

trodeposition parameters and of the addition of PEG. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 120, pp. 172-180.

4. Yang L., Pang X., Fox-Rabinovich G., Veldhuis S., Zhitomirsky I. Electrodeposition of cerium oxide films and composite. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 206, pp. 1-7.

5. Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Danilov F.I. Electrodeposition of iron/titania composite coatings from methanesulfonate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, pp. 283-288.

6. Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S., Danilov F.I. Elektrovidnovlennyya vodnyu i kysnyu na gal'vanichnykh pokrytyyakh Fe ta Fe/TiO₂, oderzhanykh iz metansulfonatnykh rozchyniv [Hydrogen and oxygen evolution reactions on Fe and Fe/TiO₂ electrodeposits obtained from methanesulfonate solutions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 5, pp. 47-51. (in Ukrainian).

7. Danilov F.I., Tsurkan A.V., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S. Electrocatalytic activity of composite Fe/TiO₂ electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 7363-7372.

8. Creus J., Brezault F., Rebere C., Gadouleau M. Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, pp. 4636-4645.

9. Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. *Green Chemistry*, 1999, vol. 1, pp. 127-140.

10. Walsh F.C., Ponce de Leyn C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 259, pp. 676-697.

11. Lide D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (84th Edition). CRC Press, 2003-2004.

12. Nickolova D., Stoyanova E., Stoychev D., Avramova I., Stefanov P. Protective effect in sulfuric acid media of alumina and ceria oxide layers electrodeposited on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 1876-1888.

13. Giriienn O., Gudaviiyыл L., Selskis A., Jasulaitien V., Pakirzanovas S., Ramanauskas R. The self-healing ability of cerium oxide films on carbon steel. *Chemija*, 2015, vol. 26, no. 3, pp. 175-183.

14. Sonawane R.S., Kale B.B., Dongare M.K. Preparation of photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, vol. 85, pp. 52-57.

УДК 543.4:535.6

А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ТИМОЛОВОГО СИНЕГО И БРОМТИМОЛОВОГО СИНЕГО В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

В данной работе методами цветометрии и спектрофотометрии изучены кислотно-основные свойства трифенилметановых красителей тимолового синего и бромтимолового синего в водных растворах. Показаны преимущества цветометрии перед классическими инструментальными методами изучения протолитических равновесий в растворах красителей. Метод цветометрии, в отличие от спектрофотометрии, позволяет определить константу депротонирования карбонильных групп тимолового синего и бромтимолового синего. Установлена принципиальная возможность применения наряду с функцией удельного цветового различия функции полного цветового различия для определения констант ионизации функциональных групп красителей. С использованием данных цветометрических функций можно определить константы ионизации всех функциональных групп тимолового синего и бромтимолового синего. Наложение таутомерных равновесий при pH 2-7 на процесс ионизации трифенилметановых красителей не мешает определению рК их функциональных групп методом цветометрии. Предложена вероятная схема кислотно-основных равновесий тимолового синего и бромтимолового синего в водных растворах и построены диаграммы распределения их ионно-молекулярных форм в зависимости от кислотности среды. Рассчитаны основные спектрофотометрические характеристики равновесных форм красителей и установлено, что наиболее интенсивно окрашенными являются их двухзарядные анионные формы.

Ключевые слова: цветометрия; спектрофотометрия; константы ионизации; тимоловый синий; бромтимоловый синий.

Метод цветометрии заключается в расчете цветовых координат объектов на основе их спектральных характеристик. Этот метод исследования хорошо зарекомендовал себя при изучении кислотно-основных равновесий окрашенных соединений, однако до сих пор он не получил широкого распространения [1–3]. Вместе с тем в настоящее время неоднократно показано, что цветометрия позволяет проследить «тонкие» различия кислотно-основных характеристик близких по свойствам функциональных групп окрашенных органических соединений [4–9]. При этом метод позволяет избежать погрешностей, связанных с неправильным выбором участков спектра поглощения органического реагента при наложении на процессы ионизации таутомерных равновесий, а потому имеет преимущество перед классической спектрофотометрией.

Как правило, при цветометрическом изучении протолитических равновесий используют такие функции, как насыщенность цвета S , удельное цветовое различие SCD (Specific Color Discrimination), полное цветовое различие ΔE_{76} и показатель желтизны Y_1 [3,4]. Примеры использования этих цветовых функций можно найти в работах [5,6], в которых изучены кислотно-основные свойства ряда красителей природного происхождения: пеларгонидина, цианидина и кверцетина. Дальнейшее изучение возможностей и ограничений цветометрии в исследованиях протолитических равновесий в растворах окрашенных соединений остается актуальной задачей [10].

В настоящей работе в качестве объектов исследования нами выбраны синтетические структуроподобные сульфоталеиновые красители тимоловый синий (ТС) и бромтимоловый синий (БТС). В настоящее время эти красители используются в практике химического анализа в качестве рН-индикаторов [11] и как компоненты различных сенсоров в микробиологических исследованиях [12]. Их выбор в качестве объектов исследования обусловлен тем, что они ранее не изучались цветометрически, а схемы их протолитических превращений до сих пор остаются дискуссионными [13,14]. Интерес представляло исследовать возможность цветометрии зафиксировать изменение кислотно-основных свойств функциональных групп ТС при введении в его структуру атомов брома (БТС).

Экспериментальная часть

Кислотно-основные равновесия в водных растворах ТС и БТС изучали цветометрическим и спектрофотометрическими методами. Исходные растворы ТС и БТС с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили путем растворения точных навесок красителей в бидистиллированной воде. Растворы с меньшими концентрациями готовили пу-

тем разбавления исходных. Для определения констант ионизации (рК) красителей в ряд мерных колб емкостью 50 мл вносили по 10 мл их растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в каждой создавали соответствующее значение кислотности среды в диапазоне рН 0,5–12,0. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений рК дискретность изменения рН уменьшали до 0,1 единицы. Ионную силу растворов поддерживали постоянной на уровне 0,1 М введением рассчитанного количества КСl. Использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали растворами сульфатной кислоты и гидроксида натрия.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.-Петербург, РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн 380–80 нм. Использовали следующие цветометрические функции: X, Y, Z – координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B координаты цвета в равноконтрастной системе CIELAB, где координата L описывает светлоту исследуемого раствора, а координаты A и B – положение цвета в цветовом пространстве в диапазоне от зеленого до пурпурного и от синего до желтого соответственно; ΔE_{76} – полное цветовое различие в системе CIELAB, которое является геометрической разностью координат двух цветов; насыщенность цвета (S); удельное цветовое различие (SCD). Необходимые цветометрические функции исследуемых растворов получали исходя из координат цвета X, Y, Z , рассчитанных на основе зарегистрированных спектров светопоглощения с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Величины SCD, S и ΔE_{76} определяли по формулам

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH}, \quad (1)$$

где $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$; S_1, S_2 – насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 соответственно.

Насыщенность цвета рассчитывали по формуле

$$S = \sqrt{(A)^2 + (B)^2}, \quad (2)$$

где L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB.

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (3)$$

где $\Delta L = L_1 - L_2$, $\Delta A = A_1 - A_2$, $\Delta B = B_1 - B_2$.

Для определения рК спектрофотометрическим методом полученные электронные спектры

поглощения обрабатывали с помощью программы SpectroCalc-H₃A, алгоритм расчета рК в которой основывается на методах итерации и множественного линейного регрессионного анализа по методу наименьших квадратов [15].

Результаты и их обсуждение

Как известно, изменение кислотности растворов сульфопфталеиновых красителей вызывает качественное изменение их спектров поглощения, выражаемое в смещении полос поглощения. Для иллюстрации этих эффектов на рис. 1 представлены спектры светопоглощения растворов ТС и БТС при различных значениях рН.

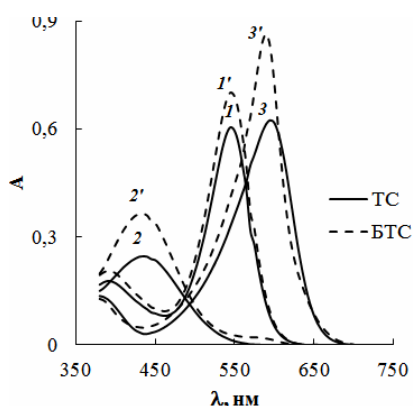


Рис. 1. Влияние кислотности среды на спектры поглощения растворов ТС и БТС. (1 – рН=1; 1' – 3 М раствор H₂SO₄; 2 – рН=7; 2' – рН=5; 3, 3' – рН=11)

Как видно из рис. 1, спектры светопоглощения ТС и БТС подобны. В кислой среде исследуемые красители, вероятно, находятся в протонированной по карбонильному кислороду форме (кривые 1 и 1', рис. 1). Необходимо отметить, что максимальный выход протонированной формы для ТС наблюдается при рН меньше 1, а для БТС при кислотности среды порядка 3 М H₂SO₄. По-видимому, это связано с понижением основности карбонильного кислорода за счет введения в молекулу красителя атомов брома. Подтверждением этому может быть заметный гипсохромный сдвиг полосы поглощения до 420–430 нм (кривые 2 и 2', рис. 1) при переходе к слабокислой (БТС) и нейтральной (ТС) среде, поскольку протонирование-депротонированиесульфо-группы, обладающей изолированной π-электронной системой не сопровождается перераспределением электронной плотности в молекуле красителя и соответственно не проявляется в электронных спектрах поглощения. В щелочной среде рН>8 протекает диссоциация ОН-групп ТС и БТС, которая сопровождается батахромным сдвигом полосы поглощения до 590–595 нм и гиперхромным

эффектом (кривые 3 и 3', рис. 1).

На основании полученных спектрофотометрических данных рассчитаны цветометрические функции (координаты цвета, насыщенность и др.). В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости насыщенности цвета исследуемых красителей от рН среды.

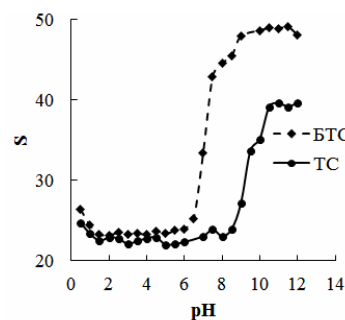


Рис. 2. Влияние кислотности среды на насыщенность цвета растворов ТС и БТС

Как видно, представленные зависимости имеют S-образную форму и подобны кривым титрования. При их дифференцировании получены значения цветометрической функции SCD и построены графики в координатах SCD(рН) (рис. 3,а). Для построения зависимости изменения полного цветового различия растворов ТС и БТС в координатах ΔE₇₆(рН) (рис. 3,б) функцию ΔDE₇₆ рассчитывали по формуле (3).

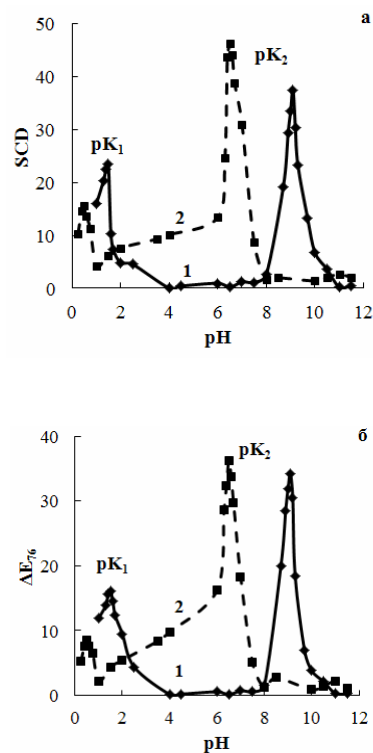


Рис. 3. Зависимости величин цветометрических функций SCD (а) и ΔE₇₆ (б) водных растворов тимолового синего (1) и бромтимолового синего (2) от рН среды

Формы наблюдаемых пиков и положение максимумов относительно оси рН для обеих функций хорошо совпадают (рис. 3), что позволяет заключить о пригодности рассматриваемых цветометрических функций для определения величин рК красителей. Как известно [3], максимумы на кривых SCD(рН) соответствуют числу функциональных групп красителя, способных к ионизации, а их абсциссы численно равны значениям рК этих функциональных групп. Следует отметить, что наблюдаемое совпадение экстремумов кривых SCD(рН) и $\Delta E_{76}(\text{рН})$ можно объяснить взаимосвязью этих цветометрических функций формулой:

$$\text{SCD} = \sqrt{\frac{(\Delta E_{76})^2 + Q}{(\Delta \text{рН})^2}}, \quad (5)$$

где параметр Q определяется выражением:

$$Q = -(\Delta L)^2 + 2(A_1 A_2 + B_1 B_2) - 2\sqrt{(A_1^2 + B_1^2)(A_2^2 + B_2^2)}.$$

Очевидно, что цветометрические функции SCD и ΔE_{76} линейно связаны друг с другом и отличаются только численно, а их экстремумы достигаются при одних и тех же значениях рН. Результаты определения значений рК тимолового синего и бромтимолового синего, найденные методами цветометрии и спектрофотометрии, а также известные литературные данные представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, величины рК, полученные методами цветометрии и спектрофотометрии, близки между собой. Сравнение этих данных по критерию Стьюдента подтверждает отсутствие значимого различия между величинами рК, полученными цветометрическим и спектрофотометрическим методами, что указывает на их правильность. Следует отметить, что методом спектрофотометрии не удалось определить значения рК₁ как для ТС, так и для БТС. По-видимому, это можно объяснить существованием в относительно кислых растворах исследуемых красителей дополнительных таутомерных равновесий, которые протекают параллельно

с процессом их диссоциации.

Наблюдаемые различия величин рК для ТС и БТС можно объяснить тем, что введение электроотрицательных атомов брома в орто-положение к гидроксильным группам в структуре последнего приводит к смещению электронной плотности и увеличению подвижности их протонов, и как следствие, к усилению кислотных свойств БТС в сравнении с ТС. По нашему мнению, первую константу диссоциации ТС и БТС следует объяснить депротонированием карбонильной группы в положении 4''. Альтернативный процесс ионизации сульфо-группы представляется маловероятным в связи с тем, что введение атомов брома в молекулу красителя, не могло привести к столь заметному усилению кислотности сульфо-группы БТС (табл. 1). Анализ зависимостей SCD(рН) и $\Delta E_{76}(\text{рН})$ для ТС и БТС (рис. 3) указывает на существование в их растворах трех кислотно-основных форм, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды. Для объяснения наблюдаемой некоторой асимметричности пиков этих зависимостей следует предположить, что в растворах кроме процессов ионизации реализуются дополнительные процессы таутомерных превращений ионно-молекулярных форм исследуемых красителей. Возможность существования в растворах сульфоталеиновых красителей наряду с процессами ионизации таутомерных равновесий отмечалась ранее [14]. Поэтому схему протолитических равновесий в водном растворе ТС и БТС в диапазоне рН 0,5÷12,0 можно представить в следующем виде (схема).

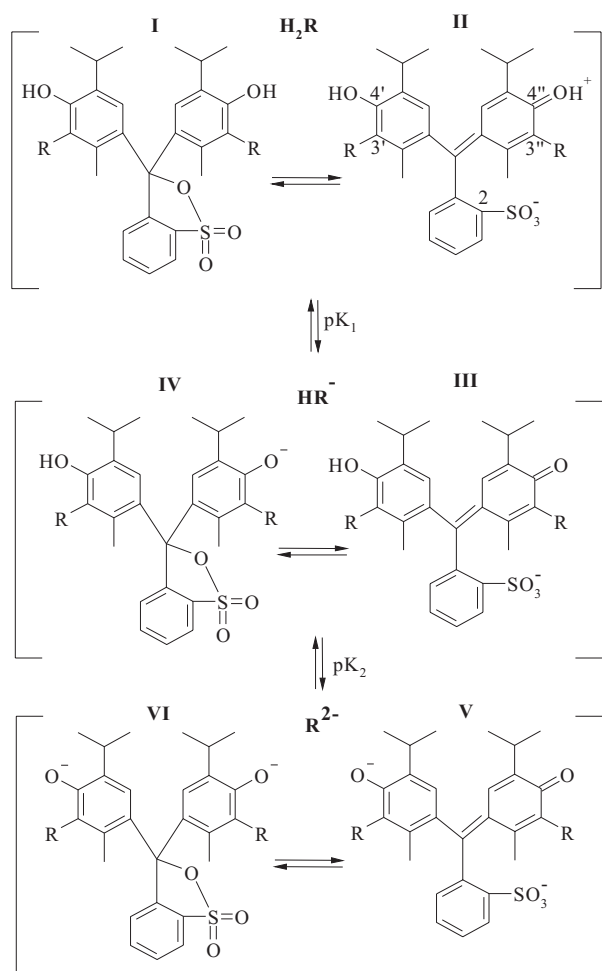
В кислой среде ТС и БТС могут существовать в молекулярной лактонной форме I и в виде таутомера II, который депротонируется (рК₁) с образованием преимущественно анионной формы III. Возможность протонирования карбонильного кислорода в молекулах сульфоталеиновых красителей ранее была отмечена еще в работах Кольтгофа [13]. Следует ожидать, что в случае ТС и БТС, как типичных представителей трифенилметановых красителей, стабильность кето-формы III выше, чем соответствующей енольной формы IV. При дальнейшем повышении рН происходит диссоциация (рК₂) гидроксильной группы в положении 42 и образова-

Таблица 1

Константы ионизации ТС и БТС в водных растворах (n=3; P=0,95)

Метод определения рК		Тимоловый синий		Бромтимоловый синий	
		рК ₁ (4''=ОН ⁺)	рК ₂ (4'-ОН)	рК ₁ (4''=ОН ⁺)	рК ₂ (4'-ОН)
Цветометрический	SCD	1,5±0,2	9,0±0,2	0,5±0,1	6,5±0,2
	ΔE_{76}	1,8±0,1	9,1±0,2	0,5±0,2	6,5±0,1
Спектрофотометрический		–	8,9±0,1	–	6,6±0,1
Справочные данные [11,12]		1,65	8,9÷9,2	–	6,9÷7,3

Цветометрическое исследование кислотно-основных равновесий тимолового синего и бромтимолового синего в водных растворах



R=H – тимоловый синий, R=Br – бромтимоловый синий
Схема

ние двухзарядной анионной формы V, для которой можно также предположить таутомер VI. Существующие в водном растворе ионно-молекулярные формы (I–VI) красителей, находятся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды и могут быть представлены в виде соответствующих диаграмм распределения (рис. 4).

Как видно из рис. 4, в интервале pH 2÷7 в водных растворах ТС и БТС сосуществуют как кислотно-основные, так и их таутомерные формы (схема), что затрудняет определение pK соответствующих функциональных групп классическим спектрофотометрическим методом. Полученные данные по распределению ионно-молекулярных форм красителей ТС и БТС позволили рассчитать их спектральные характеристики. Расчеты проводили с помощью программы SpectroCalc-H₅A [15]. Найденные значения молярных коэффициентов светопоглощения молекулярных и ионных форм ТС и БТС представлены в табл. 2.

Согласно полученным данным, молярные коэффициенты светопоглощения равновесных кислотно-основных форм БТС больше, чем для

ТС. Наиболее интенсивно окрашенными являются двухзарядные анионные формы R²⁻ ТС и БТС. Теоретическое обоснование влияния атомов брома возможно с привлечением квантово-химического моделирования как процессов светопоглощения, так и процессов диссоциации и таутомерных превращений данных красителей.

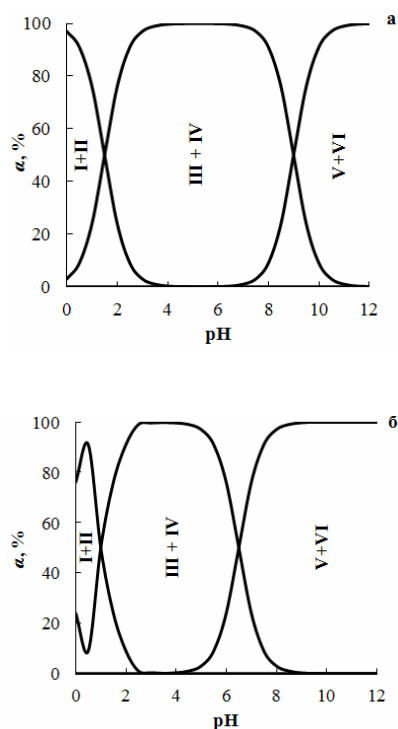


Рис. 4. Диаграммы распределения ионно-молекулярных форм в водных растворах тимолового синего (а) и бромтимолового синего (б)

Таблица 2
Спектрофотометрические характеристики ТС и БТС в водных растворах

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм			$\epsilon \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹		
	H ₂ R	HR ⁻	R ²⁻	H ₂ R	HR ⁻	R ²⁻
Тимоловый синий	545	420	595	3,4	1,6	4,8
Бромтимоловый синий	540	430	590	3,5	1,9	6,3

Выводы

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований нами с использованием метода цветометрии изучены кислотно-основные свойства тимолового синего и бромтимолового синего в водных растворах и определены соответствующие константы ионизации. Предложены вероятные схемы протолитических и возможных таутомерных равновесий в растворах данных красителей, построены диаграммы распределения их ионно-молекулярных форм, а также определены соответствующие спектрофотометрические характеристики. Пока-

заны преимущества метода цветотметрии перед спектрофотометрическим методом при изучении протолитических равновесий в растворах красителей. Установлена принципиальная возможность использования наряду с функцией удельного цветового различия функции полного цветового различия для определения констант ионизации функциональных групп красителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // Russ. Chem. Rev. – 2001. – Vol.70. – № 5. – P.357-373.
2. Анализ тенденций развития метода химической цветотметрии (Обзор) / А.Н. Чеботарев, Д.В. Снигур, Е.В. Бевзюк, И.С. Ефимова // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Т.9. – № 1. – С.4-11.
3. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. – Санкт-Петербург: Питер, 2009. – 224 с.
4. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, И.С. Ефимова, Е.В. Бевзюк // Укр. хим. журн. – 2013. – Т.79. – № 1. – С.18-21.
5. Метод кольорометрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження / О.М. Чеботарьов, І.С. Єфімова, Н.А. Борисюк, Д.В. Снігур // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т.6. – № 4. – С.207-213.
6. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – Vol.70. – № 1. – P.55-59.
7. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange. // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2010. – Vol.51. – № 6. – P.370-373.
8. Ivanov V.M., Adamova E.M. Figurovskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S) // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol.65. – № 5. – P.473-481.
9. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol.219. – P.1165-1171.
10. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry // Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – Vol.70. – № 10. – P.1165-1178.
11. Bishop E. Indicators. – Pergamon Press, Oxford, New York, 1972. – 746 p.
12. Sabnis R.W. Handbook of acid-base indicators. – Boca Raton.: CRC Press, 2008. – 416 p.
13. Kolthoff I.M. The color changes of sulfonphthaleins,

benzeins, and phthaleins // J. Phys. Chem. – 1931. – Vol.35. – P.1433-1447.

14. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Харьков: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.

15. Совин О.Р., Пацай І.О. Програма "SpectroCalc-H₂A для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т.7. – № 2. – С.74-80.

Поступила в редакцию 25.08.2016

CHROMATICITY STUDY OF THYMOL BLUE AND BROMOTHYMOL BLUE ACID-BASE EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS

A.N. Chebotarev, D.V. Snigur

Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

In this paper, the acid-base properties of some triphenylmethane dyes (thymol blue and bromothymol blue) have been studied in aqueous solutions by chemical chromaticity and spectrophotometry methods. The advantages of chemical chromaticity method over classical instrumental methods have been shown in study on the protolytic equilibria in dye solutions. The chemical chromaticity method, as opposed to spectrophotometry, allows determining the constant of deprotonation of carbonyl groups of thymol blue and bromothymol blue. It is possible to use the CIE color differences function in addition to the specific color difference for determining the ionization constants of the dyes functional groups. The chromaticity data allow obtaining the ionization constant of all functional groups of thymol blue and bromothymol blue dyes. The overlap of tautomeric equilibria at pH 2÷7 with triphenylmethane dyes ionization process does not prevent the determination of pK of their functional groups by colorimetry. A probable acid-base equilibria scheme for thymol blue and bromothymol blue dyes in aqueous solutions has been proposed and the distribution diagrams of different ion-molecular forms have been plotted. The main spectrophotometric characteristics of the dyes forms have been calculated. It was found that the doubly charged anionic forms are the most intensely colored.

Keywords: chemical chromaticity method; spectrophotometry; ionization constants; thymol blue; bromothymol blue.

REFERENCES

1. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. *Russian Chemical Reviews*, 2001, vol. 70, no. 5, pp. 357-373.
2. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. Analiz tendentsii razvitiya metoda khimicheskoi tsvetometrii (obzor) [Analysis of the evolution trends of chemical chromaticity method (a review)]. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 2014, vol. 9, no. 1, pp. 4-11. (in Russian).
3. Domasev M.V., Gnat'yuk S.P., Tsvet, upravlenie tsvetom, tsvetovye raschety i izmereniya [Color, color management, color calculations and measurements]. Piter Publishers, Sankt-Peterburg, 2009. 224 p. (in Russian).
4. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Efimova I.S., Bevziuk K.V. Issledovanie protoliticheskikh ravnovesii v rastvorakh krasitelei s ispol'zovaniem funktsii polnogo tsvetovogo razlichiya [The investigation of protolytic equilibria in dyes solutions using color differences functions]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2013, vol. 79, no. 1, pp. 18-21. (in Russian).
5. Chebotarev A.N., Efimova I.S., Borisjuk N.A., Snigur D.V. Metod kol'orometriyi v doslidzhenni kyslotno-osnovnykh kharakterystyk barvnykiv roslynnoho pokhodzhenn'ya [Chemical chromaticity method in the study of acid-base properties of phylogenous dyes]. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 2011, vol. 6, no. 4, pp. 207-213. (in Ukrainian).

6. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, no. 1, pp. 55-59.
7. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2010, vol. 51, no. 6, pp. 370-373.
8. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurovskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S). *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 65, no. 5, pp. 473-481.
9. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 219, pp. 1165-1171.
10. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, no. 10, pp. 1165-1178.
11. Bishop E., *Indicators*. Pergamon Press, Oxford, New York, 1972. 746 p.
12. Sabnis R.W., *Handbook of Acid-Base Indicators*. CRC Press, Boca Raton, 2008. 416 p.
13. Kolthoff I.M. The color changes of sulfonphthaleins, benzeins, and phthaleins. *Journal of Physical Chemistry*, 1931, vol. 35, pp. 1433-1447.
14. Mchedlov-Petrosyan N.O., *Differentsirovanie sily organicheskikh kislot v istinnykh i organizovannykh rastvorakh* [Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions]. V.N. Karazin Kharkiv National University Publishers, Kharkiv, 2004. 326 p. (in Russian).
15. Sovyn O.R., Patsay I.O. Programa «SpectroCalc-H5A» dl'ya rozrakhunku konstant kyslotnosti na osnovi spektrofotometrychnykh danykh [«SpectroCalc-H5A» software for spectrophotometric determination of acid dissociation constants]. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 2012, vol. 7, no. 2, pp. 74-80. (in Ukrainian).