062 (1952).
18. Калинин И. И., Завод. лаб., **24**, 266 (1958).
19. Beck G., Anal. Chim. Acta, **1**, 69 (1947).
20. Цыбина Б. С., Конькова О. В., Завод. лаб., **25**, 1430 (1959).
21. Sangal S. P., Microchem. J., **9**, 38 (1966).
22. Sangal S. P., Dey A. K., Talanta, **10**, 1115 (1963).
23. Fritz J. S., Fulda M. O., Margerum S. L., Lane E. I., Anal. Chim. Acta, **10**, 513 (1954).
24. Ashton A. A., Chemist Analyst, **52**, 49 (1963).
25. Ramaiah N. A., Chaturvedi R. K., Current Sci., **29**, 305 (1960); Z. anal. Chem., **184**, 372 (1961).

РИ 11. 8-Оксихинолин

Синонимы: оксин



Рабочий раствор: 0,05%-ный в 0,5%-ной уксусной кислоте

Константы диссоциации:

	H ₂ Ind	HInd
pK	5,0	9,9
	4,0	11,5 (50%-ный диоксан)
	4,0	10,8 (50%-ный диоксан)
	4,5	10,8 (50%-ный диоксан)

Литература

1—5
6
7
8, 9

Константы комплексообразования:

	Cd	Co	Cu	Fe(II)	Fe(III)	Mg
lg β ₁₁	7,2	9,1	12,2	8,0	12,3	4,7
lg β ₁₂	13,4	17,2	23,4	15,0	23,6	
lg β ₁₃					33,9	

	Ni	Pb	Th	UO ₂ ²⁺	VO ³⁺	Zn
lg β ₁₁	9,9	9,0	10,5	11,3	11,0	8,6
lg β ₁₂	18,7		20,4	20,9	20,2	
lg β ₁₃			29,9			
lg β ₁₄			38,8			
lg β ₁₅			42,3			

2, 10, 11
10, 11
113, 4, 8—10,
13, 14
4, 8, 10,
13—15
14, 15
14, 15
15

Константы в 50%-ном водном растворе диоксана:

	Cd	Co	Cu	Fe(II)	La	Mg
lg β ₁₁	9,4	10,6	13,5	8,7	8,7	6,4
lg β ₁₂	17,1	19,7	26,2	16,8	16,4	11,8
lg β ₁₃				22,1		

	Mn	Ni	Pb	Zn
lg β ₁₁	8,3	11,4	10,6	10,0
lg β ₁₂	15,5	21,4	18,7	18,9

6
6Значения констант lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

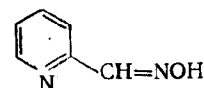
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cd	8,5—10		35—70%-ный диоксан или спирт	16
Cu	5—6,5		35—70%-ный диоксан или спирт, смешанный индикатор с метиленовым голубым	16
Fe(III)	2—2,2 2—4	Темно-зеленая/бесцветная (желтая)	Ацетатный буфер	17
Mn	8—10		35—70%-ный диоксан или спирт	16
Ni	5,5—6,5		То же	16
Pb	9—10		35—70%-ный диоксан или спирт	16
Zn	5,5—9,5		35—70%-ный диоксан или спирт, тартрат	16

1. Näsänen R., Lumme P., Mikula A. L., Acta Chem. Scand., 5, 1199 (1951).
2. Näsänen R., Acta Chem. Scand., 6, 352 (1952).
3. Näsänen R., Penttinen U., Acta Chem. Scand., 6, 837 (1952).
4. Trujillo R., Brito F., Anales real soc. espan. fis. quim., 53B, 313 (1957); C. A., 54, 2076 (1960).
5. Faller J. W., Mueller A., Phillips J. P., J. Org. Chem., 29, 3450 (1964).
6. Johnston W. D., Freiser H., J. Am. Chem. Soc., 74, 5239 (1952).
7. Tomkinson J. C., Williams R. J. P., J. Chem. Soc., 1958, 2010.
8. Irving H., Rossotti H. S., J. Chem. Soc., 1954, 2910.
9. Näsänen R., Suomen Kemistilehti, 26B, 2, 11 (1953).
10. Albert A., Biochem. J., 54, 646 (1953).
11. Albert A., Hampton A., J. Chem. Soc., 1954, 505.
12. Johnston W. D., Freiser H., Anal. Chim. Acta, 11, 201 (1954).
13. Albert A., Gibson M. J., Rubbo S. D., Brit. J. Exp. Path., 34, 9 (1953).
14. Dyrssen D., Svensk Kem. Tidskr., 65, 43 (1953).
15. Rydberg J., Acta Chem. Scand., 14, 157 (1960).
16. Spinola Costa A. C., Anais assoc. brasil quim., 19, 21 (1960); C. A., 55, 13164 (1961).
17. Szepeszy A., Barcza L., Acta Pharm. Hung., 26, 149 (1956); C. A., 52, 15337 (1958).

РИ 12. 2-Пиридинальдоксим

Пиколинальдегидоксим



Константы диссоциации [1, 3]:

	H ₂ Ind	HInd
pK	3,5	10,2

Константы комплексообразования:

	Cu	Fe(III)
lg K ₁₂	6,2	
pH	9,3	
lg β ₁₂	14,8(?)	
lg β ₁₃		24,85

Литература

2

3

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение: для определения металла Fe(III). Изменение окраски не известно [4]

1. Green R. W., Freer I. R., J. Phys. Chem., **65**, 2211 (1961).
2. Faucherre J., Petitfaux C., Bull. soc. chim. France, **1965**, 347.
3. Hanania G. I. H., Irvine D. H., J. Chem. Soc., **1962**, 2745; Nature, **183**, 40 (1959).
4. Bolton S., J. Pharm. Sci., **52**, 858 (1963); C. A., **59**, 14567 (1963).

РИ 13. Роданид-ион

SCN⁻

Рабочий раствор: 5%-ный NH₄SCN в воде

Константы диссоциации:

	HInd
pK	-0,7
	4,4 (в спирте)

Литература

1

2

Применение:

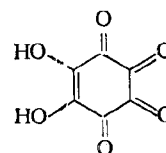
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Co	7—8	Синяя/бесцветная (розовая)	35%-ный ацетон	3—5
Fe (III)	2—3	Красная/бесцветная (желтая)		6—11
Th	2—3	Красная/бесцветная	60 °C, Fe(SCN) ₃	12

1. Tribalat S., Caldero J. M., Bull. soc. chim. France, **1966**, 774.
2. Murray-Rust D. M., Hartley H., Proc. Roy. Soc., **126A**, 84 (1929).
3. Sen B., Anal. Chim. Acta, **19**, 320 (1958).
4. Sen B., Anal. Chim. Acta, **19**, 551 (1958).
5. Sen Sarma R. N., Anal. Chem., **32**, 717 (1960).
6. ter Haar K., Bazen J., Anal. Chim. Acta, **10**, 23 (1953).
7. Lydersen D., Gjems O., Z. anal. Chem., **138**, 249 (1953).

8. Butt L. T., Strafford N., Anal. Chim. Acta, **12**, 124 (1955).
9. Chang T. H., T'sao T-Y., Hua Hsueh Shik Chieh, **1959**, 181; C. A., **54**, 2086 (1960).
10. Liteanu C., Likacs I., Strusievici C., Anal. Chim. Acta, **24**, 200 (1961).
11. Sasongko, Suara Pharm. Madjalah, **6**, 92 (1961); C. A., **58**, 11948 (1963).
12. Зайковский Ф. В., Ж. анал. хим., **14**, 440 (1959).

РИ 14. Родизоновая кислота

5,6-Диоксициклогексен-5-тетрон-1,2,3,4



Рабочий раствор: 1%-ная динатриевая соль в воде

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Ba	9,5	Сине-фиолетовая/зеленая	Аммиачный буфер, 1%-ный щелочной синий	1
Sr	9,5	То же	То же	1

1. Dragusin I., Rev. Chim., **11**, 110 (1960); C. A., **57**, 1528 (1962).

РИ 15. Тиомочевина

CS(NH₂)₂

Используется в твердом состоянии

Применение:

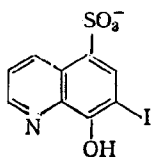
Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Bi	1,5—2	Желтая/бесцветная	0,6 г индикатора в 50 мл раствора	1
Bi	2,5—4	То же	3 г индикатора в 50 мл раствора бифталата калия	2
Bi	5,2	Зеленая/синяя	Смешанный индикатор с метиленовым голубым, обратный буфер, 8% индикатора	3

1. Fritz J. S., Anal. Chem., **26**, 1978 (1954).
2. Grönkvist K. E., Farm. Revy, **52**, 305 (1953).
3. Krowczynski L., Banaszek A., Acta Polon. Pharm., **14**, 337 (1957); C. A., **52**, 12325 (1958).

РИ 16. Феррон

7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота

Синоним: лоретин



Константы диссоциации:

	H ₂ Ind	HInd	Литература
pK	1,8	8,2	1
	2,5	7,4	2, 3
	2,5	7,1	4

Константы комплексообразования:

	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Fe(II)	
lg β ₁₁	7,6	1,9	3,0	7,0	7,3	11,8		2—5
lg β ₁₂	14,7			11,4	13,6	20,1	13,8	1, 3—5
lg β ₁₃	20,3				18,6		18,9	1, 3, 4

	Fe(III)	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	
lg β ₁₁	8,9	3,8	5,3	9,0	8,2	2,4	7,1	2, 4—6
lg β ₁₂	17,3	6,2	9,6	17,0			13,2	2, 4—6
lg β ₁₃	25,2							6

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

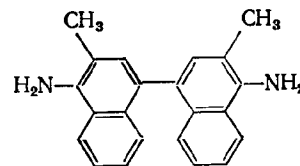
Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Литература
Fe(III)	2—3	Зеленая/бесцветная (жел-тая)	7

1. Tomkinson J. C., Williams R. J. P., J. Chem. Soc., 1958, 1153, 2010.
2. Näsänen R., Ekman A., Acta Chem. Scand., 6, 1384 (1952); 7, 1261 (1953).
3. Langmyhr F. J., Storm A. R., Acta Chem. Scand., 15, 1461 (1961).
4. Storm A. R., Acta Chem. Scand., 17, 667 (1963).
5. Ekman A., Suomen Kemistilehti, 35B, 111 (1962).
6. Storm A. R., Langmyhr F. J., Acta Chem. Scand., 15, 1765 (1961).
7. De Bettignies G., Bull. soc. chim. France, 1956, 1335.

РИ 17. DMN

4,4'-Диамино-3,3'-диметил-1,1'-динафтил

Синонимы: диметилнафтидин;
индикаторная система Брауна и Хейса

Рабочий раствор: 1%-ный в ледяной уксусной кислоте с добавкой 0,1—1%-ного водного раствора гексацианоферрата(III) калия

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Zn	5	Красно-фиолетовая/серовато-зеленая	Ацетатный буфер	1, 2

1. Brown E. G., Hayes T. J., Anal. Chim. Acta, 9, 6 (1953).
2. Flaschka H., Frausnitz W., Z. anal. Chem., 144, 421 (1955).

РИ 18. HEDO

N-N'-бис-(2-Оксиэтил)дитиооксамид

[—CSNHCH₂CH₂OH]₂

Рабочий раствор: 7%-ный в ацетоне

Константы диссоциации [1]:

	H ₂ Ind	HInd
pK	10,7	13,9

Значения lg α_{Ind(H)} см. в табл. VIБ.4а

Применение:

Металл	pH	Изменение окраски	Примечание	Литература
Cu	<2	Зеленая/синяя	75%-ный ацетон	2
Ni		Красная/фиолетовая	»	3

1. van Pondce L., Herman M., Anal. Chim. Acta, 30, 569 (1964).
2. Wills V., Stambaugh O. F., Proctor Z. G., Anal. Chem., 34, 224 (1962).
3. Wills V., Stambaugh O. F., Proctor Z. G., Anal. Chem., 35, 257 (1963).

Таблица VI.5.4a

ЛОГАРИФМЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОБОЧНОЙ РЕАКЦИИ $a_{\text{прд}}(\text{H})$

Индикатор		Логарифмы коэффициентов $a_{\text{прд}}(\text{H})$ при еомине рН													
тип	химическое название	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
АББ 3	Сульфарсаген	22,3	19,3	16,3	13,3	10,6	8,2	6,2	4,3	2,8	1,7	0,8	0,2		
АББ 7	DHAB	17,3	15,3	13,3	11,3	9,3	7,3	5,3	3,7	2,5	1,5	0,6			
АББ 10	HBR	24,5	21,5	18,5	15,5	12,5	9,5	7,1	5,0	3,2	2,2	1,2	0,4		
АББ 13	HPBR	23,2	20,2	17,2	14,2	11,2	8,2	5,7	3,8	2,4	1,4	0,6			
АБН 2	Арсеназо	29,5	25,1	21,6	18,4	15,4	12,4	9,4	6,8	4,5	2,6	1,1	0,3		
АБН 5	Кальмагит	18,5	16,5	14,5	12,5	10,5	8,5	6,5	4,8	3,4	2,4	1,4	0,5		
АБН 8	Кислотный хромовый синий К	28,5	25,5	22,5	19,5	16,5	13,5	11,0	8,8	6,8	5,0	3,6	2,6	1,6	0,7
АБН 9	Кислотный хромовый темно-синий	26,3	23,3	20,3	17,3	14,3	11,3	8,3	5,8	3,9	2,4	1,4	0,6		
АБН 26	Солохромовый зеленый V	19,5	16,5	13,7	11,5	9,4	7,4	5,4	3,4	1,6	0,4				
АБН 28	Торин			14,9	12,3	10,1	8,1	6,1	4,3	2,9	1,8	0,9	0,2		
АБН 31	Хромотроповый 2R	8,3	7,3	6,3	5,3	4,3	3,3	2,3	1,3	0,5					
АБН 33	Эриохромовый прочный серый RAS	22,1	19,1	16,1	13,5	11,3	9,2	7,2	5,2	3,2	1,3	0,2			
АБН 34	Эриохромовый синий SE	27,4	24,4	21,4	18,4	15,4	12,4	9,4	6,7	4,4	2,4	1,1	0,2		
АБН 35	Эриохромовый фиолетовый В				12,0	10,0	8,0	6,3	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,3	

АБН 36	Эриохромовый рV	19,1	16,1	13,1	10,4	8,0	6,0	4,3	3,0	2,0	1,0	0,3			
АБН 39	НВАНС-3,6				12,3	10,3	8,3	6,3	4,4	3,0	1,9	1,0	0,3		
АБН 40	НВАНС-5,7				11,0	9,0	7,0	5,1	3,7	2,6	1,6	0,7	0,1		
АБН 41	НВН	18,1	16,1	14,1	12,1	10,1	8,1	6,2	4,6	3,4	2,4	1,4	0,5	0,1	
АБН 45	НРВН	17,8	15,8	13,8	11,8	9,8	7,8	5,8	4,1	2,8	1,8	0,9	0,2		
АБЛ 3	МААР	15,3	13,3	11,3	9,3	7,5	6,1	5,1	4,1	3,1	2,1	1,1	0,4		
АБЛ 4	РАС	9,8	7,8	6,3	5,2	4,2	3,2	2,2	1,2	0,4	0,1				
АБЛ 6	РАМА	4,5	2,8	1,5	0,6	0,1									
АБЛ 9	РАР	14,0	11,0	9,3	8,0	6,9	5,9	4,9	3,9	2,9	1,9	1,0	0,3		
АБТ 1	МТАНА	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,3						
АБТ 3	ТАМ	9,8	7,8	6,0	4,7	3,7	2,7	1,7	0,7	0,2					
АБТ 5	ТАР	14,3	12,0	10,0	8,0	6,0	4,2	2,9	1,8	0,9	0,1				
АБХ 1	HDNPAZOXS	19,8	16,8	14,1	11,8	9,8	7,8	5,8	4,1	2,7	1,7	0,8	0,2		
АНН 3	Палатиновый прочный синий GGNA		17,8	15,8	13,8	11,8	9,8	7,8	5,8	4,2	2,9	1,9	1,0	0,3	
АНН 12	Эриохромовый сине-черный В				10,7	8,7	6,9	5,5	4,5	3,5	2,5	1,5	0,6	0,1	
АНН 13	Эриохромовый сине-черный R				12,5	10,5	8,5	6,8	5,6	4,5	3,5	2,5	1,5	0,6	
АНН 14	Эриохромовый черный А				11,2	9,2	7,4	6,1	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,3	
АНН 15	Эриохромовый черный Т				10,2	7,9	6,0	4,6	3,6	2,6	1,6	0,7	0,1		
АНН 17	ДСНАДНС	25,4	20,6	16,0	12,1	8,7	6,1	4,2	2,9	1,9	1,0	0,3			
АНП 5	о-РАП			9,2	8,2	7,2	6,2	5,2	4,2	3,2	2,2	1,2	0,4		
АНП 6	п-РАП	10,1	8,1	6,4	5,1	4,1	3,1	2,1	1,1	0,4					

Индикатор		Логарифмы коэффициентов $\alpha_{ind}(H)$ при величине pH													
тип	химическое название	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
АНТ 2	TAN	8,4	7,1	6,1	5,1	4,1	3,1	2,1	1,1	0,4					
АНТ 3	TAN-6S	6,9	5,9	4,9	3,9	2,9	1,9	1,0	0,1						
АНХ 1	Нафтилазоксин			4,8	3,5	2,5	1,5	0,6	0,1						
АНХ 4	Нафтилазоксин 6S	8,5	6,5	4,8	3,5	2,4	1,4	0,6	0,1						
АНХ 7	SNAZOXS	8,0	6,0	4,3	3,0	2,0	1,0	0,3							
ТС 1	Бромпиригаллол красный	21,8	18,8	15,8	12,9	10,4	8,4	6,4	4,4	2,6	1,3	0,5	0,1		
ТС 2	Глицинкрезоловый крас- ный	32,7	27,8	23,2	19,2	15,6	12,3	9,6	7,2	5,2	3,2	1,6	0,5	0,1	
ТС 4	Ксиленоловый оранже- вый	29,9	25,0	20,5	17,1	14,1	11,1	8,8	6,7	4,7	2,9	1,3	0,5		
ТС 5	Метилтимоловый синий			24,3	20,3	16,9	13,8	11,0	8,6	6,6	4,6	2,8	1,4	0,5	0,1
ТС 6	Пирогаллоловый красный	26,5	22,5	19,1	16,0	13,0	10,3	7,7	5,7	3,7	2,1	1,0	0,3		
ТС 7	Пирокатехиновый фиолетовый	26,3	23,3	20,3	17,3	14,3	11,3	8,3	5,7	3,5	1,9	0,8	0,2		
ТС 9	Хромазуrol S	15,7	12,9	10,4	8,4	6,8	5,5	4,5	3,5	2,5	1,5	0,6	0,1		
ТС 10	Эриохромцианин R	16,3	13,8	11,6	9,6	7,6	6,0	4,8	3,8	2,8	1,8	0,9	0,2		
ТФ 3	Металлофталенин	37,3	31,5	26,5	22,2	18,2	14,2	10,2	7,6	5,4	3,4	1,5	0,3		
ТФ 7	Тимолфталексон					9,7	7,7	5,9	4,3	3,3	2,3	1,3	0,5		
ПА 3	Ализаринновый красный S		12,5	10,5	8,5	6,6	5,1	4,0	3,0	2,0	1,0	0,3			
ПБ 5	Дитизон	3,7	2,7	1,7	0,8	0,2									
ПБ 7	Дифенилкарбазон	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,3						

ПБ 11	о-Крезотиновая кислота	15,5	13,5	11,9	10,6	9,6	8,6	7,6	6,6	5,6	4,6	3,6	2,6	1,6	0,7
ПБ 14	Морин	12,0	10,0	8,0	6,0	4,2	2,8	1,7	0,8	0,2					
ПБ 19	Саларид				5,7	4,7	3,7	2,7	1,7	0,8	0,2				
ПБ 20	Салициловая кислота	14,6	12,6	11,1	9,9	8,9	7,9	6,9	5,9	4,9	3,9	2,9	1,9	1,0	0,2
ПБ 21	Сульфосалициловая кис- лота	12,3	10,3	8,9	7,7	6,7	5,7	4,7	3,7	2,7	1,7	0,8	0,2		
ПБ 23	Тайрон	18,3	16,3	14,3	12,3	10,3	8,3	6,3	4,8	3,6	2,6	1,6	0,7	0,1	
ПБ 26	Цинкон				4,9	3,4	2,3	1,3	0,5	0,1					
ПБ 29	ВРНА	7,2	6,2	5,2	4,2	3,2	2,2	1,2	0,4						
ПБ 36	ЕНРГ	33,7	29,7	25,7	21,7	17,7	13,8	10,3	7,3	4,7	2,5	1,0	0,3		
ПН 2	Нитрозо-R-соль			4,1	3,1	2,1	1,1	0,4							
ПН 6	3-HNA-2	13,0	11,1	9,6	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5	3,5	2,5	1,5	0,6	0,1	
РН 2	Ацетилацетон	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,3					
РН 3	Ацетоуксусной кислоты этиловый эфир		9,8	8,8	7,8	6,8	5,8	4,8	3,8	2,8	1,8	0,9	0,2		
РН 4	Виолуровая кислота	25,2	22,2	19,2	16,2	13,7	11,6	9,6	7,6	5,6	3,9	2,5	1,5	0,6	0,1
РН 7	Кофейная кислота	6,8	5,8	4,8	3,8	2,8	1,8	0,9	0,2						
РН 8	Мальтол	9,5	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5	3,5	2,5	1,5	0,6	0,1			
РН 10	Мурексид						7,7	5,7	3,7	1,9	0,7	0,1			
РН 11	8-Оксихинолин	12,9	10,9	8,9	6,9	5,2	3,9	2,9	1,9	1,0	0,3				
РН 12	Пиридинальдоксим	11,7	9,7	7,8	6,2	5,2	4,2	3,2	2,2	1,2	0,4				
РН 16	Феррон	7,9	6,0	4,4	3,4	2,4	1,4	0,5	0,1						
РН 18	НЕДО	22,6	20,6	18,6	16,6	14,6	12,6	10,6	8,6	6,6	4,6	3,1	1,9	1,0	0,3

Таблица VII.46

ЗНАЧЕНИЯ $pM_{T,trans}$ В ТОЧКЕ ПЕРЕХОДА ОКРАСКИ

(Значения $pM_{T,trans}$ различных индикаторов сгруппированы в таблице по определяемому металлу. Если нон металла реагирует с индикатором в соотношении 1:2, точка перехода зависит от концентрации индикатора. Значения $pM_{T,trans}$ относятся к 10^{-3} M концентрации)

Индикатор	Значения $pM_{T,trans}$ в точке перехода окраски при pH													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Алюминий, Al														
ABH 35 Эриохромовый фиолетовый В				6,4	8,4	10,8	14,0	16,6	18,6	20,6	22,6	24,6	26,0	26,6
ТС 7 Пирокатехиновый фиолетовый			1,9	3,4	5,2	8,0	11,0	13,6	15,8	17,4	18,6	19,1		
ТС 9 Хромазурол S			2,4	4,4	6,1	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,3	12,8	12,9	12,9
Барий, Ba														
ABH 9 Кислотный хромовый темно-синий													1,2	1,2
ANH 15 Эриохромовый черный Т														
ТС 5 Метилтимоловый синий											2,3	2,9	3,0	3,0
ТФ 3 Металлофталени											4,5			
Висмут, Bi														
ABП 9 PAR	4,2	6,2	8,2	10,2										
ABT 5 TAR	7,6	8,9	9,9	10,9	11,9	12,7	13,0							
ТС 4 Ксиленоловый оранжевый	4,0	5,4	6,8											

ТС 7	3,0	4,5	6,8	9,8	12,8	15,8	18,8	21,4	23,6	25,2	26,3	26,9	27,1	27,1
Галлий, Ga														
ТС 7 Пирокатехиновый фиолетовый			3,2	5,0	7,9	10,9	13,9	16,5	18,7	20,3	21,4	22,0	22,2	22,2
ПБ 29 ВРНА	5,9	8,2	11,2	14,2	17,2	20,2	23,2	25,6	26,8	26,8	26,8	26,8	26,8	26,8
Железо, Fe(III)														
ТС 9 Хромазурол S	2,3	3,6	5,5	7,5	9,1	10,4	11,4	12,4	13,4	14,4	15,3	15,8	15,9	15,9
ТС 10 Эриохроминин R	1,6	4,3	6,3	8,3	10,3	11,9	13,1	14,1	15,1	16,1	17,0	17,7	17,9	17,9
ПБ 11 о-Крезотиновая кислота	2,6	4,6	6,2	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,4
ПБ 29 ВРНА				1,1	2,1	3,1	4,1	4,9	5,3	5,3	5,3			
ПБ 36 ЕНPG		4,2	8,2	12,2	16,2	20,1	23,6	26,6	29,2	31,4	32,9	33,6	33,9	33,9
Индий, In														
ТС 7 Пирокатехиновый фиолетовый			1,3	2,8	4,3	6,8	9,8	12,4	14,6	16,2	17,3	17,9	18,1	18,1
ТС 9 Хромазурол S		0,2	2,8	4,8	6,4	7,7	8,7	9,7	10,7	11,7	12,6	13,1	13,2	13,2
Кадмий, Cd														
ABП 9 PAR			1,5	3,5	5,5	7,5								
ABT 5 TAR	1,5	2,8	3,8	4,8	5,8	6,6	6,9	7,0						
АНХ 4 Нафталязоксин 6S			1,5	2,8	3,9	4,9	5,7	6,2	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
АНХ 7 SNAZOX	0,3		1,5	2,8	3,8	4,8	5,5	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
ТС 4 Ксиленоловый оранжевый					4,5	5,5	6,8							
ТС 5 Метилтимоловый синий					2,5	4,1	5,6							

Индикатор	Значения рМ _{гипс} в точке перехода окраски при рН													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ТС 7							2,3	3,9	5,2	6,2	7,3	7,9	8,1	8,1
ТС 9									0,8	2,8	4,6	5,6	5,8	5,8
ПБ 5		2,6	4,6	6,4	7,6	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Кальций, Са														
АББ 10									0,2	1,2	2,2	3,0	3,4	3,4
АББ 13									0,7	1,7	2,5	3,1	3,1	3,1
АБН 5								1,3	2,7	3,7	4,7	5,6	6,1	6,1
АБН 9											1,5	3,1	4,3	4,3
АБН 34									0,6	2,6	3,9	4,8	5,0	5,0
АБН 35							0,3	1,6	2,6	3,6	4,6	5,6	6,3	6,6
АБН 39									1,4	2,5	3,4	4,1	4,4	4,4
АБН 40								1,0	2,1	3,1	4,0	4,6	4,7	4,7
АБН 41								0,1	1,3	2,3	3,3	4,2	4,6	4,7
АБН 45								1,7	3,3	4,6	5,6	6,5	7,2	7,5
АНН 8														
АНН 12							0,2	1,2	2,2	3,2	4,2	5,1	5,6	5,7
АНН 13									0,8	1,8	2,8	3,8	4,7	5,3

АНН 14								0,3	1,3	2,3	3,3	4,3	5,0	5,3
АНН 15							0,8	1,8	2,8	3,8	4,7	5,3	5,4	5,4
ТС 5								3,0	4,0	5,5	7,0	7,5		
ТФ 3									3,4	4,5	6,2			
РН 10							2,6	2,8	3,4	4,0	4,6	5,0	5,0	5,0
Кобальт, Со														
АБП 6			1,8	2,7	3,2	3,3	3,3	3,3						
АНП 5		0,5	2,8	3,8	4,8	5,8	6,8	7,8	8,8	9,8	10,8	11,6	12,0	12,0
ТС 7							2,9	4,5	5,9	7,1	8,2	8,8	9,0	9,0
Лантан, La														
АБН 28					3,1	7,1	11,1	14,7	17,5	19,7	21,5	22,9	23,3	23,3
ТС 4					4,5	5,6								
ТС 5					4,4	5,4								
Магний, Mg														
АББ 7							1,1	2,7	3,9	4,9	5,8	6,4	6,4	6,4
АББ 10									1,5	2,5	3,5	4,3	4,7	4,7
АББ 13								1,3	2,7	3,7	4,5	5,1	5,1	5,1
АБН 5							1,6	3,3	4,7	5,7	6,7	7,6	8,1	8,1
АБН 8									0,8	0,8	3,6	5,6	7,6	9,4
АБН 9											0,7	2,3	3,5	3,5
АБН 35						0,6	2,3	3,6	4,6	5,6	6,6	7,6	8,5	8,9

Ид идн

[illegible]

Медь, Cu	Эриохромовый фиолетовый В	3,9	5,9	7,4	9,8	11,8	13,8	15,5	16,8	17,8	18,8	19,8	20,8	21,5	21,8
АБН 35	РАС	0,7	2,4	3,7	4,6	5,1	5,2	5,2	5,2	16,2	16,8	17,0	17,0	17,0	17,0
АБП 4	РАМА	3,5	5,5	7,5	9,5	11,5				5,2	5,2				
АБП 6	РАС	2,8	3,8	4,8	5,8	6,8	7,8	8,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
АБП 9	РАС	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,2	11,5	12,0	12,7	13,5	13,6	13,6	13,6	13,6
АБТ 1	МТАНА									16,7	17,7	18,7	19,7	20,6	21,2
АБТ 5	ТАС				8,7	10,7	12,7	14,4	15,6						
АНН 13	Эриохромовый синеватый R				7,8	8,8	9,8	10,8	11,8	12,8	13,8	14,8	15,6	16,0	16,0
АНП 5	о-РАС			6,8	7,8	8,8	9,8	10,8	11,8	12,8	13,8	14,8	15,6	16,0	16,0
АНП 6	п-РАС			2,2	4,8	6,8	8,8	10,8	12,8	14,2	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
АНТ 2	ТАС	2,5	3,9	5,4	7,3	9,3	11,3	13,3	15,3	16,7	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
АНХ 4	Нафталязоксин 6S		3,9	5,6	7,5	9,6	11,6	13,2	14,2	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4
АНХ 7	SNAZOX	2,0	4,0	5,8	7,9	9,8	11,8	13,2	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
ТС 7	Пирокатехиновый фиолетовый				1,6	3,6	5,7	8,2	10,8	13,0	14,6	15,7	16,3	16,5	16,5
ТС 9	Хромазурил S				1,0	2,6	3,9	4,9	5,9	6,9	7,9	8,8	9,3	9,4	9,4
ПБ 7	Дифенилкарбазон	2,8	3,8	5,2	7,9	10,9	13,9	16,9	18,9	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
ПН 2	Нитрозо-R-соль			4,4	5,4	6,4	7,7	8,9	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
РН 10	Мурексид						6,4	8,2	10,2	12,2	13,6	15,8	17,9		
Никель, Ni	Эриохромовый фиолетовый В				3,9	5,9	7,9	9,6	11,5	13,4	15,4	17,4	19,4	20,8	21,4
АБН 35	РАС	1,5	4,5	6,7	8,7	10,7	12,7	14,7	16,3	16,3	16,9	17,1	17,1	17,1	17,1
АБП 4	РАМА	1,4	2,7	3,6	4,1	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2					

Индикатор		Значения $pM_{\text{т.г.ан}}$ в точке перехода окраски при pH													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
АНП 5	о-РАП			3,5	4,5	6,0	7,9	9,9	11,9	13,9	15,9	17,9	19,5	20,3	20,3
АНП 6	п-РАП		1,8	5,2	7,8	9,8	11,8	13,8	15,8	17,2	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
ТС 7	Пирокатехиновый фиолетовый							3,3	4,9	6,3	7,5	8,6	9,2	9,4	9,4
ПН 2	Нитрозо-R-соль			2,8	3,8	4,8	5,9	6,9	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
РН 10	Мурекид						4,6	5,2	6,2	7,8	9,3	10,3	11,3		
Ртуть, Hg(II)															
АБП 6	РАМА	0,6	2,3	3,6	4,5	5,0	5,1	5,1	5,1						
ТС 4	Ксиленоловый оранжевый					7,4	9,0								
ТС 5	Метилтимоловый синий				11,4	12,7	14,0								
ПБ 5	Дитизон	9,9	11,9	13,9	15,7	16,9	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3
Свинец, Pb(II)															
АБН 35	Эриохромовый фиолетовый В				0,5	2,5	4,5	6,2	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,0
АБП 9	РАР		0,9	2,9	4,9	6,9	8,9								
АБТ 5	ТАР	2,8	4,1	5,1	6,1	7,1	7,9	8,2	8,3						
ТС 4	Ксиленоловый оранжевый			4,2	4,8	7,0	8,2								
ТС 5	Метилтимоловый синий				4,3	5,9	7,0								
ТС 7	Пирокатехиновый фиолетовый					4,7	6,7	8,4	9,8	11,4	12,5	13,1	13,3	13,3	13,3

ПН 2	Нитрозо-Р-соль					2,5	3,5	4,2	4,6	4,6	4,6	4,6			
Серебро, Ag															
АНТ 2	TAN	0,3	1,6	2,6	3,6	4,6	5,6	6,6	7,6	8,3	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
Скандий, Sc															
АБП 9	РАР			3,8	5,8	8,8	11,8								
ТС 9	Хромазурол S			2,2	4,2	5,8	7,1	8,1	9,1	10,1	11,1	12,0	12,5	12,6	12,6
Стронций, Sr															
АБН 9	Кислотный хромовый темно-синий												0,9	2,1	2,1
Торий, Th															
АБН 5	Кальмагит				3,2	7,2	11,2	15,2	18,6	21,4	23,4	25,4	27,2	28,2	28,2
АБН 31	Хромотроповый 2R	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,2	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7
ТС 4	Ксиленоловый оранжевый	3,6	4,9	6,3											
ТС 7	Пирокатехнический фиолетовый		2,3	3,8	6,1	9,1	12,1	15,1	17,7	19,9	21,5	22,6	23,2	23,4	23,4
ТС 9	Хромазурол S			1,9	3,9	5,5	6,8	7,8	8,8	9,8	10,8	11,7	12,2	12,3	12,3
ПБ	ВРНА	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	11,6	14,8	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
Цинк, Zn															
АБН 9	Кислотный хромовый темно-синий				1,5	3,5	5,5	7,2	8,5	9,5	10,5	12,0	13,9	15,3	15,9
АБН 35	Эриохромовый фиолетовый В														
АБН 35	Эриохромовый черный PV	5,1	7,1	9,1	10,8	12,2	13,2	13,9	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2
АБП 4	РАС		0,6	2,1	3,2	4,2	5,6	7,3	9,3	10,9	11,5	11,7	11,7	11,7	11,7

Индикатор	Значения $pM_{\text{гипс}}$ в точке перехода окраски при pH													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
АБП 9		0,6	2,6	4,6	6,6	8,6								
АБТ 1			0,9	1,9	2,9	3,9	4,9	5,6	5,9	5,9	5,9	5,9		
АБТ 5	1,7	3,0	4,0	5,0	6,0	6,8	7,1	7,2	8,0	9,0	10,0	11,0	11,9	12,5
АНН 13					2,0	4,0	5,7	6,9						
АНН 15				2,7	5,0	6,9	8,3	9,3	10,4	11,9	13,6	14,8	15,0	15,0
АНП 5			2,0	3,0	4,0	5,0	6,5	8,3	10,3	12,3	14,3	15,9	16,7	16,7
АНП 6			1,6	4,2	6,2	8,2	10,2	12,2	13,6	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4
АНТ 2			3,8	5,0	6,5	8,5	10,5	12,5	13,9	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
АНХ 4	1,5	2,8	2,4	3,7	4,8	5,8	6,6	7,1	7,2	7,2	7,2	7,2		
АНХ 7		0,9	2,6	3,9	4,9	5,9	6,6	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9		
ТС 4					4,8	6,5	8,0							
ТС 5					4,5	6,0								
ТС 7								3,6	5,3	6,9	8,5	10,2	10,4	10,4
ПБ 5				2	5,4	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8		
ПБ 26			2,4		0,6	2,7	4,7	6,5	7,9	9,0	4,3	4,3		
ПН 2				1,2	2,2	3,2	3,9	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3		
Цирконий, Zr														
ТС 7	2,7	4,4	7,1	10,1	13,1	16,1	19,1	21,7	23,9	25,5	26,6	27,2	27,4	27,4
ТС 9	0,6	3,4	5,9	7,9	9,5	10,8	11,8	12,8	13,8	14,8	15,7	16,2	16,3	16,3

Таблица VIБ.5

СПИСОК НАЗВАНИЙ И СИНОНИМОВ МЕТАЛЛОИНДИКАТОРОВ*

Азид натрия	РИ 1
Азид-бис-индандион	ПБ 15
Ализаринкомплексан	ПА 1
ОН-Ализаринкомплексан	ПА 2
Ализаринметилиминодиуксусная кислота	ПА 1
Ализириновый S	ПА 3
Ализириновый красный S	ПА 3
Ализариновый пунцовый	ПА 3
Ализариновый флотский синий AT	ПБ 3
Ализаринсульфокислота	ПА 3
Ализаринфлуориновый синий	ПА 1
Ализариновый хромовый черный R	АБН 33
Ализароловый зеленый S	АБН 26
Ализаролцианин RC	ТС 10
Алмазный ализариновый черный SN	АБН 7
Алмазный зеленый BW	АБН 1
Алмазный зеленый 3G (или SSA)	АБН 1
Алмазный красный ВНА	АБН 32
Алмазный прочный синий FB	АБН 19
Алмазный прочный темно-синий RRL	АБН
Алмазный сине-черный R	АНН
Алмазный хромовый синий 8RL	АБН 23
Алмазный черный PV	АБН 36
Альберон	ТС 9
Алюминон	ТФ 1
n-Анизидинроданид	ПБ 1
Антраоловый прочный черный SE	АБН 6
Антраоловый прочный черный SM	АБН 7
Арсенazo	АБН 2
2-(o-Арсенофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АБН 2
Ацетилацетон	РИ 2
Ацетоуксусной кислоты этиловый эфир	РИ 3

* Отдельным группам металлоиндикаторов соответствуют следующие страницы:

Группа	Стр.	Группа	Стр.	Группа	Стр.
АББ	322—329	АНН	372	ТС	400—412
АБИ	329—330	АНН	372—386	ТФ	412—420
АБН	330—360	АНП	387—391	ПА	421—427
АБП	361—367	АНТ	391—394	ПБ	427—451
АБТ	367—371	АНХ	394—399	ПН	452—455
АБХ	371	АПХ	399	РИ	456—469

Продолжение табл. VIБ.5

Бензо синий FBL	АНН 1
Бензоилфенилгидроксиламин	ПБ 29
Бериллон II	АНН 17
Бриллиантовый конго синий BFL	АНН 1
Бриллиантовый хромовый синий Р	ПБ 3
Бромпирогаллоловый красный	ТС 1
Вариаминовый синий В	ПБ 2
Виолуровая кислота	РИ 4
Галлеин	ТФ 2
Галлион	АБН 3
Галлохромовый бриллиантовый синий BLD	ТС 9
Галлохромовый коричневый 5RD	АББ 6
Галлоцианин	ПБ 3
Галлоцианин	ТФ 2
Гелио прочный рубиновый 4BLA	ПА 7
Гелио прочный рубиновый FF	ПА 8
Гематоксилин	ПБ 4
Гидрон I	АБН 19
Гидрон II	АБН 22
Глюксаль-бис-(2-оксанил)	ПБ 37
Глицинкрезоловый красный	ТС 2
Глициннафтоловый фиолетовый	АБН 4
Глицинтимоловый синий	ТС 3
Дальцин	РИ 5
4,4'-Диамино-3,3'-диметил-1,1'-динафтил	РИ 17
1,3-Диамино-2-пропанол-3'-альдегидсалициловая кислота	ПБ 30
Диахромовый красный G	АБП 1
Диброминдофенолхелатон	ПБ 9
Дибромфенолиндо-о-крезолкомплексан	ПБ 9
Дибромфенолиндофенолкомплексан	ПБ 31
3-Диметиламино-6-(2-тиазолилазо) фенол	АБТ 3
Диметилнафтидин	РИ 17
Динитрозохромотроповая кислота	ПН 5
1-(2,4-Диоксифенилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота	АБН 38
2-(2,4-Диоксифенилазо)-4-фенил-1-оксибензол	АББ 13
2,7-Диоксифлуоресцеин	ТФ 12
Дитизон	ПБ 5
Дифенилкарбазид	ПБ 6
Дифенилкарбазон	ПБ 7
Дифенилтиокарбазон	ПБ 5
Дихлорфенолиндо-о-крезолкомплексан	ПВ 32
Дихлорфенолиндофенолкомплексан	ПБ 33
Зеленый Биндшедлера	ПБ 8
Н-Индикатор	АНН 3
Индикаторная система Брауна и Хейса	РИ 17

Продолжение табл. VIБ.5

Индоферрон	ПБ 9
Иодид-ион	РИ 6
Калькодур синий SL	АНН 11
Калькон	АНН 13
Каль-красный	АНН 2
Кальконкарбоновая кислота	АНН 2
Калькохромовый синий RRL	АБН 24
Калькохромовый черный AC	АНН 14
Калькохромовый черный PV	АБН 36
Калькохромовый черный Т	АНН 15
Кальмагит	АБП 5
Кальцес	АНН 2
Кальцион ИРЕА	АНН 3
Кальцихром	АНН 3
Кампешевый краситель	ПБ 4
2-(4-Карбокси-3-оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АБН 37
Кармин	ПА 4
Кармин 40 NF	ПА 4
Карминовая кислота	ПА 4
Катехиндисульфокислота	ПБ 23
Катехиновый синий	ТФ 6
Катехиновый фиолетовый	ТС 7
Кверцетин	ПБ 10
Кислотный ализариновый красный В	АБН 32
Кислотный ализариновый красный G	АБП 1
Кислотный ализариновый фиолетовый N	АБН 35
Кислотный ализариновый черный SE	АБН 6
Кислотный ализариновый черный SN	АБН 7
Кислотный красный 2В экстра	АБН 29
Кислотный монохромовый синий 3	АБН 25
Кислотный хромовый красный В	АБН 32
Кислотный хромовый сине-черный	АБН 25 и АНН 13
Кислотный хромовый синий К	АБН 8
Кислотный хромовый синий 2R	АБН 14
Кислотный хромовый синий RRA	АБН 24
Кислотный хромовый синий Т	АБН 9
Кислотный хромовый темно-зеленый G	АБН 22
Кислотный хромовый темно-синий	АБН 9
Кислотный хромовый фиолетовый В	АБП 10
Кислотный хромовый флотский синий В	АБН 34
Кислотный хромовый черный NSN	АБН 7
Кислотный хромовый ярко-синий	ТФ 10
Койевая кислота	РИ 7
Конго красный	АБН 11

Продолжение табл. VIБ.5

Коринфский СА	АБН 34
Кошенилевый карминовый	ПА 4
Краситель Паттона и Ридера	АНН 2
Красный краситель Гейги	АБП 1
о-Крезолфталеинкомплексон	ТФ 3
о-Крезотиновая кислота	ПБ 11
п-Крезотиновая кислота	ПБ 12
Ксиленоловый оранжевый	ТС 4
Ксилидиловый синий II	АБН 12
Лак алый С	АБН 32
Лоретин	РИ 16
Люмогаллион	АББ 1
Магнезон	АБН 14
Магон	АБН 12
Мальтол	РИ 8
Масляно-синий GA	ПА 5
Мекановая кислота	РИ 9
Мелетин	ПБ 10
Металлофталеин	ТФ 3
Метахромовый бриллиантовый синий BL	АБН 25
Метахромовый бриллиантовый синий 8RL	АБН 23
Метахромовый красный 5G	АБП 2
4-(N-Метил-2-анабазиназо)резорцин	АБП 3
4-(4-(Метил-5-имидазолилазо)-1-диметиламинобензол	АБИ 1
1-(4-(Метил-5-имидазолилазо)-2-нафтол	АНИ 1
Метиленовый голубой	ПБ 13
Метилтимоловый синий	ТС 5
Метилфталексон	ТФ 3
Метомегахромовый красный 4G	АБП 2
Метомегахромовый серый GL	АБН 21
Метомегахромовый сине-зеленый BL	АБН 19
Метомегахромовый синий BBL	АБН 13
Метомегахромовый синий 2RL	АБН 14
Метомегахромовый флотский BLS	АБН 15
Метомегахромцианин BLL	АБН 25
Монозоль фуксин R	ПА 7
Монохромовый бриллиантовый синий 8RL	АБН 23
Монохромовый красный G	АБП 1
Морин	ПБ 14
Мурексид	РИ 10
Нафтарсон	АБН 28
Нафтилазоксин	АНХ 1
Нафтилазоксин 4S	АНХ 2
Нафтилазоксин 5S	АНХ 3
Нафтилазоксин 6S	АНХ 4

Продолжение табл. VIБ.5

Нафтилазоксин 4,8S	АНХ 5
Нафтилазоксин 5,7S	АНХ 6
α-Нафтилазоксинсульфоуксислота	АНХ 1
Нафтоловый фиолетовый	АБН 16
Нафтоловый черный 3В	АНН 4
Нафтоловый пурпуровый	ПН 1
Нафтопурпурин	ПН 1
Неоторин	АБН 2
Неоторон	АБН 2
Ниагарский бриллиантовый синий BFL	АНН 1
Нингидриновый краситель	ПБ 15
п-Нитробензолазопирокатехин	АББ 8
Нитрозо-R-соль	ПН 2
3-Нитрозосалициловая кислота	ПБ 16
о-Нитрозофенол	ПБ 17
Нитрозофенолфталеин	ТФ 4
Нитрозохромотроповая кислота	ПН 3
Нитрозохромотроповый 8В	АНН 6
2-Нитрозо-SNADNS	АНН 5
7-Нитрозо-SNADNS	АНН 6
Нитро-прочный синий 3GB	ПА 5
4-(4-Нитрофенилазо)-1,2-диоксибензол	АББ 8
2-(2-Окси-3,5-динитрофенилазо)-1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфоуксислота	АБН 42
7-(2-Окси-3,5-динитрофенилазо)-8-оксихинолин-5-сульфоуксислота	АБХ 1
2-(8-Окси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоуксислота	АНН 17
2-(2-Окси-5-метоксифенилазо)-4-метилтиазол	АБТ 1
1-Окси-2-нафтойная кислота	ПН 6
3-Окси-2-нафтойная кислота	ПН 7
2-(2-Окси-3-нитро-5-сульфофенилазо)-1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфоуксислота	АБН 44
1-(2-Окси-4-нитрофенилазо)-2-нафтол	АБН 43
2-Окси-5-(3-нитрофенилазо)фенил]иминодиуксусная кислота	АББ 12
3-Окси-1-(п-сульфофенил)-3-фенилтриазен	ПБ 38
1-(2-Окси-5-фенилфенилазо)-2-нафтол	АБН 45
Оксигидрохинонсульфофталеин	ТС 8
Оксигидрохинонфталеин	ТФ 12
Оксинафтоловый синий	АНН 7
Оксин	РИ 11
Оксиновый синий	ТФ 5
2-(2-Оксифенилазо)-1,5-диоксинафталин	АБН 46
1-(2-Оксифенилазо)-2-нафтол	АБН 41
4-(3-Оксифенилазо)нитробензол	АББ 11
2-(2-Оксифенилазо)-1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфоуксислота	АБН 39

Продолжение табл. VIБ.5

2-(2-Оксифенилазо)-1-окси-8-аминонафталин-5,7-дисульфокислота	АБН 40
1-(2-Оксифенилазо)-2-оксibenзол	АББ 7
4-(2-Оксифенилазо)резорцин	АББ 10
8-Оксихинолин	РИ 11
2,5-бис-(α -Оксигетиламино)терефталевая кислота	ПБ 28
бис-(2-Оксигетил)дитиооксамид	РИ 18
Омегахромовый Гарнета	АББ 1
Омегахромовый зеленый BLL	АБН 17
Омегахромовый зеленый F	АБН 22
Омегахромовый красный В	АНП 1
Омегахромовый красный G	АБП 1
Омегахромовый прочный синий В	АБН 34
Омегахромовый прочный синий 2G	АБН 18
Омегахромовый сине-зеленый BL	АБП 19
Омегахромовый сине-черный В	АНН 12
Омегахромовый синий 35	АБН 20
Омегахромовый синий 2R	АБН 24
Омегахромовый темно-фиолетовый D	АБН 35
Омегахромовый фиолетовый В	АБН 10
Омегахромовый черно-синий G	АБН 21
Омегахромовый черный Р	АНН 14
Омегахромовый черный PV	АБН 36
Омегахромовый черный Т	АНН 15
Омегахромцианин GR	ТС 10
ПААК	АБП 5
ПАК	АБП 4
Палатиновый прочный синий GGN (или GGNA-CF)	АНН 8
Палатиновый хромовый зеленый	АБН 22
Палатиновый хромовый фиолетовый	АБН 35
Палатиновый хромовый черный S	АБН 7
Пигментный ярко-красный 3В	АБН 32
Пикраминазо-Н-кислота	АБН 42
Пикраминазосульфоксин	АБХ 1
1-(2-Пиридилазо)-4-диметиламинобензол	АБП 6
2-(2-Пиридилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНП 2
1-(2-Пиридилазо)-2,3-диоксинафталин-6-сульфокислота	АНП 3
Пиридилазо-Н-кислота	АНП 4
Пиридилазоксин	АПХ 1
2-(2-Пиридилазо)-4-метилфенол	АБП 4
5-(2-Пиридилазо)-2-монометиламино-п-крезол	АБП 7
5-(2-Пиридилазо)-2-моноэтиламино-п-крезол	АБП 5
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	АНП 5
4-(2-Пиридилазо)-1-нафтол	АНП 6
2-(2-Пиридилазо)-1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфокислота	АНП 4
7-(2-Пиридилазо)-8-оксихинолин	АПХ 1

Продолжение табл. VIБ.5

4-(2-Пиридилазо)орсин	АБП 8
4-(2-Пиридилазо)резорцин	АБП 9
Пиридилазохромотроповая кислота	АНП 2
2-Пиридинальдоксим	РИ 12
Пирогаллолкарбоновая кислота	ПБ 18
Пирогаллоловый красный	ТС 6
Пирогаллолфталсин	ТФ 2
Пирокатехиновый синий	ТФ 6
Пирокатехиновый фиолетовый	ТС 7
Пирокатехинсульфоталсин	ТС 7
Пирокатехинфталсин	ТФ 8
Плазмекоринфский В	АБН 34
Полихромовый синий В	ТС 9
Понсо 3R	АНН 9
Понтахромовый азуровый синий В	ТФ 10
Понтахромовый красный В	АБН 32
Понтахромовый прочный красный Е	АНП 1
Понтахромовый сине-черный R	АНН 12
Понтахромовый синий ECR	ТС 10
Понтахромовый фиолетовый SW	АБН 35
Понтахромовый черный А	АНН 14
Понтахромовый черный PV	АБН 36
Понтахромовый черный ТА	АНН 15
Поттинг черный PV	АБН 36
Пробный прочный синий GGN	АНН 8
Прочный серый RA	АБН 33
Прочный сульфоновый черный F	АНН 10
Прочный фиолетовый BS	АБН 23
Прочный флотский 2R	АБН 24
Прямой светло-синий MFL	АНН 11
Роданид-ион	РИ 13
Родизоновая кислота	РИ 14
НН-Розовый	ТС 8
Саларцид	ПБ 19
Салициловая кислота	ПБ 20
Салициновый хромовый красный В	АБН 32
Свинцовый синий	ПП 4
Синий сандал	ПБ 4
Синхроматовый красный G	АБП 1
Сириусовый супра синий BRR	АНН 11
Солохроматовый прочный красный 3G	АБП 2
Солохроматовый прочный синий В	АБН 25
Солохромовый бриллиантовый синий В	ТС 9
Солохромовый зеленый V	АБН 26
Солохромовый красный В	АБН 32

Продолжение табл. VIБ.5

Солохромовый красный ER	АНП 1
Солохромовый прочный серый RA	АБН 33
Солохромовый прочный фиолетовый В	АБН 23
Солохромовый прочный флотский R2	АБН 24
Солохромовый темно-синий В	АНН 13
Солохромовый фиолетовый RS	АБН 35
Солохромовый черный AS	АНН 14
Солохромовый черный 6BN	АНН 12
Солохромовый черный PV	АБН 36
Солохромовый черный Т (или WДФА)	АНН 15
Софоцетин	ПБ 10
Стильбазо R	АББ 2
Судан синий GA	ПА 5
Сульфаниловокислый азокромотроповый	АБН 47
Сульфарсацен	АББ 3
Сульфарсен	АББ 3
Сульфогаллеин	ТС 6
2-(4-Сульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНН 18
2-(5-Сульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНН 19
2-(6-Сульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНН 20
2-(6-Сульфо-2-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНН 21
2,7-бис-(4-Сульфо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНН 16
2-(4-Сульфо-1-нафтилазо)-7-нитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНН 6
7-(4-Сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота	АНХ 7
2-(4-Сульфо-2-нитрозо-1-нафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНН 5
Сульфоназо	АБН 27
Сульфонафтилазорезорцин	АБН 38
Сульфосалициловая кислота	ПБ 21
4-(4-Сульфофенилазо)-1,2-диоксibenзол	АББ 9
2-(4-Сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АБН 47
N-(Сульфофенил) бензогидроксамовая кислота	ПБ 22
Суперхромовый красный В	АБН 32
Суперхромовый синий 2R	АБН 24
Суперхромовый черный PV	АБН 36
Тайрон	ПБ 23
Тетракислотный бриллиантовый черный В	АНН 4
Тетрохромовый красный AG	АБП 1
2-(2-Тиазолилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНТ 1
2-(2-Тиазолилазо)-п-крезол	АБТ 2
1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол	АНТ 2
1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол-6-сульфокислота	АНТ 3
1-(2-Тиазолилазо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота	АНТ 4
Тиазолилазо-R-кислота	АНТ 4

Продолжение табл. VIБ.5

4-(2-Тиазолилазо)орсин	АБТ 4
4-(2-Тиазолилазо)резорцин	АБТ 5
Тиазолилазопроизводное кислоты Шеффера	АНТ 3
Тиазолилазохромотроповая кислота	АНТ 1
Тимолфталенкомплексон	ТФ 7
Тимолфталексон	ТФ 7
Тиомочевина	РИ 15
Тионин	ПБ 24
Тиосалициловая кислота	ПБ 25
Торин	АБН 28
Торон	АБН 28
Торонол	АБН 28
Ультрабриллиантовый синий Р	ПБ 3
Ультрафиолетовый	ТФ 1
Уранон	АБН 2
Феназо черный SA	АНН 10
Фенилбензогидроксамовая кислота	ПБ 29
2-Феноксихинизарин-3,4'-дисульфокислота	ПА 8
Феррон	РИ 16
Фиолетовый Лаута	ПБ 24
Фталенкомплексон	ТФ 3
Фталениновый пурпуровый	ТФ 3
Фталениновый фиолетовый	ТФ 8
Хинизарин S	ПА 7
Хинизаринкомплексан	ПА 6
Хлорантиновый прочный синий FFL	АНН 11
Хромазурол S	ТС 9
Хромовый бордовый В	АББ 4
Хромовый зеленый G	АББ 5
Хромовый зеленый S	АБН 26
Хромовый коричневый RR	АББ 6
Хромовый красно-коричневый 5RD	АББ 6
Хромовый красный В	АНП 1
Хромовый прочный зеленый В	АБН 26
Хромовый прочный зеленый G	АБН 22
Хромовый прочный красный	АБН 32
Хромовый прочный красный В	АНП 1
Хромовый прочный красный G	АБП 1
Хромовый прочный красный 2G	АБП 2
Хромовый прочный серый GL	АБН 21
Хромовый прочный синий ALB	АБН 24
Хромовый прочный синий 2B	АБН 34
Хромовый прочный синий FB	АБН 19
Хромовый прочный синий RLL	АБН 14
Хромовый прочный фиолетовый В	АБН 35

Продолжение табл. VIБ.5

Хромовый прочный флотский синий R	АБН 8
Хромовый прочный цианин G	АНН 12
Хромовый прочный черный A	АНН 14
Хромовый прочный черный PV	АБН 36
Хромовый прочный ярко-синий B	ТФ 10
Хромовый сине-черный B	АНН 12
Хромовый сине-черный RC	АНН 13
Хромовый синий 2R	АБН 24
Хромовый фиолетовый	ТФ 1
Хромовый черный PV	АБН 36
Хромовый черный ТК	АНН 15
Хромогеновый черный EAG	АНН 14
Хромогеновый черный ET	АНН 15
Хромоксановый зеленый GG	АББ 5
Хромоксановый фиолетовый 5B	ТФ 9
Хромоксановый ярко-синий BLD	ТС 9
Хромоксанцианин RA	ТС 10
Хромотроповая кислота, диоксим	ПН 5
Хромотроповый 2B	АБН 29
Хромотроповый 8B	АНН 18
Хромотроповый 2C	АБН 30
Хромотроповый 2R	АБН 31
Хромотроповый красный 4B	АБН 29
Хромотроповый красный 2R	АБН 31
Цинкон	ПБ 26
Циннамогидроксамовая кислота	ПБ 27
Черный N для шерсти	АБН 33
Элиаминовый синий FFL	АНН 11
Эмпейер кислотный красный 2B	АБН 29
Эмпейер кислотный красный 8B	АНН 18
Эриохромазуrol B	ТФ 10
Эриохромазуrol S	ТС 9
Эриохромгеранол R	ТФ 11
Эриохромаловый синий 2RL	АБН 14
Эриохромовый зеленый H	АБН 22
Эриохромовый зеленый S	АБН 26
Эриохромовый красный B	АНП 1
Эриохромовый красный G	АБП 1
Эриохромовый красный 4G	АБП 2
Эриохромовый красный PE	АБН 32
Эриохромовый прочный серый RAS	АБН 33
Эриохромовый серый SGL	АБН 21
Эриохромовый сине-черный B	АНН 12
Эриохромовый сине-черный R	АНН 13
Эриохромовый синий SE	АБН 34

Продолжение табл. VIБ.5

Эриохромовый фиолетовый	АБН 24
Эриохромовый фиолетовый B	АБН 35
Эриохромовый фиолетовый SB	АБН 24
Эриохромовый флотский синий BRL	АБН 25
Эриохромовый черный A	АНН 14
Эриохромовый черный PV	АБН 36
Эриохромовый черный T	АНН 15
Эриохромцианин R	ТС 10
2,2'-(Этандилидендинитрило)дифенол	ПБ 37
Этилен-бис-(о-оксибензилглицин)	ПБ 36
Этилендиамин-3-альдегидсалициловая кислота	ПБ 34
Этилендиамин-о-оксиацетофенон	ПБ 35
Яванский прочный черный F	АНН 10
Ярко-красный 3B	АБН 32
Ярко-красный C	АБН 32
APANS	АБН 28
BHET	ПБ 28
BPHA	ПБ 29
CHPADNS	АБН 37
DAPASA	ПБ 30
DBPIC	ПБ 9
DBPIP	ПБ 31
DCPIC	ПБ 32
DCPIP	ПБ 33
DHAB	АББ 7
DHNAB	АББ 8
DHPAN	АБН 38
DHSAB	АББ 9
Di-SNADNS	АНН 16
DMN	РИ 17
DSNADNS	АНН 17
EDASA	ПБ 34
EDHAP	ПБ 35
ENPG	ПБ 36
GBHA	ПБ 37
HBANS-3,6	АБН 39
HBANS-5,7	АБН 40
HBN	АБН 41
HBR	АББ 10
HDNBANS	АБН 42
HDNPAZOXs	АБХ 1
HEDO	РИ 18
HHP	ТФ 12
HHSNN	АНН 2

Продолжение табл. VIБ.5

1-HNA-2	ПН 6
3-HNA-2	ПН 7
HNAB	АББ 11
HNPIDA	АББ 12
HNPN	АБН 43
HNSBANS	АБН 44
HPBN	АБН 45
HPBR	АББ 13
HPHN	АБН 46
HSPPT	ПБ 38
MAAR	АБП 3
MIDAB	АБИ 1
MIN	АНИ 1
MNCA	ПН 3
MTANA	АБТ 1
MX	РИ 10
NRS	ПН 2
PAC	АБП 4
PACA	АНП 2
PADNS	АНП 3
PAEAC	АБП 5
PAHA	АНП 4
PAHQ	АПХ 1
PAMA	АБП 6
PAMAC	АБП 7
o-PAN	АНП 5
n-PAN	АНП 6
PAO	АБП 8
PAR	АБП 9
PQDSA	ПА 8
SNADNS-4	АНН 18
SNADNS-5	АНН 19
α -SNADNS-6	АНН 20
β -SNADNS-6	АНН 21
SNAZOXS	АНХ 7
SNT	АНТ 4
SPADNS	АБН 47
TAC	АБТ 2
TACA	АНТ 1
TAM	АБТ 3
TAN	АНТ 2
TAN-6S	АНТ 3
TAN-3,6S	АНТ 4
OH-TAN-3,6S	АНТ 1
TAO	АБТ 4
TAR	АБТ 5

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие редактора к английскому изданию	7
Глава I. История индикаторов. Е. Ранке-Мадсен	9
Ранние обзоры по истории индикаторов	10
Ранний период истории кислотно-основных индикаторов	11
Роберт Бойль и индикаторы	14
Лакмус	17
Применение индикаторов для качественного анализа минеральных вод	18
Использование индикаторов в титриметрическом анализе	19
Разновидности индикаторов	20
Развитие теории индикаторов в XIX в.	21
Список литературы	23
Глава II. Теория и принципы визуальных индикаторов. Е. Бишоп	25
Введение	25
Выполнение титриметрического анализа	27
Классификации	29
Титриметрические равновесия	37
Равновесия индикаторов	30
Отношение между равновесием индикатора и равновесием реакции титрования	47
Выбор подходящего индикатора	71
Ошибки титрования	74
Исследование индикаторов	81
Список литературы	91
Глава III. Кислотно-основные индикаторы. Е. Баньяи	92
Органические красители в качестве цветных индикаторов	92
Теория Оствальда	92
Хромофорная теория	95
Объединение теории Оствальда с хромофорной теорией	97
Теория резонанса	98
Интервал перехода индикаторов	100
Влияние экспериментальных условий на изменение окраски индикаторов	101
Чувствительность индикаторов	106
Азоиндикаторы	106
Нитроиндикаторы	126
Фталеины	133
Сульфифталеины	137
Анилинсульфифталеины	168
Бензеины	173
Трифенилметановые красители	173
Различные соединения	182
Экстракты растений	190
Смешанные индикаторы	191
Исследование индикаторов	194
Определение конечной точки реакций нейтрализации при помощи цветных индикаторов	198
Титрование сильных кислот сильными основаниями и наоборот	200
Титрование слабых кислот сильными основаниями	203
Нейтрализация многоосновных кислот и смесей кислот	205
Титрование слабых оснований сильными кислотами	207
Нейтрализация многокислотных оснований и смесей оснований	209
Титрование с замещением	209
Титрование в среде двух несмешивающихся растворителей	210
Колориметрическое определение pH	210
Принципы измерений	210
Выбор подходящего индикатора	211
Определение pH с помощью буферных растворов	212

Определение pH без использования буферных растворов	219
Ошибки колориметрического метода определения pH	224
Быстрый метод измерения pH при помощи универсальных индикатор- ных растворов и индикаторных бумаг	227
Область применения колориметрических измерений pH	229
Неорганические кислотно-основные индикаторы	233
Применение коллоидов в качестве кислотно-основных индикаторов	235
Применение адсорбатов красителей в качестве кислотно-основных индикаторов	235
Применение смол в качестве кислотно-основных индикаторов	237
Другие виды кислотно-основных индикаторов	238
Список литературы	239
Глава IV. Индикаторы для кислотно-основного титрования в неводных средах. Д. С. Фритц.	247
Введение	247
Индикаторы для кислотно-основного титрования в низших спиртах и смесях органических растворителей с водой	248
Индикаторы для титрования оснований в неводных растворителях	250
Индикаторы для титрования кислот в неводных растворителях	261
Список литературы	269
Глава V. Титрование лигандами, не образующими хелатов (меркуриметрия и цианометрия). Р. Д. Меджи.	271
Меркуриметрия	271
Применение нитропруссидов в качестве индикатора	272
Применение дифенилкарбазона и дифенилкарбазида в качестве инди- катора	273
Смеси индикаторов. Индикаторы других видов	276
Применение меркуриметрии	281
Цианометрическое титрование	284
Цианометрическое определение никеля	284
Определение солей ртути (II)	285
Список литературы	287
Глава VI. Металлохромные индикаторы	289
А. Теория металлоиндикаторов. А. Рингбош.	289
Введение	289
1. Теория изменения окраски индикаторов	290
2. Побочные реакции индикаторов	291
3. Побочные реакции иона металла	294
4. Побочные реакции комплексов металла с индикатором	298
5. Индикаторы косвенного действия	302
6. Индикаторная ошибка	303
7. Ступенчатое титрование в присутствии металлоиндикаторов	307
8. Вопросы, касающиеся применения металлоиндикаторов	312
Список литературы	315
Б. Металлоиндикаторы и их применение. Э. Вейсман.	316
Введение	316
Структура металлоиндикаторов	318
Классификация металлоиндикаторов	320
Список литературы	320
Металлоиндикаторы	322
А. Азокрасители (Таблица VIБ.1)	322
Г. Трифенилметановые красители (Таблица VIБ.2)	400
П. Прочие красители (Таблица VIБ.3)	411
Логарифмы коэффициентов побочной реакции $\alpha_{\text{Ina(II)}}$ (Таблица VIБ.4а)	470
Значения $pM_{\text{тита}}$ в точке перехода окраски (Таблица VIБ.4б)	474
Список названий и синонимов металлоиндикаторов (Таблица VIБ.5)	483