

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСОАНТРАХИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, Е.В. Бевзюк**

Александр Николаевич Чеботарёв*, Денис Васильевич Снигур, Екатерина Викторовна Бевзюк
Кафедра аналитической химии, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082
E-mail: alexch@ukr.net*, denis270892@yandex.ru, bevziuk.kateryna@gmail.com

В данной работе методами химической цветометрии и спектрофотометрии изучены кислотно-основные свойства ряда структуроподобных гидроксидантрахиноновых красителей: ализарина, ализарина красного S и ализарин-комплексона в водных растворах. Показаны преимущества метода химической цветометрии в сравнении со спектрофотометрией при исследовании протолитических равновесий в водных растворах красителей. Метод химической цветометрии, в отличие от спектрофотометрии, позволяет определить константу депротонирования сульфогруппы ализарина красного S. Используя данные об изменении величин цветометрических функций в зависимости от кислотности среды, можно определить константы ионизации всех функциональных групп этих гидроксидантрахиноновых красителей. Установлено, что наложение таутомерных равновесий ализарин-комплексона на процессы его диссоциации не препятствует определению констант ионизации соответствующих функциональных групп методом химической цветометрии. Показано, что количественное описание цвета объектов различной природы путем расчета их цветовых координат на основании спектрофотометрических данных позволяет различать спектрально близкие вещества и получать новые данные о них. Использование величин цветометрических функций ионно-молекулярных форм гидроксидантрахиноновых красителей в качестве аналитического сигнала, позволяет получить целостную картину о существующих кислотно-основных равновесиях в широком диапазоне кислотности среды, а также зафиксировать таутомерию. На основе экспериментальных данных химической цветометрии и спектрофотометрии, а также теоретических расчетов полуэмпирическим методом CNDO, предложены наиболее вероятные схемы кислотно-основных и таутомерных равновесий в водных растворах ализарина, ализарина красного S и ализарин-комплексона. Построены соответствующие диаграммы распределения ионно-молекулярных форм гидроксидантрахиноновых красителей в зависимости от кислотности среды.

Ключевые слова: метод химической цветометрии; константы ионизации; ализарин; ализариновый красный S; ализарин-комплексон

STUDY OF PROTOLYTIC EQUILIBRIA IN SOLUTIONS OF HYDROXYANTHRAQUINONE DYES BY CHEMICAL CHROMATICITY METHOD

A.N. Chebotarev, D.V. Snigur, K.V. Bevziuk

Alexandr N. Chebotarev*, Denys V. Snigur, Kateryna V. Bevziuk,

Department of Analytical Chemistry, Odessa National I.I. Mechnikov University, Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65082, Ukraine

E-mail: alexch@ukr.net*, denis270892@yandex.ru, bevziuk.kateryna@gmail.com

In this paper, the acid-base properties of hydroxyanthraquinone dyes-alizarin, alizarin red S and alizarin-complexone- were studied in aqueous solutions by chemical chromaticity and spectrophotometry methods. The advantages of chemical chromaticity method over UV-VIS spectrophotometry method were shown in the protolytic equilibria study in dyes solutions. The chemical chromaticity method, unlike spectrophotometry, can determine the deprotonation constant of sulfo group of alizarin red S. Using the chromaticity functions data it is possible to determine all ionization constant of these hydroxyanthraquinone dyes. The overlay of tautomeric equilibria on alizarin-complexone ionization process does not interfere for pK determination of their functional groups by the chemical chromaticity method. A quantitative color description of objects of different nature by calculating their color coordinates by spectrophotometric data allows distinguishing spectrally similar substances and obtaining new data on them. Using the values of chromaticity functions of ion-molecule forms of the hydroxyanthraquinone dyes as an analytical signal allows to get a complete picture of the existing acid-base equilibria in a wide range of medium acidity. A probable acid-base equilibria schemes were theoretically determined for alizarin, alizarin red S and alizarin-complexone using CNDO calculations. The diagrams of the ion-molecular forms distribution of hydroxyanthraquinone were built.

Key words: chemical chromaticity method; ionization constants; alizarin; alizarin red S; alizarin-complexone

Для цитирования:

Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В. Цветометрическое изучение протолитических равновесий в растворах гидроксоантрахиноновых красителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 22–28.

For citation:

Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V. Study of protolytic equilibria in solutions of hydroxyanthraquinone dyes by chemical chromaticity method. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 22–28.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение химических и прежде всего протолитических свойств органических реагентов новыми методами представляет теоретический и практический интерес. Перспективным методом исследования протолитических равновесий в растворах красителей, основанным на изучении спектров поглощения их равновесных форм в заданном интервале длин волн и кислотности среды, является цветометрия [1-4]. В основе цветометрии лежит расчет координат цвета анализируемых объектов, исходя из их спектров поглощения [1, 2]. Расчет функций насыщенности цвета, а также удельного и полного цветового различия в

равноконтрастной системе цветовых координат CIELAB является эффективным подходом при определении констант ионизации (pK) функциональных групп органических красителей. 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. 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. Например, методом цветометрии

удалось определить рК функциональных групп красителей разных классов, например, антоцианидинов [5], флавоноидов [6, 7] и др. [2]. Дальнейшее изучение возможностей и ограничений цветометрического метода в исследовании равновесий в растворах красителей остается актуальной задачей [4]. В свою очередь, интерес представляет зафиксировать изменения кислотно-основных свойств функциональных групп структуроподобных гидроксоантрахиновых красителей при переходе от ализарина (1,2-дигидроксоантрахинон) к его сульфо-аналогу ализариновому красному S (1,2-дигидроксоантрахинон-3-сульфо кислоты натриевая соль) и ализарин-комплексону (1,2-дигидроксиантрахинон-3-метилимин-N,N-диуксусная кислота) методом цветометрии. Сведения о состоянии этих красителей в растворах и величины рК их функциональных групп, приведенные в [8-13], заметно отличаются и не могут быть детально сопоставлены, а схемы их протолитических превращений до сих пор остаются дискуссионными. Цветометрически изучен лишь ализариновый красный S [12], однако не все его функциональные группы охарактеризованы соответствующими величинами рК.

Исходя из вышеизложенного, цель данной работы состоит в цветометрическом изучении кислотно-основных равновесий и определении рК ряда гидроксоантрахиновых красителей в водных растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применяли коммерчески доступные препараты вышеуказанных гидроксоантрахиновых красителей производства РЕАХИМ (РФ) и МАКРОХИМ (Украина), которые дополнительно очищали перекристаллизацией из метанола до получения постоянных спектральных характеристик. Исходные растворы красителей с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ готовили путем растворения точной навески в дистиллированной воде с добавлением гидроксида натрия. Использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.».

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.-Петербург, РФ) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см в диапазоне длин волн 380–780 нм. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160.

Для определения рК в ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносили по 1 мл раствора красителя с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В каждой создавали соответствующее значение кислотности

среды в интервале рН 0–14 (Δ рН 0,1) и доводили до метки водным раствором с соответствующим значением рН. Необходимую кислотность создавали растворами серной кислоты и гидроксида натрия, поскольку использовать универсальную буферную смесь можно только для регулирования кислотности в интервале рН 1,81–11,98. Ионную силу растворов поддерживали постоянной на уровне 0,1 М введением рассчитанного количества КСl. Использовали цветометрические функции: L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB; насыщенность цвета (S) и удельное цветовое различие (Specific Color Discrimination – SCD). Величины цветометрических функций растворов гидроксоантрахиновых красителей получали, исходя из зарегистрированных спектров светопоглощения по методу избранных ординат [1, 2] с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Величины SCD вычисляли по формуле:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH},$$

где Δ рН = рН₁ – рН₂; Δ S = |S₁ – S₂| – изменение насыщенности цвета исследуемых растворов; S₁, S₂ – насыщенность цвета исследуемых растворов при рН₁ и рН₂ соответственно.

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

где A и B координаты цвета в системе CIELAB.

Зависимости S = f(рН) подобны кривым титрования, а рН середины «скачка» численно равен величине рК соответствующей функциональной группы. Более информативными и удобными являются дифференциальные зависимости в координатах SCD = f(рН). В свою очередь, дифференциальные зависимости изменения цветометрических функций от рН среды будут иметь максимумы, количество которых соответствует числу функциональных групп красителя, способных к ионизации, а величины рН в максимумах численно равны соответствующим величинам рК.

Порядок диссоциации функциональных групп ализаринов теоретически прогнозировали, исходя из структур их равновесных форм. Геометрию ионно-молекулярных форм красителей оптимизировали методами молекулярной механики MM+, а распределение зарядов рассчитывали полупирическим методом CNDO в среде программы HyperChemPro 6. Расчет рК и их отнесение к соответствующим функциональным группам в программных пакетах Marvin 5.9.1. и ACDLabs Professional 6.0 основано на возможностях метода QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship – количественная взаимосвязь структура-свойство),

использующего в качестве дескрипторов результаты квантово-химических расчетов [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Величины цветометрических функций (желтизна, насыщенность, удельное и полное цветовое различие и др.) изменяются при переходе от одной кислотно-основной формы красителя к другой. Одним из преимуществ цветометрии перед классическими инструментальными методами является возможность выбора в качестве аналитического сигнала одной из функций, величина которой заметно изменяется в результате участия функциональных групп красителя в протолитических процессах. Проведенные физико-химические исследования и соответствующие расчеты дают основание утверждать, что наибольшую информацию о протекающих протолитических процессах несет насыщенность цвета (S), которая после математического преобразования в величину удельного различия цвета (SCD) позволяет определить pK функциональных групп ализаринов (рис. 1).

Как видно из рис. 1а в случае ализарина и ализаринового красного S, на представленных кривых наблюдается два и три максимума соответственно, что указывает на существование нескольких кислотно-основных форм красителей, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды. Необходимо отметить, что сульфо-группа, обладающая изолированной π-электронной системой, не оказывает значимого влияния на спектрофотометрические характеристики. Установлено, что метод цветометрии позволяет зафиксировать даже тонкие различия в поглощательной способности частицы, вызванные депротонированием -SO₃H группы ализаринового красного S. Анализ рис. 1б свидетельствует о существовании в растворе ализарин-комплексона пяти равновесных ионно-молекулярных форм. Асимметрия и уширение максимума в интервале pH 5–8 (рис. 1б) может косвенно указывать на существование в растворе ализарин-комплексона таутомерных равновесий, которые накладываются на процессы ионизации. Нахождением абсциссы каждого максимума, согласно рекомендациям [2-7], получены соответствующие значения pH, численно равные величинам pK функциональных групп ализариновых красителей в растворе (таблица).

Как видно из таблицы, введение в молекулу ализарина электроноакцепторной сульфо-группы приводит к смещению электронной плотности, увеличению подвижности протонов гидроксогрупп и, как следствие, усилению кислотных свойств ализаринового красного S. Однако введение такого заместителя как сульфо-группа не могло привести к

столь существенному изменению pK_{-1-OH} (ΔpK~1), что косвенно может указывать на неточность литературных данных [8-12]. В свою очередь цветометрическое исследование ряда структуроподобных

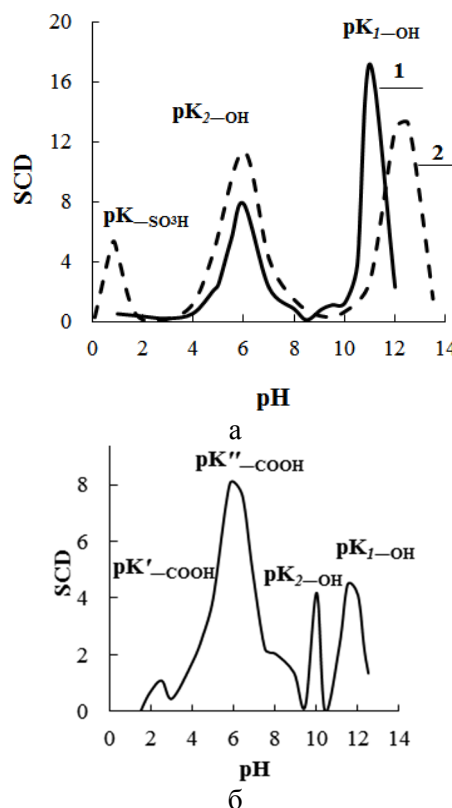


Рис. 1. Изменение величины цветометрической функции SCD от pH среды: а) ализарин – 1 и ализариновый красный S – 2; б) ализарин-комплексон

Fig. 1. The change in value of the specific color differences SCD on pH: a) Alizarin - 1 and the S Alizarin Red - 2; b) Alizarin-complexone

Таблица

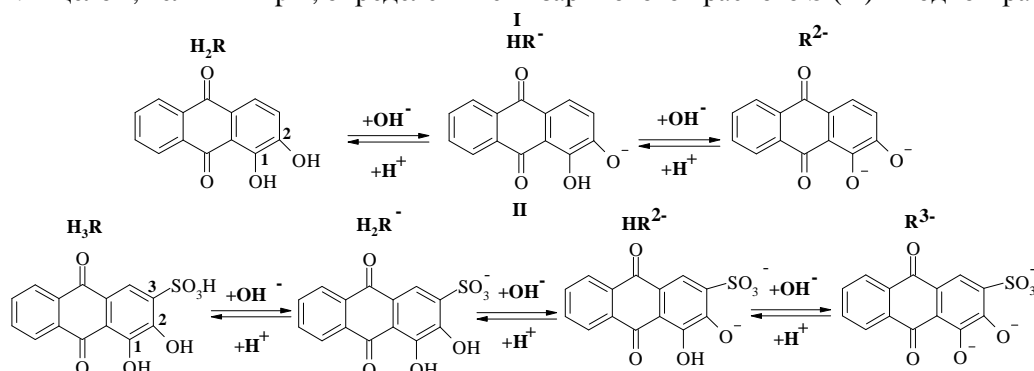
Константы ионизации гидроксоантрахиноновых красителей в водных растворах (n=3, P=0,95)
Table. The ionization constants of hydroxyanthraquinone dyes in aqueous solutions (n=3, P=0.95)

Краситель	Группа	Цветометрия	Спектрофотометрия	Литературные данные [8-13]
Ализарин	pK _{-2-OH}	6,0±0,2	6,2±0,1	6,1
	pK _{-1-OH}	12,5±0,1	12,6±0,2	12,2
Ализариновый красный S	pK _{-SO₃H}	0,8±0,1	-	-
	pK _{-2-OH}	5,5±0,1	5,5±0,1	5,00; 5,40-5,69
	pK _{-1-OH}	12,1±0,1	12,3±0,2	11,00; 11,25
Ализарин-комплексон	pK' _{-COOH}	2,5±0,1	2,5±0,1	2,49
	pK'' _{-COOH}	5,8±0,2	5,6±0,1	5,56
	pK _{-2-OH}	10,0±0,1	10,1±0,2	10,07
	pK _{-1-OH}	11,5±0,2	11,9±0,2	11,98

ализариновых красителей и определение соответствующих величин рК показывает их монотонное и закономерное изменение. Интересно, что в работе [12], посвященной цветметрическому изучению кислотно-основных свойств ализаринового красного S, не определена константа диссоциации сульфо-группы. Вероятно, авторы не преследовали цель определить рК сильно кислотного центра ализаринового красного S, поскольку сульфо-группа не принимает участия в комплексообразовании с ионами металлов и отвечает за улучшение растворимости реагента в воде. В случае ализарин-комплексона важно отметить преимущество цветметрии, заключающееся в одновременном определении рК всех функциональных групп красителя. Ранее [8-11, 13] для установления соответствующих величин рК ализарин-комплексона использована комбинация методов потенциометрии и спектрофотометрии. В целом, величины рК, определенные

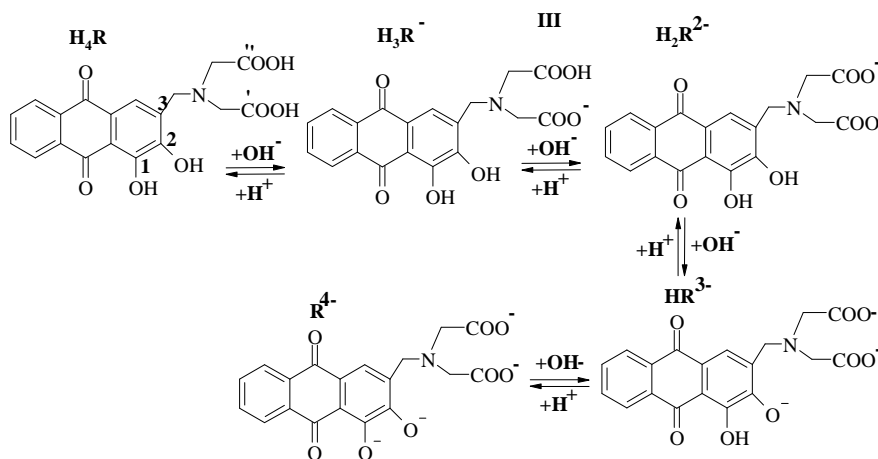
методом цветметрии, согласуются с полученными нами спектрофотометрически, а также с литературными данными, что указывает на их достоверность и возможность использования цветметрии в качестве альтернативы классическим инструментальным методам определения рК функциональных групп красителей в растворах. К тому же использование метода цветметрии позволяет минимизировать ошибку, вызванную неправильным выбором длины волны фотометрирования растворов и наложением таутомерных равновесий на процессы ионизации.

На основании цветметрических и спектрофотометрических данных, их теоретической интерпретации, а также моделирования протолиза ализаринов в программных пакетах Marvin 5.9.1. и ACDLabs Professional 6.0 предложена схема диссоциации функциональных групп ализарина (**I**), ализаринового красного S (**II**) в водном растворе:



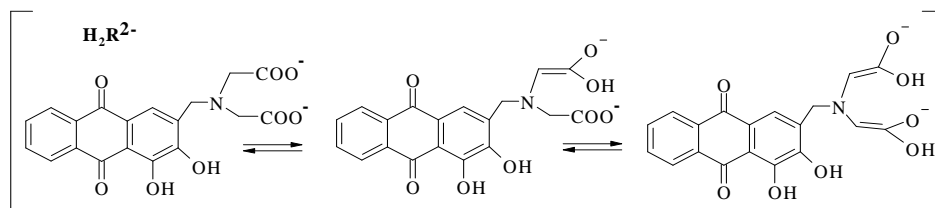
В кислой среде ализарин и ализариновый красный S существуют в молекулярных формах H_2R и H_3R соответственно. Схемы ионизации этих красителей подобны и отличаются лишь возможностью существования формы H_2R^- , образующейся при диссоциации сульфо-группы ализаринового красного S. Анализ взаимосвязи «структура-реакционная способность» позволяет ожидать, что кислотные свойства 2-ОН-группы в ан

трахиновом фрагменте молекулы выражены сильнее, чем у 1-ОН-группы, и наиболее вероятным представляется образование форм HR^- и HR^{2-} красителей. В сильнощелочной среде протекает ионизация гидроксильной группы в положении 2 и образование соответствующих анионных форм R^{2-} и R^{3-} . В случае ализарин-комплексона (**III**), в структуре которого присутствуют две карбоксильные группы, в кислой среде существует частица H_4R .



По результатам квантово-химических расчетов в среде программы HyperChem Pro 6 полуэмпирическим методом CNDO можно судить, что депротонирование карбоксильных групп происходит

с образованием форм H_3R^- и H_2R^{2-} . Для формы H_2R^{2-} можно предположить существование таутомерных равновесий:



Дальнейшая ступенчатая диссоциация гидроксо-групп ализарин-комплексона протекает аналогично ализарину и ализариновому красному S. Существующие в водном растворе ионно-молекулярные формы гидроксоантрахиноновых красителей находятся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды и могут быть представлены в виде соответствующих диаграмм распределения (рис. 2).

Как видно из рис. 2а, в водных растворах ализарина и ализаринового красного S существуют три и четыре равновесные кислотно-основные формы соответственно. Необходимо отметить, что определение рК диссоциациисульфо-группы, протекающей в сильно кислой среде, зачастую невозможно методами потенциометрии и спектрофотометрии в связи с методическими особенностями этих методов, однако возможно цветометрически. В случае ализарин-комплексона в диапазоне рН 8-13 в растворе красителя сосуществуют три его равновесные формы (рис. 2б), что в определенной степени затрудняет определение соответствующих рК классическими физико-химическими методами, но не является препятствием для цветометрии. Вероятно, этим можно объяснить заметный разброс величин рК (таблица), доступных из литературных источников [8-13].

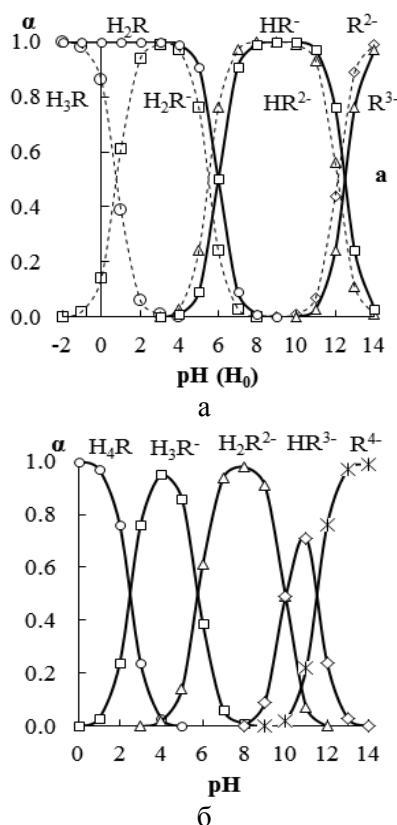


Рис. 2. Диаграммы распределения ионно-молекулярных форм в водном растворе: а) ализарин (сплошная линия), ализариновый красный S (пунктирная линия); б) ализарин-комплексон
 Fig. 2. The distribution diagrams of ion-molecular forms in an aqueous solution: a) Alizarin (solid line), alizarin red S (dotted line); b) Alizarin-complexone

ВЫВОДЫ

В результате проведенных нами исследований с использованием метода цветометрии изучены кислотно-основные свойства ализарина, ализаринового красного S, ализарин-комплексона и определены константы ионизации соответствующих функциональных групп в водных растворах. В настоящей работе показано, что метод цветометрии, в отличие от спектрофотометрии, позволяет определить константу ионизациисульфо-группы ализаринового красного S, диссоциация которой мало, но влияет на величины цветометрических функций. Предложены схемы протолитических равновесий в растворах гидроксоантрахиноновых красителей. Показаны преимущества химической цветометрии перед классическими инструментальными методами изучения протолитических равновесий в растворах красителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry. *Talanta*. 1996. V. 43. N 8. P. 1187-1206. DOI: 10.1016/0039-9140(96)01871-1.
2. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. *Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70. N 5. P. 357-373. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636.
3. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор). *Методы и объекты хим. анализа*. 2014. Т. 9 № 1. С. 4-11.
4. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry. *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. N 10. P. 1165-1178. DOI: 10.1134/S1061934815100111.
5. Чеботарьов О.М., Ефімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. Метод кольорометрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження. *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. *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. N 1. P. 55-59. DOI: 10.1134/S1061934815010062.
7. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 4. C. 627-634. DOI: 10.1134/S1070363216040095.
8. Sabnis R.W. Handbook of acid-base indicators. – Boca Raton.: CRC Press. 2008. 416 p.
9. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristics and applications. *Pure Appl. Chem.* 1983. V. 55. N 7. P. 1137-1230. DOI: 10.1351/pac198355071137.
10. Bishop E. Indicators. Pergamon Press. 1972. 746 p.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1965. 390 с.
12. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurowskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S). *J. Analyt. Chem.* 2010. V. 65. N 5. C. 488-496. DOI: 10.1134/S1061934810050072.
13. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1970. 416 с.
14. Poy K., Popeliel P. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pKa) of phenols in different solvents. *J. Phys. Org. Chem.* 2009. V. 22. N 3. P. 186-196. DOI: 10.1002/poc.1447.

REFERENCES

1. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry. *Talanta*. 1996. V. 43. N 8. P. 1187-1206. DOI: 10.1016/0039-9140(96)01871-1.
2. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. *Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70. N 5. P. 357-373. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636.
3. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. The trends analysis of chemical chromaticity method evolution (review). *Metody and Obekty Khim.Analyza*. 2014. V. 9. N 1. P. 4-11 (in Russian).
4. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry. *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. N 10. P. 1165-1178. DOI: 10.1134/S1061934815100111.
5. Chebotaryov O.M., Efimova I.S., Borisjuk N.A., Snigur D.V. Chemical chromaticity method in the study of acid-base properties of phylogenous dyes. *Metody and obekty khim.analyza*. 2011. V. 6. N 4. P. 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. *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. N 1. P. 55-59. DOI: 10.1134/S1061934815010062.
7. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 4. P. 627-634. DOI: 10.1134/S1070363216040095.
8. Sabnis R.W. Handbook of acid-base indicators. Boca Raton.: CRC Press. 2008. 416 p.
9. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristics and applications. *Pure Appl. Chem.* 1983. V. 55. N 7. P. 1137-1230. DOI: 10.1351/pac198355071137.
10. Bishop E. Indicators. Pergamon Press. 1972. 746 p.
11. Lurie Yu.Yu. Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1965. 390 p. (in Russian).
12. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurowskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S). *J. Analyt. Chem.* 2010. V. 65. N 5. P. 488-496. DOI: 10.1134/S1061934810050072.
13. Dyatlova N.M., Temkina V.J., Kolpakova I.D. Chelators and complexonates of metals. M.: Khimiya. 1970. 416 p. (in Russian).
14. Poy K., Popeliel P. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pKa) of phenols in different solvents. *J. Phys. Org. Chem.* 2009. V. 22. N 3. P. 186-196. DOI: 10.1002/poc.1447.

Поступила в редакцию 30.09.2016
Принята к опубликованию 06.02.2017

Received 30.09.2016
Accepted 06.02.2017