



UDC 547.288.15:54-45

## PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE HMTA – HCl – H<sub>2</sub>O BUFFER SYSTEM

Ruslan E. Khoma<sup>1,2\*</sup>, Alexandr N. Chebotarev<sup>1</sup>, Denys V. Snigur<sup>1</sup>, Tetyana S. Bienkovska<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianskaya str., Odesa, 65082, Ukraine<sup>2</sup>Physicochemical Institute of Environment and Human Protection, Ministry of Education and Science of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine, 3 Preobrazhenskaya str., Odesa, 65082, Ukraine

Received 31 January 2023; accepted 1 April 2023; available online 25 April 2023

### Abstract

In the current study stability of hexamethylenetetramine (HMTA) aqueous solutions without acid additives (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, citrate-phosphate buffer systems, etc.) in the range of temperatures 1.0 ÷ 20.0 °C and concentrations of HMTA 0.10 ÷ 1.0 M (pH<sup>0</sup> = 7.05 ÷ 8.25) was investigated by the spectrophotometric and potentiometric (pH and redox) methods. The obtained data indicate the complexity of the mechanism of hydrolytic transformations and acid-base interactions in the studied HMTA solutions. It was noted that the mechanism of disproportionation of HMTA in water significantly depends on temperature and its concentration. The contents of ammonium ions and formaldehyde as the final products of HMTA hydrolysis was determined. The molar concentration of ammonium ions is no more than 5.0 % of the total content of HMTA and is several times higher than the formaldehyde concentration. It is shown that the dynamics of ammonium ions and formaldehyde accumulation does not correlate with the potentiometric curves. It was established that hydrolytic stability of HMTA aqueous solutions increases with its concentration. Recommendations for the preparation of buffer solutions based on HMTA are formulated. It is noted that it is desirable to prepare aqueous HMTA solutions of high concentration (≥ 0.50 M) and store them at room temperature. An algebraic equation that describes the ratio of volumes of solutions of 1.00 M (2.50 M) HMTA and 0.10 M HCl, which are required for the preparation of buffer solutions with a certain pH in the range of 4.30 ÷ 7.40 (5.00 ÷ 7.50) was obtained. Mathematical model that describes the concentration dependence of the HMTA – HCl – H<sub>2</sub>O buffer solutions capacity and the influence of dilution on the change in pH has been proposed. It is noted that the buffer capacity of the studied buffer system depends significantly on the concentration and ratio of the components in the solution.

**Keywords:** hexamethylenetetramine; stability; hydrolysis; buffer system; buffer capacity.

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУФЕРНОЇ СИСТЕМИ НМТА – НСІ – Н<sub>2</sub>O

Руслан Є. Хома<sup>1,2\*</sup>, Олександр М. Чеботарьов<sup>1</sup>, Денис В. Снігур<sup>1</sup>, Тетяна С. Беньковська<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса

### Анотація

Досліджено стабільність водних розчинів гексаметилентетраміну (НМТА) без кислотних добавок (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, цитратно-фосфатні буферні системи тощо) в області температур 1.0 ÷ 20.0 °C та концентрацій НМТА 0.10 ÷ 1.0 М (рН<sup>0</sup> = 7.05 ÷ 8.25) методами спектрофотометрії, прямої рН- та редоксметрії. Оцінено вміст іонів амонію та формальдегіду – кінцевих продуктів гідролізу НМТА. Молярна концентрація іонів амонію складає не більше 5.0 % від загального вмісту НМТА та у кілька разів вища за концентрацію формальдегіду. Показано, що динаміка накопичення іонів амонію та формальдегіду не корелює із ходом потенціометричних кривих. Встановлено, що зі збільшенням концентрації водних розчинів НМТА (0.50 та 1.00 М) підвищується їх гідролітична стійкість. Отримано алгебраїчне рівняння, що описує співвідношення об'ємів розчинів 1.00 М (2.50 М) НМТА та 0.10 М НСІ, які необхідні для приготування буферних розчинів із певним значенням рН в області 4.30 ÷ 7.40 (5.00 ÷ 7.50). Запропоновано математичну модель, яка в першому наближенні описує концентраційну залежність буферної ємності розчинів НМТА – НСІ – Н<sub>2</sub>O. Показано, що розведення в тисячу разів розчинів, які приготовлені на основі 1.00 М НМТА та 0.10 М НСІ (рН<sup>0</sup> 5.45 та 6.35), а також 2.50 М НМТА та 0.10 М НСІ (рН<sup>0</sup> 5.90) практично не призводить до помітних змін значень рН.

**Ключові слова:** гексаметилентетрамін; стабільність; гідроліз; буферна система; буферна ємність.

\*Corresponding author: e-mail address: rek@onu.edu.ua

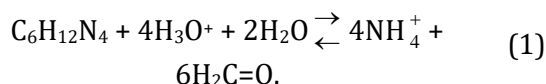
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.273194

## Вступ

Гексаметилентетрамін (НМТА) використовується як інгібітор корозії, реагент для виробництва фенолформальдегідних і карбамід-формальдегідних смол, вибухових речовин, як сухе паливо, для виробництва прискорювачів вулканізації та антикорозійних агентів, як компонент гумових і текстильних клеїв, фарб, а також як універсальний реагент в органічному синтезі [1; 2], хемосорбент кислих газів [3], сировина для отримання амінометансульфонової кислоти (сульфо-аналогу гліцину) [4] та антисептик [5]. В аналітичній практиці НМТА виступає компонентом буферних середовищ при спектрофотометричному визначенні Al(III) [6], Cr(III) [7], Th(IV) [8], Pb(II) [7; 9] та U(VI) [10]; потенціометричному визначенні тетрафторборної кислоти [11]; комплексометричному визначенні Zn(II) [12], Cd (II) [13]; флуорометричному визначенні нуклеїнових кислот [14]. Водні розчини НМТА можна використовувати як дозиметри  $\gamma$ -випромінювання у технічній та медичній областях [15].

Відомо [2; 16–18], що НМТА у водних розчинах (у присутності HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [2]; у цитратно-фосфатних буферних системах [16] тощо) схильний до кислотного гідролізу з утворенням формальдегіду і солей амонію:



Однак, у літературі відсутні дані про гідролітичну стабільність НМТА без кислотних добавок; про співвідношення компонентів для приготування буферних розчинів на основі НМТА, а також дані щодо їх буферної ємності.

Виходячи з вищевикладеного, метою роботи є дослідження гідролітичної стабільності НМТА і встановлення концентраційних діапазонів компонентів, які визначають буферні властивості хімічної системи НМТА – HCl – H<sub>2</sub>O та її характеристик.

## Експериментальна частина

Використовували НМТА кваліфікації «фарм.» без додаткового очищення, хлоридну кислоту кваліфікації «ч.д.а.», а для приготування всіх розчинів використовували бідистильовану воду. В процесі роботи досліджено стабільність водних розчинів НМТА щодо гідролізу за їх зберігання протягом 10 днів у діапазоні температур 1.0 ÷

20.0 °C та концентрацій НМТА 0.10 ÷ 1.0 М. З урахуванням реакції (1) контроль за стабільністю розчинів НМТА здійснювали за наявністю іонів амонію та формальдегіду. Визначення іонів амонію в досліджуваних розчинах НМТА проводили якісно [19] і кількісно за допомогою реактиву Несслера [20], а вміст формальдегіду – за утворенням забарвленого продукту при взаємодії з хромотроповою кислотою [21] на спектрофотометрі СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр»).

Як методи дослідження стабільності НМТА у воді також використані методи рН- та редокс-метрії, які раніше нами [11, 22–24] успішно застосовувались при вивченні поведінки різних водних систем. Необхідно відмітити те, що метод редоксметрії дозволяє досліджувати не лише класичні окисно-відновні перетворення та реакції комплексоутворення, але і реакції гідролітичного перетворення аніонів BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [11], HOSO<sub>2</sub><sup>-</sup> [22; 23] або утворення іонних пар та молекулярних комплексів [24] та ін., які перебігають без зміни формального ступеня окиснення атомів, а лише їх валентного оточення. Зміна редокс-потенціалів відбувається за рахунок зміни довжин зв'язків між атомами та ефективних зарядів на них.

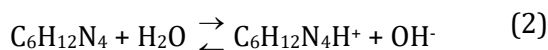
Потенціометричні вимірювання виконували на іономері И-130, попередньо налаштованому за стандартними буферними розчинами, в термостатованій комірці за постійного перемішування. Використовували скляний ЭСЛ-43-07 і платиновий ЕПВ-1 індикаторні електроди та хлоридсрібний ЭВЛ-1МЗ електрод порівняння. Кожен потенціометричний вимір повторювався не менше 5 разів, а похибка іономеру становила ±0.05 од. рН та ± 1 мВ.

Стабільність водних розчинів НМТА досліджували рН- та редоксметричним методами, для чого в термостатовану комірку вносили досліджувані водні розчини НМТА, встановлювали і підтримували необхідну температуру, занурювали електродну систему і вимірювали рН. Залежність рН буферної системи C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> – HCl – H<sub>2</sub>O від співвідношення компонентів в ній встановлювали наступним чином. У мірну колбу ємністю 50.0 мл вносили аліквоту водного розчину НМТА (V<sub>НМТА</sub>, мл), з концентрацією 1.00 або 2.50 М, доводили до

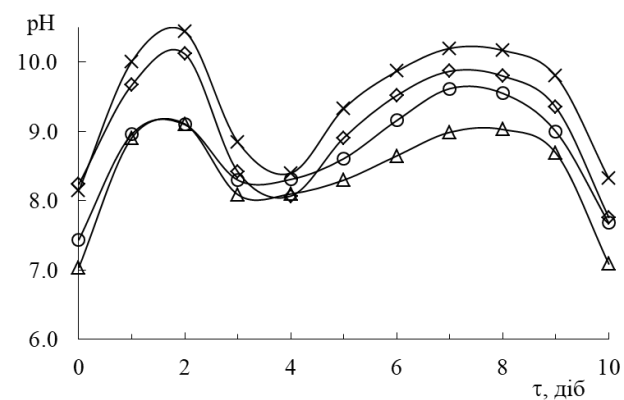
мітки 0.10 М розчином HCl та вимірювали pH отриманого розчину.

### Результати і обговорення

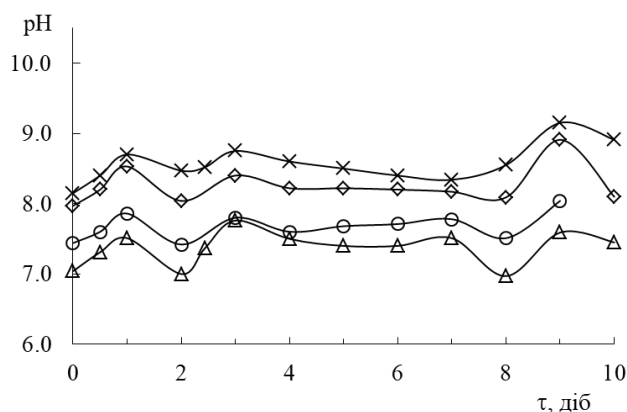
**Гідролітична стійкість НМТА.** Зміни pH водних розчинів НМТА у процесі їх зберігання представлені в залежності від часу, температури та концентрації на рис. 1 та 2, відповідно. Згідно з даними, наведеними на рис. 1, з підвищенням концентрації свіжоприготовлених розчинів НМТА pH збільшується (від ~7.05 для 0.10 М до ~8.25 для 1.00 М розчину), що може бути пов'язано як з процесом (1), так і з протонуванням НМТА, згідно з реакцією (2):



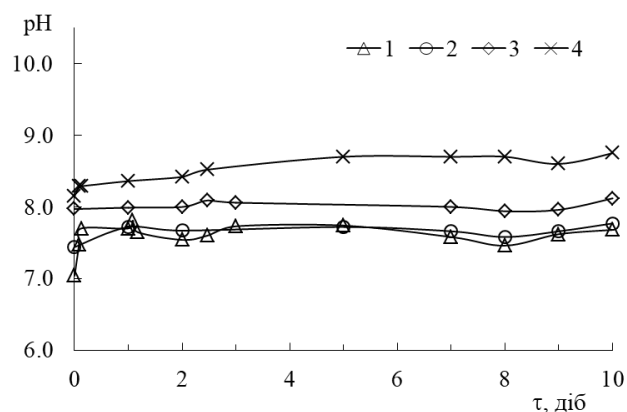
Як видно із рис. 1, форми кривих помітно різняться між собою. Криві на рис.1a мають



a



b



c

Додатковим підтвердженням сказаному вище є дані, які представлені на рис. 2. Найбільших змін pH 0.10 М розчини НМТА зазнають під час зберігання при 1.0 °C (до 2.50 одиниць). Підвищення температури до 20.0 °C призводить до стабілізації pH зазначеного

розчину. За підвищених температур зміна pH у часі вирівнюється. Кінцеві продукти гідролізу НМТА – амоніак та формальдегід – були зафіксовані лише у відносно розведених розчинах (0.10 та 0.25 М) у всьому діапазоні досліджуваних температур (табл. 1).

Fig. 1. Change in HMTA solution pH over time at 1.0 °C (a), 10.0 °C (b) та 15.0 °C (c).

Рис. 1. Зміна pH водних розчинів НМТА у часі при 1.0 °C (a), 10.0 °C (b) та 15.0 °C (c).

$C_{\text{НМТА}}^{\circ}$ , М: 0.10 (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 1.00 (4).

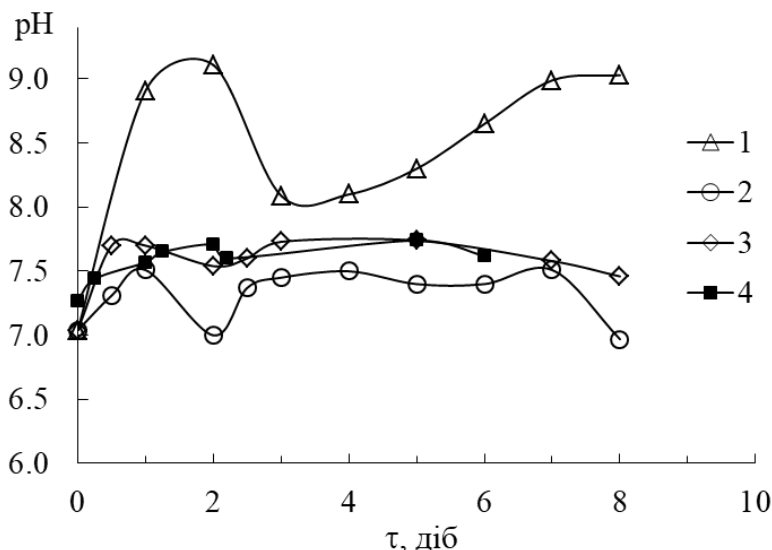


Fig. 2. Change in 0.10 M HMTA solution pH over time.

Рис. 2. Зміна pH 0.10 М розчину НМТА в часі.

t, °C: 1 – 1.0; 2 – 10.0; 3 – 15.0; 4 – 20.0.

Таблиця 1

Вміст іонів амонію та формальдегіду під час зберігання водних розчинів НМТА

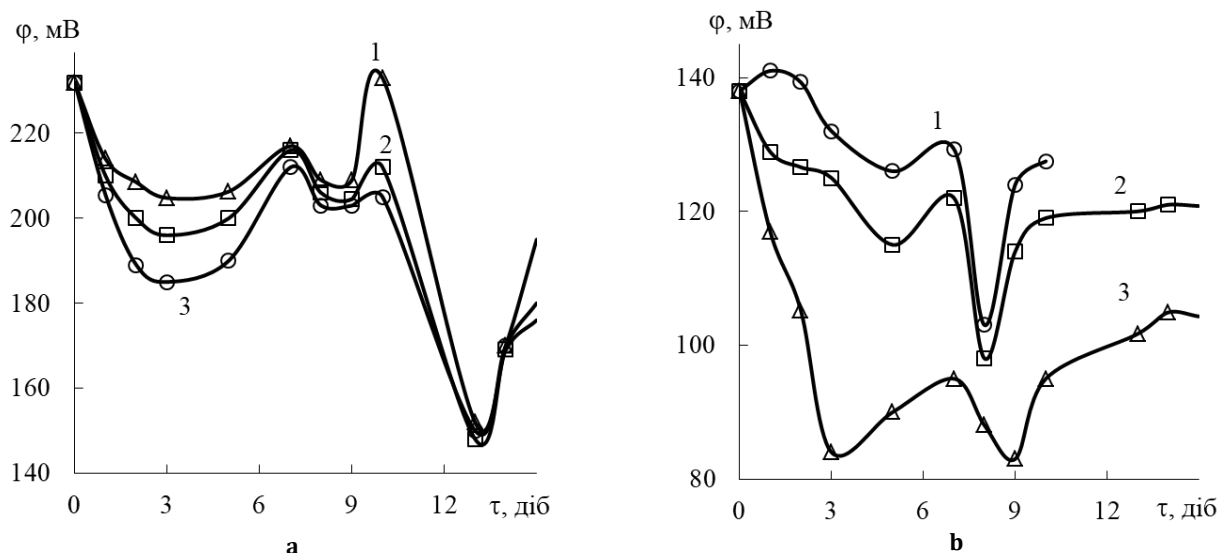
Table 1

Ammonium ions and formaldehyde content during HMTA aqueous solutions storage

τ, діб	0.04	0.08	0.1	1	2	3	5	7	8	9	10	13	14	15	16
$C_{\text{HMTA}}^0 = 0.10 \text{ M}; t = 1.0^\circ \text{C}$															
$C_{\text{NH}_4^+} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	0	0	0	0	0	16	19	37				
$C_{\text{H}_2\text{CO}} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2				
$C_{\text{HMTA}}^0 = 0.10 \text{ M}; t = 10.0^\circ \text{C}$															
$C_{\text{NH}_4^+} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	0	18	18	31	40	31	31	48	35	37	29	42
$C_{\text{H}_2\text{CO}} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$C_{\text{HMTA}}^0 = 0.10 \text{ M}; t = 15.0^\circ \text{C}$															
$C_{\text{NH}_4^+} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	3	21	41	34	30	33	38	34	45	39	46	60	67
$C_{\text{H}_2\text{CO}} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$C_{\text{HMTA}}^0 = 0.25 \text{ M}; t = 1.0^\circ \text{C}$															
$C_{\text{NH}_4^+} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
$C_{\text{H}_2\text{CO}} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7	0.4			
$C_{\text{HMTA}}^0 = 0.25 \text{ M}; t = 10.0^\circ \text{C}$															
$C_{\text{NH}_4^+} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	0	0	3.1	42	43	49	26	43				
$C_{\text{H}_2\text{CO}} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5				
$C_{\text{HMTA}}^0 = 0.25 \text{ M}; t = 15.0^\circ \text{C}$															
$C_{\text{NH}_4^+} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	0	0	12	29	42	50	35	45				
$C_{\text{H}_2\text{CO}} \cdot 10^3, \text{M}$	0	0	0	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5	0.6				

Подані на рис. 3 залежності підтверджують результати рН-метричних досліджень та вказують на складність механізму гідролітичних та кислотно-основних взаємодій, а також перетворень, що супроводжуються зміною редокс-потенціалу у водних розчинах НМТА. Потрібно відмітити, що нами в даній роботі фіксувались лише кінцеві продукти гідролітичного розкладу НМТА. Судячи із даних [25] про багатостадійність процесу утворення НМТА із

$\text{NH}_3$  та  $\text{CH}_2\text{O}$ , можна припустити присутність різних інтермедіатів ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{НСOОН}$ , триметилентриамін та ін.) в дослідженій системі НМТА –  $\text{H}_2\text{O}$ . Тому для більш детального пояснення спостережуваної рН- та редокс-метричної поведінки вказаної системи необхідно проведення додаткових експериментів із залученням інших фізико-хімічних та квантово-хімічних методів, що буде предметом майбутніх досліджень.



**Fig. 3.** Change in the potential of the platinum electrode relative to the silver chloride electrode of aqueous 0.10 (a) and 1.00 (b) M NMTA solutions over time at temperature 1.0 (1), 10.0 (2) and 15.0 (3) °C.

**Рис. 3.** Зміна потенціалу платиного електрода відносно хлоридносрібного електрода водних 0.10 (a) та 1.00 (b) M розчинів НМТА у часі за температури 1.0 (1), 10.0 (2) та 15.0 (3), °C.

Буферні системи НМТА – HCl – H<sub>2</sub>O та їх буферна ємність. Аналіз даних, які наведені на рис. 4, свідчить, що систему НМТА – HCl – H<sub>2</sub>O можна використовувати в якості буферної для підтримання рН в області 4.30 ÷ 7.50, а величина рН залежить від співвідношення та концентрації компонентів у системі.

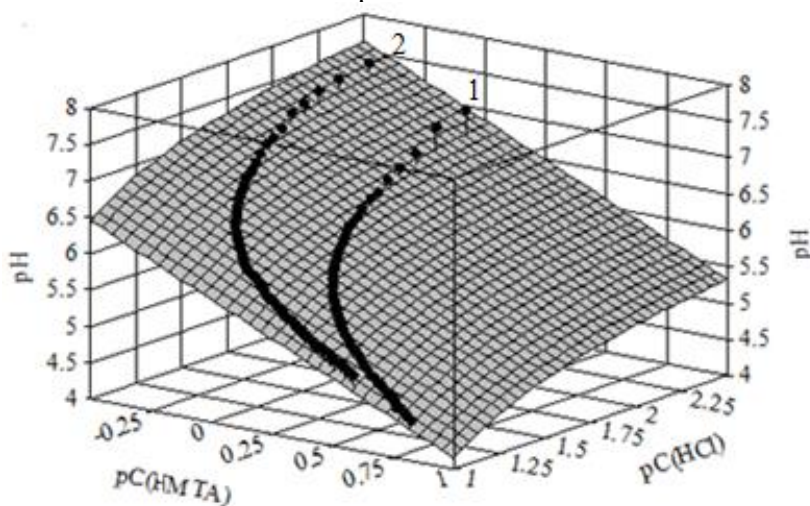
Для приготування буферних розчинів об'ємом 50 мл з певним значенням рН

рекомендується використовувати рівняння виду (3):

$$V_{\text{NMTA}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + D_i \cdot \text{pH}^2 + F_i \cdot \text{pH}^3, \quad (3)$$

де  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $D_i$ ,  $F_i$  – константи, що залежать від вихідних концентрацій НМТА ( $C_{\text{NMTA}}^0$ ) та HCl ( $C_{\text{HCl}}^0$ ), значення яких наведено у табл. 2;  $V_{\text{NMTA}}$  – об'єм розчину НМТА, мл; об'єм розчину HCl ( $V_{\text{HCl}}$ , мл) визначається за формулою:

$$V_{\text{HCl}} = 50.0 - V_{\text{NMTA}}, \quad (4)$$



**Рис. 4.** рН буферних розчинів 1.00 М НМТА – 0.10 М HCl (1) та 2.50 М НМТА – 0.10 М HCl (2).

**Fig. 4.** pH of the buffer solutions NMTA – 0.10 M HCl (1) and 2.50 M NMTA – 0.10 M HCl (2).

З іншого боку, знаючи концентрації НМТА та хлоридної кислоти в отриманому розчині, можна визначити його рН за формулою (5), значення констант для якої наведено в табл. 3.

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot \text{p}C_{\text{NMTA}} + D_i / \text{p}C_{\text{HCl}}, \quad (5)$$

де  $\text{p}C_{\text{NMTA}}$  та  $\text{p}C_{\text{HCl}}$  – негативні десяткові логарифми молярних концентрацій НМТА та HCl відповідно.

Таблиця 2

## Параметри рівняння (3)

Table 2

## Equation (3) parameters

<i>i</i>	$C_{\text{НМТА}}^0, \text{M}$	$C_{\text{HCl}}^0, \text{M}$	pH	$A_i$	$B_i$	$D_i$	$F_i$	$R^2$
1	1.00	0.10	4.30 ÷ 7.40	584.43	-331.98	61.284	-3.5428	0.997
2	2.50	0.10	5.00 ÷ 7.50	4.4307	0.1317	-0.0036	$5 \cdot 10^{-5}$	0.999

Таблиця 3

## Параметри рівняння (5)

Table 3

## Equation (5) parameters

<i>i</i>	$C_{\text{НМТА}}^0, \text{M}$	$C_{\text{HCl}}^0, \text{M}$	pH	$A_i$	$-B_i$	$-D_i$	$R^2$
1	1.00	0.10	4.30-7.40	8.26±0.06	1.10±0.06	2.98±0.10	0.997
2	2.50	0.10	5.00-7.50	8.39±0.06	0.87±0.04	2.88±0.78	0.997

Якщо припустити, що гідрохлорид гексаметилентетраміну ( $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}]\text{Cl}$ ) у водних розчинах НМТА веде себе як типовий сильний електроліт, то, згідно з [26], буферна ємність системи НМТА – HCl – H<sub>2</sub>O повинна визначатися за таким алгоритмом. Кількісною характеристикою опору буферного розчину до добавок сильної кислоти або сильної основи є буферна ємність, що визначається кількістю еквівалентів сильної основи або сильної кислоти, які необхідно додати, щоб змінити pH на одиницю [26]. Таким чином, буферна ємність виражається рівнянням:

$$\beta = \frac{dC}{dpH}, \quad (6)$$

де  $dC$  – число молей доданої основи, що викликало чисельне рівне збільшення концентрації основи, яке входить до складу буфера, за рахунок присутній у розчині сполученої кислоти. Добавка такого числа молей сильної кислоти викликає ефект, рівний за величиною, але зворотний у напрямку.

Аналогічно [26] буферна ємність системи НМТА – HCl – H<sub>2</sub>O повинна описуватись рівнянням (7) при відсутності побічних процесів:

$$\beta = 2.303 \cdot \left( \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \right) + [\text{OH}^-] + \frac{[\text{OH}^-] \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4} \cdot K_w / K_a}{([\text{OH}^-] + K_w / K_a)^2}, \quad (7)$$

де загальна концентрація НМТА у розчині дорівнює:

$$C_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4} = [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]; \quad (8)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]; \quad (9)$$

константа протонування НМТА визначатиметься як:

$$K_p = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4][\text{H}^+]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+][\text{OH}^-]}{K_w[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]}, \quad (10)$$

$$K_p = \frac{K_w}{K_a}. \quad (11)$$

Для перевірки викладеного вище було проведено pH-метричне титрування буферних розчинів HCl – НМТА – H<sub>2</sub>O за допомогою стандартного розчину хлоридної кислоти (рис. 5).

Аналіз даних, наведених на рис. 5, вказує, що експериментальна крива  $\lg \beta = f(C_{\text{HCl}}/C_{\text{НМТА}})$  описується рівнянням (7) лише після стрибка титрування. Причому стрибок титрування не відповідає еквімолярному співвідношенню компонентів, а становить 0.57 і 1.10. Це, ймовірно, обумовлено специфікою структури водних розчинів НМТА і гідратації в них іонів [27; 28]; до того ж НМТА здатний до самоасоціювання у водних розчинах, причому між молекулою НМТА і його протонною формою молекула води може виступати в якості місткової [29]. Слід зазначити, що стрибок титрування на розрахунковій кривій відповідає максимуму на експериментальній, що є достатньою умовою того, що експериментальна крива буде описуватись рівнянням (7) після стрибка титрування. Очевидно, для побудови математичної моделі, яка більш адекватно описувала б концентраційну залежність буферної ємності дослідженої системи необхідно додатково враховувати вищезазначені процеси. Для цього даних лише pH-метричного експерименту недостатньо; слід застосовувати інші фізико-хімічні методи дослідження (наприклад pH-метрію тощо).

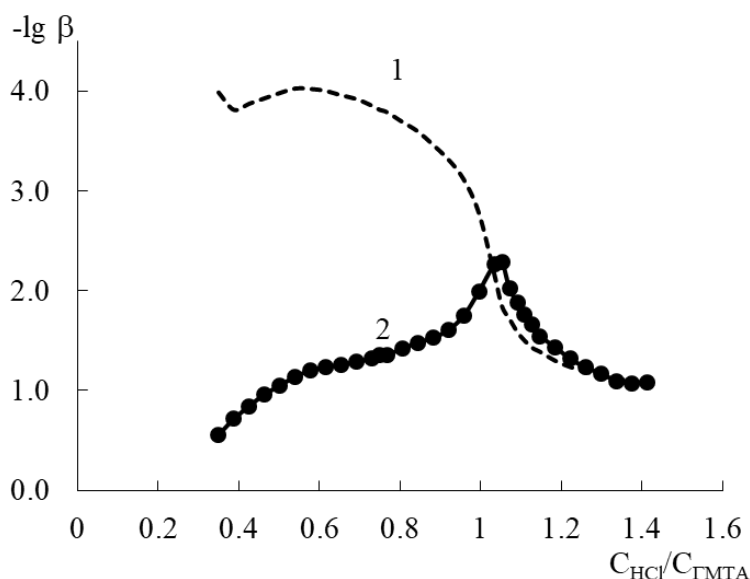


Fig. 5. Change in the buffer capacity of the solution 1.00 M HMTA - 0.10 M HCl.  $pH^0 = 5.00$ . Estimated data (1); experimental data (2).  
Рис. 5. Зміна буферної ємності розчину 1.00 М НМТА - 0.10 М НСІ.  $pH^0 = 5.00$ . Розрахункові дані (1); експериментальні дані (2).

Слід зазначити, що буферна ємність системи НМТА - НСІ - Н<sub>2</sub>О істотно залежить від концентрації та співвідношення компонентів у розчині, а вплив розведення на зміну кислотності буферних розчинів представлений на рис. 6.

З отриманих даних видно (рис. 6, криві 1а, 1b, 2а), що розведення в тисячу разів розчинів, які приготовлені на основі 1.00 М НМТА та 0.10 М НСІ ( $pH^0$  5.45 та 6.35), а також 2.50 М НМТА та 0.10 М НСІ ( $pH^0$  5.90), практично не

призводить до помітних змін значень рН. Подальше розбавлення вказаних систем очевидно призводить до кислотно каталізованого гідролітичного розкладу НМТА [16], що знайшло відображення на кривих  $pH = f(S)$ . Розведення буферного розчину 2.50 М НМТА - 0.10 М НСІ ( $pH$  6.85; рис. 6, крива 2b) навіть в десять раз призводить до помітних змін значень рН, на відміну від вищезазначеного.

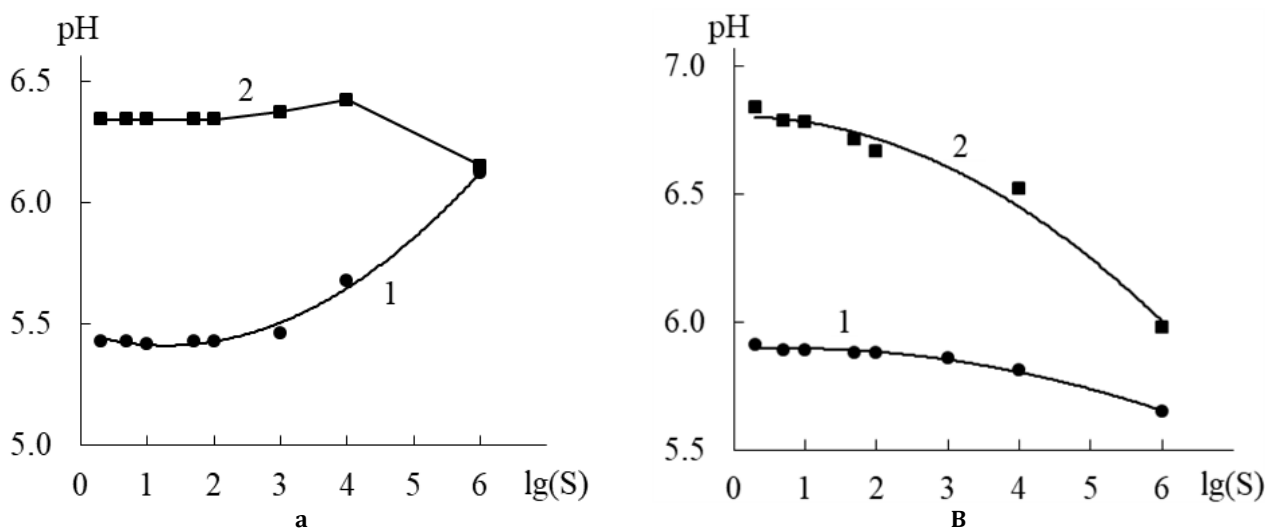


Fig. 6. Relation buffer solutions to dilution.  
Рис. 6. Відношення до розведення буферних розчинів.  
а) 1.00 М НМТА - 0.10 М НСІ; б) 2.50 М НМТА - 0.10 М НСІ.  
 $pH^0$ : 5.45 (1а); 5.90 (1б); 6.35 (2а); 6.85 (2б).

## Висновки

Таким чином, в даній роботі досліджено гідроліз НМТА ( $t = 1.0 \div 20.0$  °С;  $C_{\text{НМТА}}^0 = 0.10 \div$

1.0 М;  $pH^0 = 7.05 \div 8.25$ ) і буферну ємність системи 1.00 М НМТА - 0.10 М НСІ. Показано, що водні розчини НМТА бажано готувати підвищеної концентрації ( $\geq 0.50$  М) та

зберігати їх за кімнатної температури. Запропоновані математичні вирази, із використанням яких можна приготувати буферні розчини із заданим значенням рН (4.30 ÷ 7.50). Запропонована математична модель, яка в першому наближенні описує концентраційну залежність буферної ємності дослідженої системи. Встановлено, що розведення в тисячу раз буферних систем

(1.00 М НМТА – 0.10 М НСІ, рН<sup>0</sup> 5.45 та 6.35; 2.50 М НМТА – 0.10 М НСІ, рН<sup>0</sup> 5.90) практично не призводить до помітних змін значень рН. У подальшому планується більш детальне дослідження гідролізу НМТА у воді та рівноважних процесів в системі НМТА – НСІ – Н<sub>2</sub>O із залучення додаткових фізико-хімічних методів дослідження.

## References

- [1] Eller, K., Henkes, E., Rossbacher, R., Höke, H. (2005). Amines, Aliphatic. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. [http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02\\_001](http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02_001)
- [2] Kaur, N., Kishore, D. (2013) An insight into hexamethylenetetramine: a versatile reagent in organic synthesis. *J. Iran. Chem. Soc.* 10, 1193–1228. <http://dx.doi.org/10.1007/s13738-013-0260-2>
- [3] Ennan, A. A.-A., Khoma, R. E., Dlubovskii, R. M., Zukharenko, Yu. S., Bienkovska, T.S., Knysh, I. M. (2022) Mono- and bifunctional impregnated fiber chemosorbents for respiratory purpose. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 27(1), 6–36. (in Ukrainian). [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248297](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297)
- [4] Khoma, R. E., Shestaka, A. A., Shishkin, O. V., Baumer, V. N., Brusilovskii, Yu. E., Koroeva, L. V., Ennan, A. A., Gelmboldt, V. O. (2011). Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond. *Russ. J. Gen. Chem.*, 81(3), 620–621. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
- [5] Altinoz, M. A., Ozpinar, A., Ozpinar, A., Perez, J. L., Elmaci, İ. (2019). Methenamine's journey of 160 years: Repurposal of an old urinary antiseptic for treatment and hypoxic radiosensitization of cancers and glioblastoma. *Clin. Exp. Pharm. Physiol.*, 46(5), 407–412. <http://dx.doi.org/10.1111/1440-1681.13070>
- [6] Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Niband, M. S., Rajabi, H. R. (2008). Selective and sensitive spectrophotometric method for determination of sub-micro-molar amounts of aluminium ion. *J. Hazard. Mater.* 151(2–3), 642–648. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.037>
- [7] Kumar, S., Goswami, A. K., Purohit, D. N. (2003). A Review of Hydroxytriazenes. *Rev. Anal. Chem.* 22(1), 73–80. <http://dx.doi.org/10.1515/REVAC.2003.22.1.73>
- [8] Amin, A. S., Kassem, M. A., Mohammed, T. Y. (2015). Utilization of cloud-point extraction for colorimetric determination of trace amounts of thorium(IV) in real samples. *RSC Adv.* 5(64), 52095–52100. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA08806B>
- [9] Liu, Q., Yang, Y. C., Chen, N. H., Li, Y. M. (2018). Determination of Lead (II) in environmental water samples by resonance light scattering technology. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 392, 062099. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/392/6/062099>
- [10] Madrakian, T., Afkhami, A., Mousavi, A. (2007). Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium(VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction. *Talanta.* 71(2), 610–614. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2006.05.002>
- [11] Chebotarev, A. N. (2013). Composition and relative stability of ion-molecular forms that are realized in the system water – tetrafluoroboric acid – hexamethylenetetramine. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 18(3) 79–88. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31177](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31177) (in Russian)
- [12] Ombaka, O. (2020). Complexometric determination of zinc using hydroxytriazene as a metallochromic indicator. *Res. J. Life Sci. Bioinf. Pharm. Chem. Sci.* 6(5), 77–88. <http://dx.doi.org/10.26479/2020.0605.07>
- [13] Ruxiang, S., Li, Z., Shulian, C. (2017) Determination of high content cadmium in tin-lead solder by EDTA titration. *Metallurg. Anal.* 37(10), 79–83. <http://dx.doi.org/10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.010134>
- [14] Chen, X., Cai, C., Luo, H., Zhang, G. (2005). Study on the resonance light-scattering spectrum of anionic dye xylene orange-cetyltrimethylammonium-nucleic acids system and determination of nucleic acids at nanogram levels. *Spectrochim. Acta Part A.* 61(9), 2215–2220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2004.08.023>
- [15] Sife-Eldeen, Kh. A. (2013). Tracing of  $\gamma$ -radiation-induced electrical conductivity and pH change of hexamethylenetetramine aqueous solutions and its applications. *Appl. Radiat. Isotop.*, 74, 152–156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.12.004>
- [16] Strom Jr., J. G., Won Jun, H. (1980). Kinetics of hydrolysis of methenamine. *Pharm. Bull.* 69(11), 1261–1263. <http://dx.doi.org/10.1002/jps.2600691107>
- [17] Hutnan, M., Drtil, M., Derco, J., Mrafkova, L. (2005). Biodegradation of Hexamethylenetetramine in Anaerobic Baffled Reactor. *Pol. J. Environ. Stud.* 14(5), 585–591.
- [18] Takayanagi, T., Shimakami, N., Kurashina, M., Mizuguchi, H., Yabutani, T. (2016) Determination of the Acid-Base Dissociation Constant of Acid-Degradable Hexamethylenetetramine by Capillary Zone Electrophoresis. *Anal. Sci.* 32(12), 1327–1332. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.32.1327>
- [19] Novikov, Ju. V., Lastochkina, K. O., Boldina, Z. N. (1990). Metody issledovaniya kachestva vody vodoemov. Moscow, Medicina. (in Russian)
- [20] Sasongko, A., Nugroho, R. W., Mulyani, D. (2018). Ammonia determination in bottled water using spectrophotometer: comparison between Nessler and Berthelot methods. *J. Sains Teknol.* 7(1), 126–134. <http://dx.doi.org/10.23887/jstundiksha.v7i1.13009>
- [21] Gigante, A. C., Gotardo, M. A., Tognolli, J. O., Pezza, L., Pezza, H. R. (2004). Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven. *Microchem. J.* 77(1), 47–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2003.12.002>
- [22] Khoma, R.E., Gavrilenko, M.I. (2010). Anionic complexes as products of reactions in SO<sub>2</sub> – carbamide(acetamide) – H<sub>2</sub>O system. *Russ. J. Gen. Chem.* 10(5), 899–904. <https://doi.org/10.1134/s1070363210050051>



- [23] Khoma R.E., Shestaka A.A., Gavrilenko M.I., Sokhranenko G.P., Gelmboldt V.O. (2011). Complexing of Sulfur(IV) Oxide with Hexamethylenetetramine and Hexamethylenediamine in Aqueous Solutions. *Russ. J. Appl. Chem.*, 84(1), 17–24. <https://doi.org/10.1134/s1070427211010034>
- [24] Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Ishkov Yu.V., Bienkovska T.S., Rakhmitskaya E.M. (2021). Equilibrium Processes in  $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H-NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH-H}_2\text{O}$  Solutions. *Russ. J. Gen. Chem.* 91(4), 583–592. <https://doi.org/10.1134/s1070363221040010>
- [25] Vinogradoff V., Rimola A., Duvernay F., Danger G., Theulé P., Chiavassa T. (2012). The mechanism of hexamethylenetetramine (HMT) formation in the solid state at low temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14(35), 12309–12320. <https://doi.org/10.1039/c2cp41963g>
- [26] Urbansky, E. T., Schock, M. R. (2000). Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity. *J. Chem. Educ.* 77(12), 1640–1644. <http://dx.doi.org/10.1021/ed077p1640>
- [27] Carlsson, A.-C. C., Veiga, A. X., Erdélyi, M. (2014). Halogen Bonding in Solution. In: Metrangolo, P., Resnati, G. (Eds), *Halogen Bonding II. Topics in Current Chemistry*, 359, 49–67. [https://doi.org/10.1007/128\\_2014\\_607](https://doi.org/10.1007/128_2014_607)
- [28] Chettyankandy, P., Chand, A., Ghosh, R., Sarkar, S. K., Das, P., Chowdhuri, S. (2019). Effects of hexamethylenetetramine (HMTA) on the aqueous solution structure, dynamics and ion solvation scenario: A concentration and temperature dependent study with potential HMTA models. *J. Mol. Liq.* 296, 111820. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111820>
- [29] Aladko, L. S., Komarov, V. Yu., Manakov, A. Yu., Ancharov A. I. (2007). Phase diagram of the hexamethylenetetramine: water system. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 59(3-4), 389–391. <http://dx.doi.org/10.1007/s10847-007-9342-z>