

УДК 661.273.2:66.094.941:544.623

**Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>, А. А.-А. Эннан<sup>1</sup>, С. В. Водзинский<sup>1,2</sup>, А. Н. Чеботарев<sup>2</sup>,  
Л. Т. Осадчий<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека  
МОН и НАН Украины, Одесса, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
Одесса, Украина, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

## **ГИДРОЛИЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАМАТА МЕТИЛАММОНИЯ**

Проведено рН-метрическое, спектрофотометрическое и кондуктометрическое исследование кислотно-основных и электрохимических свойств водных растворов сульфамата метиламмония в диапазоне температур 293 – 313 К. Оценена степень гидролиза сульфамат-анионов. Рассчитано значение предельной молярной электропроводности путем экстраполяции по Шидловскому. Получены активационные параметры электропроводности водных растворов сульфамата метиламмония при 293 – 313 К.

Выявлено влияние начальной концентрации сульфамата метиламмония на степень его гидролиза и электрохимические свойства водных растворов. Отмечено относительное понижение подвижности ионов водорода в растворах сульфамата метиламмония, сравнимое с величиной подвижности при переносе по цепям Н-связей воды.

**Ключевые слова:** сульфамат метиламмония, гидролиз, электропроводность.

Сульфаминовая кислота, ее производные и соли (сульфаматы), как соединения с уникальными физико-химическими свойствами представляют научный интерес и имеют практическое значение. Они широко используются в гальванике, ядерной технике, энергетике, аналитической химии для определения нитрит- и хлорид-ионов, а также в ацидометрии; в качестве лекарственных препаратов, дезинфицирующих средств, гербицидов, реагентов и катализаторов органического синтеза [1-7].

Ранее нами [8] был предложен мягкий способ синтеза сульфамата метиламмония (MAS) с использованием оксида серы (IV) и тиоацетамида, который не требует использования агрессивных реагентов типа олеума и хлорсульфоновой кислоты, что выгодно отличает его от ранее известных [5]. Однако в литературе не найдены данные о гидролитической устойчивости и электропроводности водных растворов MAS. Поэтому детальное исследование кислотно-основных и электрохимических свойств водных растворов MAS с помощью методов рН- и кондуктометрии является, безусловно, актуальной задачей.

Целью работы было установление факторов, влияющих на кислотно-основные свойства и электропроводность водных растворов MAS.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В исследованиях использовали моногидрат MAS, синтезированный по оригинальной методике [8]. Для приготовления исследуемых растворов использовали дистиллированную воду. Для получения водных растворов, не содержащих растворенного молекулярного кислорода и оксида углерода (IV), при подготовке

дистиллята через него продували азот (предварительно очищенный пропусканием через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция). Ионы аммония определяли спектрофотометрически с помощью реактива Несслера [9].

Потенциометрические измерения проводили при помощи рН-метра типа рН-150М (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Белоруссия). Кондуктометрические исследования выполняли на кондуктометре Эксперт-002 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Для установления электрохимических свойств водных растворов ( $1 \cdot 10^{-4}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  М) MAS при 293, 298, 303, 308 и 313 К были проведены прямые рН- и кондуктометрические исследования указанных растворов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Гидролиз сульфата метиламмония

На рис. 1 представлена динамика изменения рН и электропроводности водных растворов MAS. Судя по результатам рН-метрического исследования (рис. 1а), в первые двое суток кислотность водных растворов MAS увеличивается с ростом содержания соли, что обусловлено гидролизом ее по катиону:

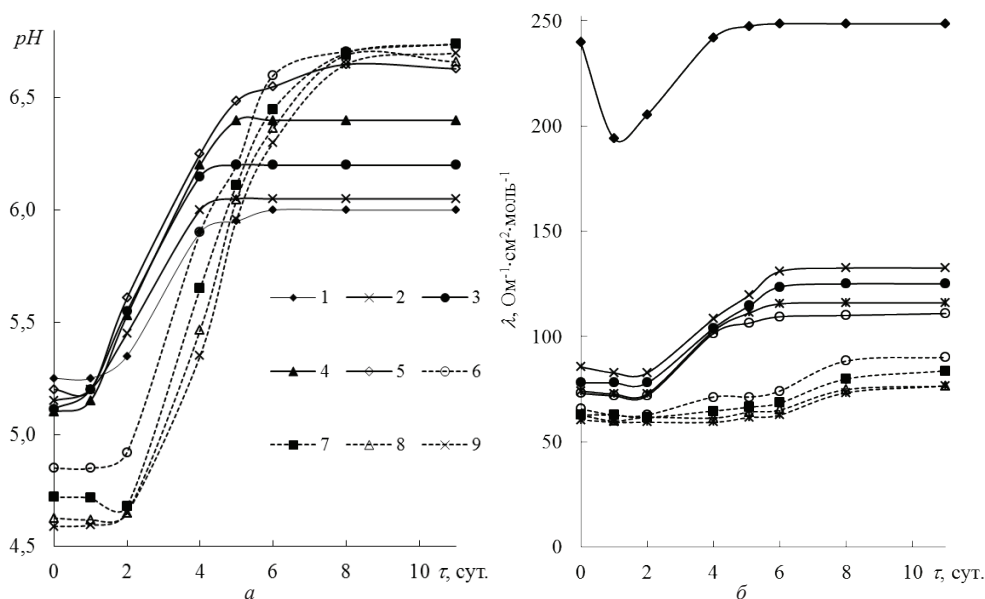
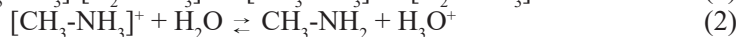


Рис. 1. Динамика изменения рН (а) и молярной электропроводности (б) водных растворов сульфата метиламмония при 293 К во времени.

Fig. 1. Dynamics of changes in pH (a) and molar conductivity (b) of methylammonium sulphamate aqueous solutions at 293 K in time.

$C_{MAS}^0 \cdot 10^3$  (M): 0,1 – 1; 0,4 – 2; 0,6 – 3; 0,8 – 4; 1,0 – 5;  
4,0 – 6; 6,0 – 7; 8,0 – 8; 10,0 – 9.

При дальнейшей изотермической выдержке указанных растворов наблюдается постепенное увеличение их рН и молярной электропроводности (рис. 1). Динамическое равновесие достигается на 6 сутки для растворов с начальной концентрацией MAS, равной  $(0,1 \div 2,0) \cdot 10^{-3}$  М и 8 сутки – для растворов с  $C_{MAS}^0 = (4,0 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$  М. Причем с ростом начального содержания MAS наблюдается уменьшение рН конечных растворов (рис. 1а).

Из литературы известно [1, 5], что сульфат аммония необратимо гидролизуется до сульфата аммония. В связи с этим нами было сделано предположение, что наблюдаемые изменения кислотности и электропроводности исследуемых растворов связаны с гидролизом сульфат-анионов (уравнение 3):



Степень гидролиза контролировали спектрофотометрически по содержанию ионов аммония в исследуемых растворах. Согласно полученным данным (рис. 2), в области концентраций  $(0,1 - 1,0) \cdot 10^{-3}$  М степень гидролиза MAS существенно не зависит от начального содержания соли и достигает 100%. Дальнейшее увеличение содержания MAS приводит к прямо пропорциональному снижению степени гидролиза. Указанная зависимость описывается уравнением (4) с коэффициентом достоверности аппроксимации  $R^2$ .

$$h = (107,13 \pm 0,98) - (5,649 \pm 0,157) \cdot 10^3 \cdot C_{MAS}^0; R^2 = 0,9938 \quad (4)$$

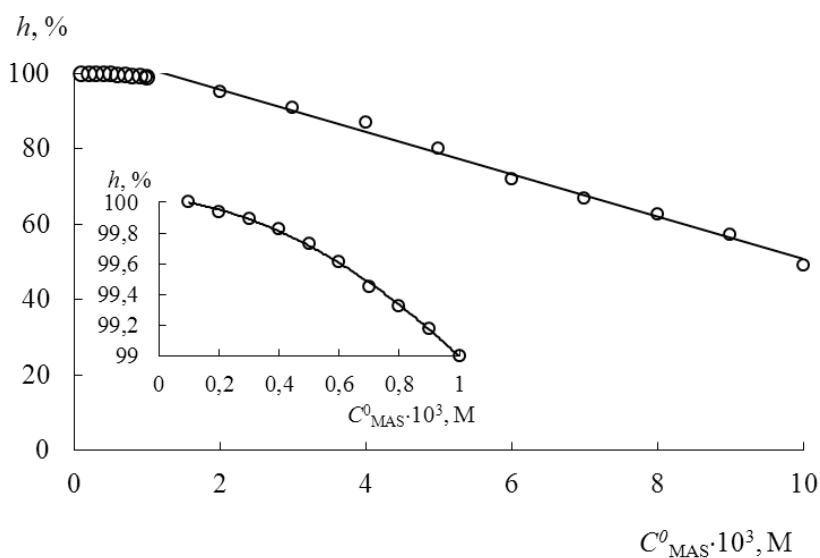


Рис. 2. Концентрационная зависимость степени гидролиза ( $h, \%$ ) сульфат-ионов при 293 К.

Fig. 2. The concentration dependence of sulfamate ions hydrolysis degree ( $h, \%$ ) at 293 K.

Таким образом, молярная электропроводность водных растворов MAS после наступления динамического равновесия при 293 К в области  $C_{MAS}^0 > 1,0 \cdot 10^{-3}$  М описывается уравнением (5), которое при  $C_{MAS}^0 \leq 1,0 \cdot 10^{-3}$  М вследствие выше описанных процессов преобразуется в уравнение (6).

$$\lambda_1 = \lambda_{H_2NSO_3}^0 \cdot a_{H_2NSO_3} + \lambda_{CH_3NH_3^+}^0 \cdot a_{CH_3NH_3^+} + \lambda_{NH_4^+}^0 \cdot a_{NH_4^+} + \lambda_{SO_3^{2-}}^0 \cdot a_{SO_3^{2-}} + \lambda_{H^+}^0 \cdot a_{H^+} \quad (5)$$

$$\lambda_2 = \lambda_{CH_3NH_3^+}^0 \cdot a_{CH_3NH_3^+} + \lambda_{NH_4^+}^0 \cdot a_{NH_4^+} + \lambda_{SO_3^{2-}}^0 \cdot a_{SO_3^{2-}} + \lambda_{H^+}^0 \cdot a_{H^+} \quad (6)$$

### Электропроводность водных растворов сульфата метиламмония

На рис. 3 представлены результаты кондукто- и pH-метрического исследования находящихся в равновесном состоянии водных растворов  $(0,1 - 10,0) \cdot 10^{-3}$  М MAS, в интервале температур 293 – 313 К. Судя по данным, представленным на рис. 3, увеличение температуры от 293 до 313 К сопровождается повышением электропроводности систем вследствие роста степени гидролиза (и как следствие роста pH), степени диссоциации электролитов и (или) подвижности образующихся ионов.

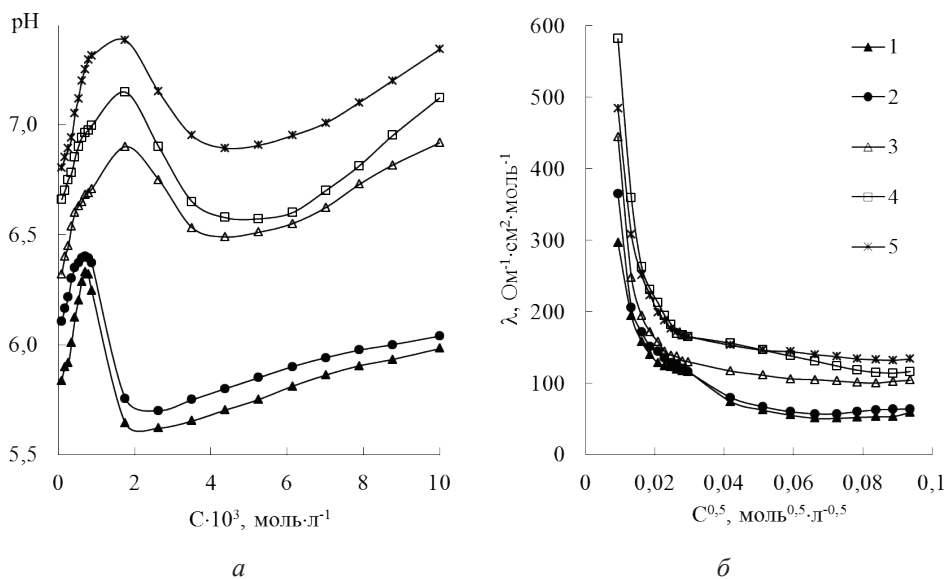


Рис. 3. Концентрационные зависимости pH (а) и молярной электропроводности (б) водных растворов сульфата метиламмония

Fig. 3. pH (a) and molar conductivity (b) concentration dependences of methylammonium sulphamate aqueous solutions.  
T, K: 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

Для описания поведения водных растворов MAS полученные данные по их электропроводности представлены как результат корреляционного анализа зависимости величины  $\lambda$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$ ) от молярной концентрации MAS (рис. 3б) в четырехпараметрической зависимости по Шидловскому (7), что описывает поведение слабых электролитов [10-12]:

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot C^{0.5} + B_2 \cdot C + B_3 \cdot C^{1.5}. \quad (7)$$

Как видно из рис. 3б, кривые  $\lambda = f(C^{0.5})$  «вогнуты» к оси абсцисс, что свидетельствует о межмолекулярной ассоциации в исследованных электролитных растворах. Величины достоверности аппроксимации ( $R^2 > 0,98$ ) свидетельствуют об удовлетворительных корреляциях по уравнению Шидловского (7) (таблица).

Таблица  
**Параметры уравнения Шидловского (7) для водных растворов  
 сульфата метиламмония**

Table

**Shidlovsky equation (7) parameters for  
 methylammonium sulfamate aqueous solutions**

T, K	$B_0$	$B_1 \cdot 10^{-3}$	$B_2 \cdot 10^{-4}$	$B_3 \cdot 10^{-7}$	$R^2$
$C_{\text{MAS}}^0 = (0,1 \div 1,0) \cdot 10^{-3} \text{M}$					
293	809,09	-81,58	300	-4,00	0,9984
298	1162,8	-131,2	600	-8,00	0,9888
303	1434,1	-161,1	700	-9,00	0,9932
308	1710,2	-179,3	700	-10,0	0,9971
313	1308,5	-130,7	500	-7,00	0,9961
$C_{\text{MAS}}^0 = (1,0 \div 10) \cdot 10^{-3} \text{M}$					
293	226,63	-4,861	3,307	-	0,9715
298	216,38	-4,421	3,037	-	0,9664
303	172,15	-1,757	1,093	-	0,9917
308	208,3	-1,523	0,533	-	0,9809
313	199,51	-1,395	0,728	-	0,9168

Значения предельной электропроводности ( $\lambda^0$ ), численно равны коэффициенту  $B_0$ . Полученные путем экстраполяции по Шидловскому экспериментальные значения предельной молярной электропроводности водных растворов с  $C_{\text{MAS}}^0 = (1,0 - 10,0) \cdot 10^{-4}$  моль/л (таблица) увеличиваются с ростом температуры от 293 до 308 К. Для растворов с более высокой концентрацией значение предельной молярной электропроводности существенно не зависит от температуры и  $\lambda^0$  равна  $206 \pm 19 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Согласно закону Кольрауша, для слабых электролитов [13] предельная электропроводность водных растворов MAS определяется выражением (8), а сульфата аммония-метиламмония  $(CH_3NH_3)(NH_4)SO_4$  – выражением (9):

$$\lambda_{MAS}^0 = \lambda_{H_2NSO_3^-}^0 \cdot (1 - h_{H_2NSO_3^-}^0) + \lambda_{CH_3NH_3^+}^0 \cdot (1 - h_{CH_3NH_3^+}^0) + \lambda_{NH_4^+}^0 \cdot h_{H_2NSO_3^-}^0 \cdot (1 - h_{NH_4^+}^0) + \lambda_{SO_3^{2-}}^0 \cdot h_{H_2NSO_3^-}^0 + \lambda_{H^+}^0 \cdot (h_{CH_3NH_3^+}^0 + h_{H_2NSO_3^-}^0 \cdot h_{NH_4^+}^0), \quad (8)$$

$$\lambda_{(CH_3NH_3)(NH_4)SO_4}^0 = \lambda_{CH_3NH_3^+}^0 \cdot (1 - h_{CH_3NH_3^+}^0) + \lambda_{NH_4^+}^0 \cdot (1 - h_{NH_4^+}^0) + \lambda_{SO_3^{2-}}^0 + \lambda_{H^+}^0 \cdot (h_{CH_3NH_3^+}^0 + h_{NH_4^+}^0), \quad (9)$$

где  $h_{H_2NSO_3^-}^0$ ,  $h_{CH_3NH_3^+}^0$ ,  $h_{NH_4^+}^0$  – степени гидролиза соответствующих ионов при бесконечном разбавлении.

Учитывая, тот факт, что предельные подвижности ионов гидроксония и гидроксида при 298 К равны 349,8 и 199,2 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> [14], соответственно, то

$$\lambda_{(CH_3NH_3)(NH_4)SO_4}^0 > \lambda^0(H_3O^+) > \lambda_{MAS}^0.$$

Последнее, очевидно, указывает на снижение подвижности ионов гидроксония в растворах MAS в концентрационном диапазоне  $(1,0 - 10,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л, по сравнению с величиной подвижности при переносе по цепям Н-связей воды.

Зависимость  $\ln \lambda$  от  $1000/T$  линейная, что позволяет определить эффективные энергии активации электропроводности [11, 15] (рис. 2.9). При переносе аналогии между уравнениями Аррениуса (10) и Эйринга (11) с кинетики на электропроводность проведен расчет энтальпии активации электропроводности по уравнению (12) и энтропии активации по уравнению (13) [16]. Величины  $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  приведены на рис. 4 и 5.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (10)$$

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (11)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T, \quad (12)$$

$$\Delta S^\ddagger = -205,8 + 19,15 \cdot \lg \lambda / T + E_a / T. \quad (13)$$

Отрицательные значения  $\Delta S^\ddagger$  (рис. 5) показывают, что в активированных комплексах атомы расположены более «компактно», чем в начальных системах, то есть при образовании активированных комплексов число вращательных и колебательных степеней свободы уменьшается.

Энтропийная и энтальпийная составляющие исследуемых процессов взаимно компенсируют друг друга (например, рис. 5). Компенсационный эффект выражается уравнением (14). В случае параметров уравнения (11) наблюдается также компенсационный эффект, который выражается уравнением (15).

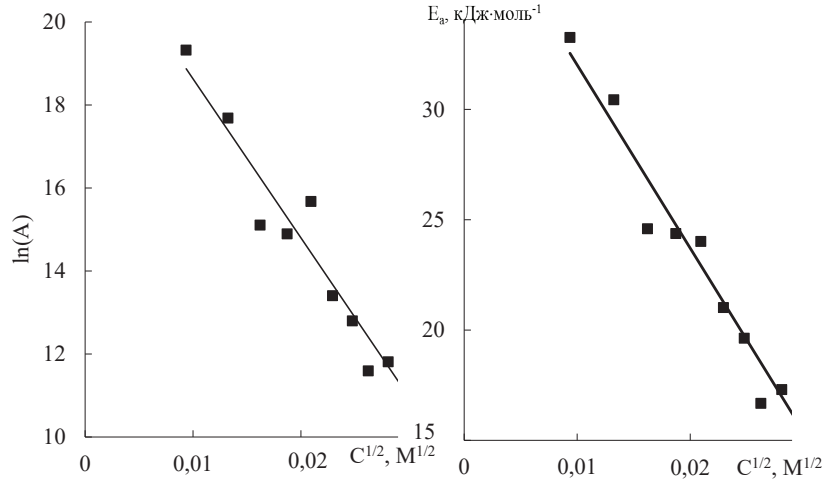


Рис. 4. Концентрационные зависимости активационных параметров электропроводности водных растворов MAS в интервале температур 298 – 303 К.

Fig. 4. Activation parameters concentration dependences of the methylammonium sulphamate aqueous solutions electrical conductivity at 298–303 K.

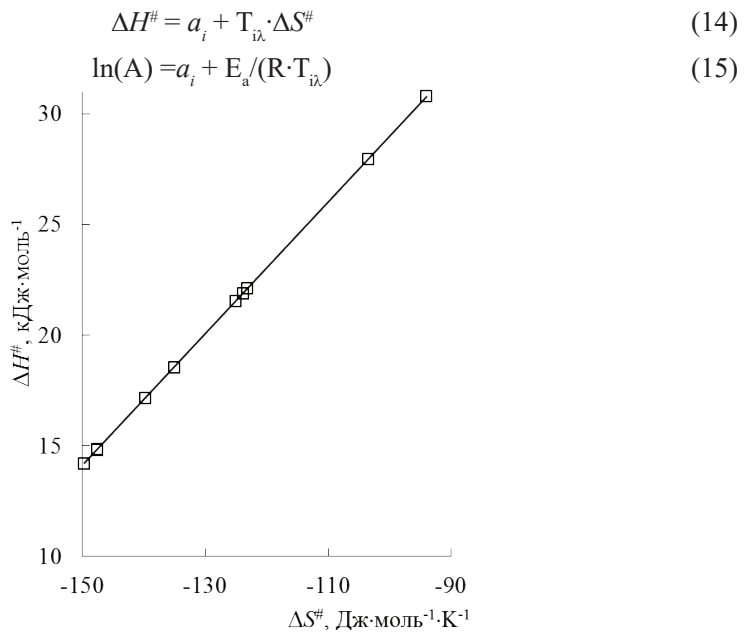


Рис. 5. Энтальпийно-энтропийная компенсация при электропроводности водных растворов сульфата метиламмония.

Fig. 5. Enthalpy-entropy compensation at methylammonium sulfamate aqueous solutions electrical conductivity.

Таким образом, путем обработки данных рН-метрических, кондуктометрических и спектрофотометрических исследований произведена оценка степени гидролиза сульфамата метиламония, а также получены активационные параметры электропроводности систем «сульфамат метиламония – вода» при 298 – 313 К. По аналогии с сульфаматом аммония [1] можно предположить, что MAS является потенциальным гербицидом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoshikubo K., Suzuki M.* Sulfamic acid and sulfamates. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. 2000. – 13 p. <https://dx.doi.org/10.1002/0471238961.1921120625151908.a01>
2. Pat. 7183246 USA, IC C11D 17/00. Cleaning/disinfectant composition to clean surfaces. Schulhoff J., Schaal C. Publ. 27.02.2007
3. *Максін В.І., Стандритчук О.З.* Диаграммы растворимости систем сульфамат никеля-вода, сульфамат кобальта-вода. // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 7. – С. 1079-1086.
4. *Gieling R.G., Babur M., Mamnani L., Burrows N., Telfer B.A., Carta F., Winum J.-Y., Scozzafava A., Supuran C.T., Williams K.J.* Antimetastatic Effect of Sulfamate Carbonic Anhydrase IX Inhibitors in Breast Carcinoma Xenografts. // J. Med. Chem. – 2012. – Vol. 55, N 11. – P. 5591-5600. <https://dx.doi.org/10.1021/jm300529u>
5. *Spillane W., Malaubier J.-B.* Sulfamic Acid and Its N- and O-Substituted Derivatives. // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114, N 4. – P. 2507-2586. <https://dx.doi.org/10.1021/cr400230c>
6. *Максін В.І., Стандритчук О.З., Максін В.В., Варганова А.Д.* Метод віддалення сульфамат-іонів. // Біоресурси і природокористування. – 2015. – Т. 7, № 3-4. – С. 28-34.
7. *Shankaraiah N., Kumar N.P., Amula S.B., Nekkanti S., Jeengar M.K., Naidu V.G.M., Reddy T.S., Kamal A.* One-pot synthesis of podophyllotoxin–thiourea congeners by employing  $NH_4SO_3/NaI$ : Anticancer activity, DNA topoisomerase-II inhibition, and apoptosis inducing agents. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2015. – Vol. 25, N 19. – P. 4239-4244. <https://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.07.100>
8. *Хама Р.Е., Мазета А.В., Гельмбольдт В.О., Шестака А.А., Короева Л.В., Цанко М.Д., Эннан А.А.* Синтез, спектральные характеристики и некоторые свойства сульфамината метиламония. Новый путь к производным сульфаминовой кислоты. // Журн. неорг. химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1939-1941. <https://dx.doi.org/10.1134/S0036023610120016>
9. *Чеботарьов О.М., Щербаківа Т.М., Гузенко О.М., Рахлицька О.М.* Аналітична хімія навколишнього середовища: методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів III курсу (денного відділення) та V курсу (заочного відділення) хімічного факультету. Одеськ. нац. ун-т імені І. І. Мечникова, 2013. – 58 с.
10. *Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С., Колкер А.М., Сафонова Л.П., Овчинникова В.Д., Тростин В.Н.* Ионная сольватация. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
11. *Хама Р.Е.* Электрохимические свойства системы «оксид серы (IV) – вода». // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 44-50. [https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31463](https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31463)
12. *Хама Р.Е.* Электрохимические свойства N-производных аминметансульфокислоты. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
13. *Стецук В.В.* Уточнение значений предельных молярных электропроводностей слабых кислот и оснований. // Вісник Харк. нац. ун-ту. Хімія. – 2013, № 1085. Вип. 22 (45). – С. 150-155.
14. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. 5-е изд., испр. И доп. – К.: Наукова думка, 1987. – С. 73.
15. *Хама Р.Е., Чеботарев А.Н., Калараиш К.Н., Осадчий Л.Т.* Электропроводность водных растворов N-алкилированных производных аминметансульфокислоты. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 16-28. [https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140798](https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798)
16. *Буданов В.В.* Об изложении теории активированного комплекса в курсе физической химии и расчетах активационных параметров химических реакций. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2007. – Т. 50, № 6. – С. 117-120.

Стаття надійшла до редакції 15.01.2020



**Р. Є. Хома<sup>1,2</sup>, А. А.-А. Эннан<sup>1</sup>, С. В. Водзінський<sup>1,2</sup>,  
О. М. Чеботарьов<sup>2</sup>, Л. Т. Осадчий<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна; e-mail: eskvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

## **ГІДРОЛІЗ І ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАМАТУ МЕТИЛАМОНІЮ**

Проведено рН-метричне, кондуктометричне і спектрофотометричне дослідження кислотно-основних і електрохімічних властивостей водних розчинів ( $1 \cdot 10^{-4}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  М) сульфамату метиламонію в діапазоні температур 293 – 313 К.

Збільшення значень рН і молярної електропровідності досліджених розчинів при їх зберіганні у часі пояснюється гідролітичним розпадом сульфатат-аніонів з утворенням сульфат-аніонів і катіонів амонію. В області концентрацій  $(0,1 - 1,0) \cdot 10^{-3}$  М ступінь гідролізу сульфатат-аніонів мало залежить від початкового вмісту солі та сягає 100%. Подальше збільшення концентрації солі призводить до прямо пропорційного зниження ступеня гідролізу.

Розраховані значення граничної молярної електропровідності шляхом екстраполяції за Шидловським. Виявлено вплив початкової концентрації сульфамату метиламонію на електрохімічні властивості водних розчинів. Отримані шляхом екстраполяції за Шидловським експериментальні значення граничної молярної електропровідності водних розчинів з початковою концентрацією сульфамату метиламонію  $(1,0 - 10,0) \cdot 10^{-4}$  М збільшуються з ростом температури від 293 до 308 К. Для розчинів з вищими концентраціями значення граничної молярної електропровідності істотно не залежить від температури і  $\lambda^0$  дорівнює  $206 \pm 19 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Отримані активаційні параметри електропровідності досліджених розчинів при 293 – 313 К. Відзначено відносне зниження рухливості іонів водню у досліджуваних розчинах, порівняне з величиною рухливості при перенесенні по ланцюгах Н-зв'язків води. Негативні значення  $\Delta S^\ddagger$  свідчать, що в активованих комплексах атоми розташовані більш «компактно», ніж в початкових системах, тобто при утворенні активованих комплексів число обертальних і коливальних ступенів свободи зменшується.

Відзначені компенсаційні ефекти в активаційних параметрах молярної електропровідності водних розчинів сульфамату метиламонію в області температур 293 – 313 К.

**Ключові слова:** сульфамат метиламонію, гідроліз, електропровідність.

R. E. Khoma<sup>1,2</sup>, A. A.-A. Ennan<sup>1</sup>, S. V. Vodzinskii<sup>1,2</sup>,

A. N. Chebotaryov<sup>2</sup>, L. T. Osadchiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,  
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: eskvar@ukr.net

<sup>2</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

## HYDROLYSIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF METHYLAMMONIUM SULFAMATE AQUEOUS SOLUTIONS

The pH-metric, conductometric and spectrophotometric study of the acid-base and electrochemical properties of methylammonium sulfamate aqueous solutions ( $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$  M) in the temperature range 293 – 313 K has been done.

The increase in pH and molar conductivity of the studied solutions during their storage over time is explained by the hydrolytic decomposition of sulfamate anions with the formation of sulfate anions and ammonium cations. In the concentration range  $(0,1 - 1,0) \cdot 10^{-3}$  M, the degree of hydrolysis of sulfamate anions depends slightly on the initial salt content and reaches 100%. A further increase in the salt content results a directly proportional decrease in the hydrolysis degree.

Limit molar conductivity values by Shydlovsky extrapolation are calculated. The influence of the initial concentration of methylammonium sulfamate on the electrochemical properties of aqueous solutions was revealed. The experimental values of the limit molar electrical conductivity of aqueous solutions obtained with an extrapolation of Shidlovsky with an initial concentrations of methylammonium sulfate  $(1,0 - 10,0) \cdot 10^{-3}$  M increase with increasing temperature from 293 to 308 K. For solutions with a higher concentration, the values of the limit molar electrical conductivity is independent on temperature and  $\lambda^0$  equals  $206 \pm 19 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

The activation parameters of the conductivity of the investigated solutions at 293 – 313 K were obtained. A relative decrease in the mobility of hydrogen ions in the test solutions was observed, comparable to the value of the mobility during the transfer along the H-bonds of water. The negative values of  $\Delta S^\ddagger$  indicate that the atoms in the activated complexes are located more «compactly» than in the original systems, that is, in the formation of the activated complexes the number of rotational and oscillatory degrees of freedom decreases.

The compensatory effects in the activation parameters of the molar electrical conductivity of aqueous solutions of methylammonium sulfamate in the temperature range 293 – 313K are indicated.

**Keywords:** methylammonium sulfamate, hydrolysis, electrical conductivity.

## REFERENCES

1. Yoshikubo K., Suzuki M. *Sulfamic acid and sulfamates*. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons., 2000, 13 p. <https://dx.doi.org/10.1002/0471238961.1921120625151908.a01>
2. Pat. 7183246 USA, IC C11D 17/00. *Cleaning/disinfectant composition to clean surfaces*. Schulhoff J., Schaal C. publ. 27.02.2007.
3. Maksin V.I., Standritchuk O.Z. *Solubility diagrams of the systems nickel sulfamate-water and cobalt sulfamate-water*. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2007, vol. 80, no 7, pp. 1048-1054.
4. Gieling R.G., Babur M., Mamnani L., Burrows N., Telfer B.A., Carta F., Winum J.-Y., Scozzafava A., Supuran C.T., Williams K.J. *Antimetastatic Effect of Sulfamate Carbonic Anhydrase IX Inhibitors in Breast Carcinoma Xenografts*. *J. Med. Chem.*, 2012, vol. 55, no 11, pp. 5591-5600. <https://dx.doi.org/10.1021/jm300529u>
5. Spillane W., Malaubier J.-B. *Sulfamic Acid and Its N- and O-Substituted Derivatives*. *Chemical Reviews.*, 2014, vol. 114, no 4, pp. 2507-2586. <https://dx.doi.org/10.1021/cr400230c>
6. Maksin V.I., Standritchuk O., Maksin V.V., Varganova A. *The method of separation of sulfamat-ions*. *Biol. Res. Nat. Manage.*, 2015, vol. 7, no 3-4, pp. 28-34.

7. Shankaraiah N., Kumar N.P., Amula S.B., Nekkanti S., Jeengar M.K., Naidu V.G.M., Reddy T.S., Kamal A. *One-pot synthesis of podophyllotoxin–thiourea congeners by employing  $NH_4SO_3H/NaI$ : Anticancer activity, DNA topoisomerase-II inhibition, and apoptosis inducing agents*. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2015, vol. 25, no 19, pp. 4239-4244. <https://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.07.100>
8. Khoma R.E., Mazepa A.V., Gelmboldt V.O., Shestaka A.A., Koroeva L.V., Tsapko M.D., Ennan A.A. *Synthesis, spectral characteristics, and some properties of methylammonium sulfamate monohydrate. A new route to sulfamic acid derivatives*. Rus. J. Inorg. Chem., 2010, vol. 55, no 12, pp. 1827-1829. <https://dx.doi.org/10.1134/S0036023610120016>
9. Chebotarov O.M., Shherbakova T.M., Guzenko O.M., Rakhlytska O.M. *Analitichna himija navkolishn'ogo seredovishha: metodichni vkazivki do laboratornih robit dlja studentiv III kursu (denного viddilennja) ta V kursu (zaochnogo viddilennja) himichnogo fakul'tetu*. Odes'k. nac. un-t imeni I. I. Mechnikova, 2013, 58 p. (in Ukrainian)
10. Krestov G.A., Novoselov N.P., Perehygin I.S., Kolker A.M., Safonova L.P., Ovchinnikova V.D., Trostin V.N. *Ion solvation*. Nauka, Moscow, 1987, 320 p. (in Russian)
11. Khoma R.E. *Electrochemical properties of «sulphur dioxide – water» system*. Visn. Odes. nac. univ., 2013, vol. 18, no 1, pp. 44-50. [https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31463](https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31463) (in Russian)
12. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acids N-Derivatives*. Visn. Odes. nac. univ., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
13. Stetsyk V.V. *The refinement of limiting molar conductivities of weak acids and bases*. Kharkov University Bull., 2013, no 1085, Chem. Ser., is. 22 (45), pp. 150-155. (in Russian)
14. Goronovsky I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Quick reference book on chemistry*. Naukova dumka, Kiev, 1987, p. 73. (in Russian)
15. Khoma R.E., Chebotarev A.N., Kalarash K.N., Osadchij L.T. *Conductivity of aminomethanesulphonic acids N-alkylated derivatives aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ., 2018, vol. 23, no 3, pp. 16-28. [https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140798](https://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798) (in Russian)
16. Budanov V.V. *Teaching of activated complex theory in the course of physical chemistry and in the calculations of activation parameters of chemical reactions*. Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya., 2007, vol. 50, no 6, pp. 117–120. (in Russian)