

installed. Conditional constants of the balance reaction complexformation was calculated ($K_{Hg(R1)} = 1,33 \cdot 10^5$, $K_{Hg(R2)} = 1,31 \cdot 10^5$, $K_{Hg(R3)} = 1,30 \cdot 10^5$). The bacterial and fungitsidus activity of streptocide, streptomycine and their metalocomplexes to pathogenic microorganism *Enterococcus*, *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* was studied.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хелатные комплексы ртути с цистеином и метионином, способ их получения и лекарственный препарат «Меркурид» - модулятор апоптоза, обладающий противоопухолевым, противовирусным, противопаразитарным и иммуномодулирующим действием [Текст] : пат. 2456001 Рос. Федерация: МПК Рос. Федерация: А61К 33/28, А61К 31/198, С01G 13/00, А61Р 35/00, А61Р 31/12, А61Р 37/02, А61Р 33/00 (2006.01) / Гусев С.Н., Гусев Р.С., Грамма А.И.; заявители и патентообладатели Гусев С.Н., Гусев Р.С., Грамма А.И. – № 2010107176/15; заявл. 26.02.10; опубл. 20.07.12, Бюл. № 25. – 3 с.
2. Бабко А. К. Металл - индикаторный метод изучения комплексов в растворе / А. К. Бабко, М. Й. Штокало. – К.: Наукова думка, 1969. – С. 100.
3. Гладышев В. П. Аналитическая химия ртути / В. П. Гладышев. – М.: Наука, 1974. – С. 224.
4. Пат. № 49538 А. Україна. МПК 7 С01G13/00. Спосіб визначення мікро кількостей меркурію (II) / Костенко Є. Є. ; заявник і власник патенту Національний університет харчових технологій. - № 2001128967; заявлено 25.12.01; Опубл. 16.09.2002, Бюл. № 9. – 4 с.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – С. 475.

Поступило до редакції 01.05.2015 р.

С. В. Качан
Київський національний педагогічний університет
імені М. П. Драгоманова

УДК 541.1 117:541.124.7

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ ДИСОЦІАЦІЇ АМІНІВ У ВОДНИХ І ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Застосування неводних розчинників для аналізу розширює коло сполук, які визначаються методами прямого титрування. Для оцінки можливостей і умов кислотно-основного титрування у неводних середовищах однією із характеристик слугують константи протонування (в загальному випадку – константи дисоціації), поряд з потенціалами нейтралізації і константами титрування.

У реальних умовах розчинники, як правило, містять домішки води і інших співрозчинників, які викривлюють їхні кислотно-основні властивості. Це викликає необхідність дослідження фізико-хімічних властивостей змішаних розчинників.

Аміни володіють яскраво вираженими токсичними властивостями, у природі здатні до проявів взаємодії з речовинами кислотного характеру. Поширеність, різноманітність хімічного складу у різних об'єктах навколишнього середовища, поряд із токсичністю їх самих, похідних і супутніх їм речовин, а також активні прояви взаємодії потребують детального вивчення кислотно-основних властивостей нітрогеновмісних органічних основ, причому в широкому інтервалі температур, а також при варіюванні вмісту органічних розчинників, які впливатимуть на силові показники амінів.

З літератури відомо, що константи і термодинамічні характеристики процесу дисоціації органічних кислот, кількісні розрахунки ступеня перебігу цих процесів, константи для органічних основ, у тому числі, нітрогеновмісних (В), одержані методом потенціометричного титрування у неводних і водно-органічних сумішах [1], відносяться до найбільш точних і широко вживаних. Це послужило основою вибору методу дослідження, переваги якого проаналізовані в [2,3].

Для створення нових, специфічних методів визначення амінів необхідно оперувати значеннями їхніх констант дисоціації у водних і водно-органічних розчинниках.

Задачею цього експериментального дослідження є визначення констант дисоціації (pK_{BH}^+) деяких основ у воді (I), у органічних розчинниках – етанолі, ЕТ (II), ацетоні, АЦ (III), ацетонітрилі, АН (IV), N,N-диметилформаміді, ДМФА (V), 1,4 – діоксані, ДО (VI), а також у відповідних водно-органічних сумішах з різним умістом органічного компонента – 25, 50 і 75 об.% методом потенціометричного титрування. Для роботи вибрані наступні моноаміни і аміноспирти: анілін (1), гексаметилентетрамін, ГМТА (2), піридин (3), триетаноламін, ТЕЛА (4), морфолін (5), діетаноламін, ДЕЛА (6), бензиламін, БА (7), моноетаноламін, МЕЛА (8), октиламін, ОА (9), піперидин (10). Указані основи наведені у відповідності зі зростанням їхньої сили у воді [4]. Використовувані реактиви попередньо підготовлені і очищені, їхні фізико-хімічні

характеристики відповідали літературним даним. Температура $(25 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ витримувалась сталою за допомогою водного термостата.

З метою оцінки впливу складу середовища на характер кислотно-основних рівноваг в ньому, нами попередньо проведений детальний літературний аналіз фізико-хімічних властивостей використаних органічних розчинників. Необхідно відмітити, що згідно [5], загальна основність (нуклеофільність) у ряду вказаних розчинників збільшується: $\text{АН} < \text{АЦ} < \text{ДО} < \text{ЕТ} < \text{ДМФА} < \text{вода}$, а, згідно [6], такі розчинники, як вода, етанол, N,N-диметилформамід і ацетон взаємодіють з катіонами через атоми кисню.

У табл. 1 наведені значення силових показників концентраційних констант дисоціації вказаних основ (1) – (10) у чистих розчинниках (I) – (IV). Результати окремих титрувань статистично оброблені, відхилення значень складає $\pm 0.01 \div \pm 0.05$. Аналіз відповідних значень pK_a за літературними даними, одержаними методом потенціометричного титрування, у більшості випадків відсутні. Слід відмітити, що ми зіткнулись з труднощами визначення констант дисоціації у чистих ДМФА і ДО, в зв'язку з неможливістю стандартизації шкали для вимірювань pH у середовищах (V) і (VI), тому такі експериментальні дані у табл. 1 відсутні.

Таблиця 1

**Логарифми констант дисоціації амінів і аміноспиртів
у розчинниках за даними потенціометричного титрування**

Основа	Серія	pK_a (вода)		Серія	pK_a (ЕТ)		Серія	pK_a (АН)		Серія	pK_a (АН)	
		експ	літ		експ	літ		експ	літ		експ	літ
Анілін (1)	I.1	4.82	4.58 4.60±0.01	II.1	3.92	3.73	III.1	2.16	-	IV.1	1.54	10.56
Гексаметилен-тетрамін (2)	I.2	4.82	4.88	II.2	4.35	-	III.2	5.30	-	IV.2	5.50	-
Піридин (3)	I.3	5.00	5.23	II.3	2.97	4.33	III.3	2.45	-	IV.3	2.90	12.20 12.33
Триетаноламін (4)	I.4	7.94	7.91 7.79±0.02	II.4	6.21	-	III.4	7.00	-	IV.4	6.97	-
Морфолін (5)	I.5	8.62	8.70	II.5	7.40	-	III.5	7.50	-	IV.5	7.40	16.61
Діетаноламін (6)	I.6	8.90	8.91 8.87±0.01	II.6	7.74	-	III.6	7.95	-	IV.6	7.95	-
Бензиламін (7)	I.7	9.35	9.36	II.7	7.26	-	III.7	6.92	-	IV.7	7.55	-
Моноетаноламін (8)	I.8	9.47	9.48 9.50±0.55	II.8	8.41	-	III.8	8.27	-	IV.8	8.35	17.53
Октиламін (9)	I.9	10.62	-	II.9	8.93	-	III.9	8.63	-	IV.9	8.97	-
Піперидин (10)	I.10	10.90	11.112	II.10	9.20	-	III.10	9.24	-	IV.10	8.90	18.92 25.32

Примітка. Послідовність розміщення нітрогеновмісних органічних основ відповідає зростанню величини pK_a у воді.

Одержані нами експериментальні величини pK_a корелюються з літературними даними (якщо вони наведені), що вказує на правильність і достовірність нашого підходу.

На рис. 1 показані залежності pK_a (орг. розчинник) від pK_a (вода), їхній характер – лінійний, за винятком основ (1) – (3), значення яких сильно випадають і не узгоджуються із лінійною залежністю.

У табл. 2 наведені значення pK_a для вказаних основ (1) – (10) у водно-органічних сумішах з різним вмістом (С, об. %) органічного компонента. Для всіх вивчених основ величини pK_a зменшуються з ростом концентрації органічного розчинника від 25 до 75 об.%, про що свідчать дані табл. 2 і рис. 2 (для прикладу, показана зміна pK_a (аніліну) у середовищах на основі (II-VI)). Ще чіткіше проявляється лінійна залежність відхилень pK_a від відповідних значень pK_a у воді (ΔpK_a , $\Delta pK_a = pK_a$ (зміш. розчинник) – pK_a (вода)). Але ступінь послаблення основності у водно-органічних середовищах за величинами ΔpK_a різний, і залежить як від електронодонорної здатності основи, так і від фізико-хімічних властивостей розчинника, в основному, його діелектричної проникності(ϵ).

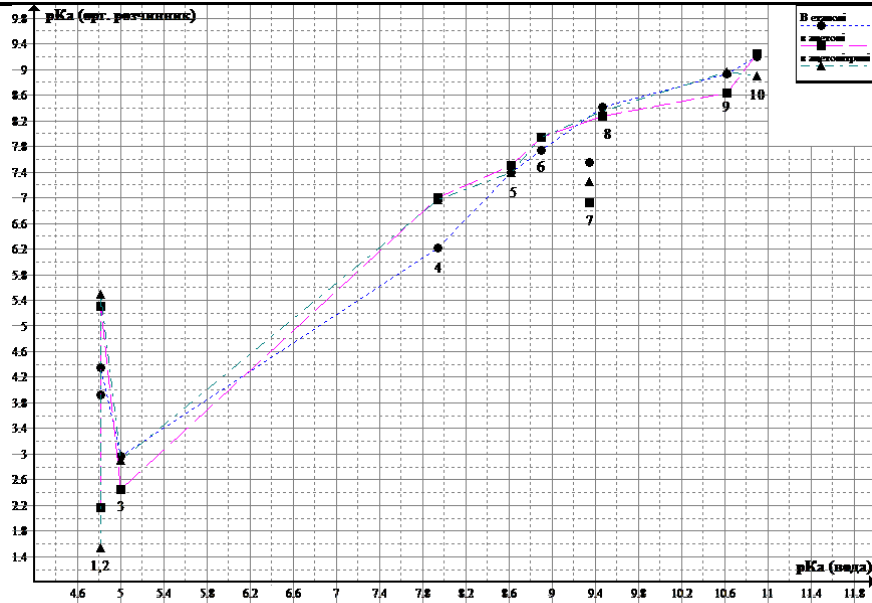


Рис. 1. Залежність значень pK_a амінів і аміноспиртів у органічних розчинах від значень pK_a у воді: 1 – анілін, 2 – гексаметилентетрамін, 3 – піридин, 4 – триетаноламін, 5 – морфолін, 6 – діетаноламін, 7 – бензиламін, 8 – моноетаноламін, 9 – октиламін, 10 – піперидин.

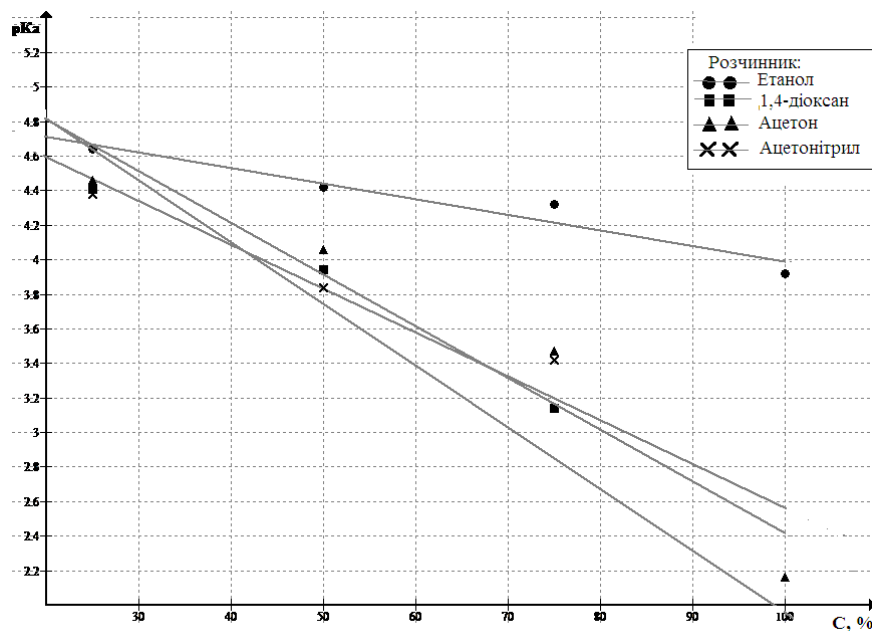


Рис. 2. Залежність величини pK_a аніліну у водно-органічних розчинах від умісту органічного розчинника

Проаналізувавши зміни величин pK_a кожного з досліджених амінів і аміноспиртів залежно від складу середовища, його \square , установили лінійний характер: зменшення \square (зростання \square^{-1}) приводить до зменшення pK_a (показано на прикладі октиламіну, рис. 3). Нелінійна залежність спостерігається для ГМТА, що зв'язано, напевне, з будовою цього аміну, який має чотири третинних атоми нітрогену. Аналіз графічних залежностей показує, що для слабких нітрогеновмісних органічних основ ($pK_a = 4-8$), а саме для: аніліну, піридину, ГМТА, морфоліну характер зміни різкіший, ніж для сильних ($pK_a > 8$): бензиламіну, октиламіну, піперидину.

Лінійні залежності апроксимовані рівнянням $pK_a = b_1 - b_2 \square^{-1}$; розраховані коефіцієнти b_1 і b_2 лінійної регресії, коефіцієнти кореляції і дисперсії.

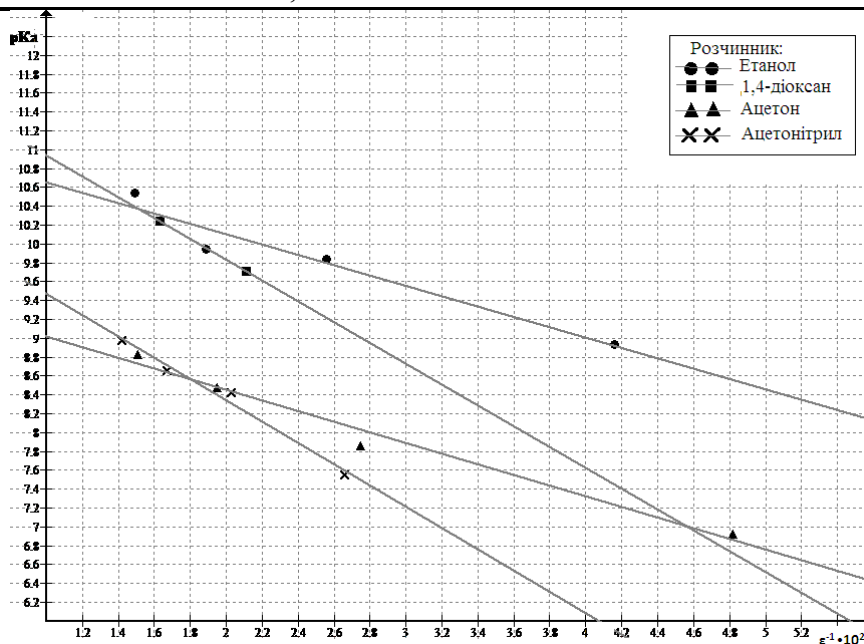


Рис. 3. Залежність величин pK_a октиламіну у водно-органічних розчинах від діелектричної проникності середовища

Таблиця 2

Значення силових показників амінів і аміноспиртів у водно-органічних сумішах при температурі $(25 \pm 0,1)^\circ C$

№ групи	Основа	pK_a у воді	pK_a у сумішах N, N- ДМФА – вода			pK_a у сумішах етанол – вода				pK_a у сумішах 1,4-діоксан – вода		
			20%	50%	70%	25%	50%	75%	100 %	25%	50%	75%
I.	Анілін (1)	4.82	3.37	3.19	2.92	4.64	4.42	4.32	3.92	4.41	3.94	3.14
	Гексаметилен-тетрамін (2)	4.82	-	-	-	4.61	4.60	4.55	4.35	4.76	4.70	4.58
	Піридин (3)	5.00	3.68	3.33	3.14	5.04	4.50	4.16	2.97	5.00	4.23	3.29
	Морфолін (5)	8.62	-	-	-	8.46	8.37	8.56	7.40	8.48	8.29	7.92
	Бензиламін (7)	9.35	-	-	-	9.17	8.85	8.72	7.26	9.12	8.70	8.18
	Октиламін (9)	10.62	8.97	8.87	8.82	10.54	9.94	9.84	8.93	10.24	9.71	9.15
	Піперидин(10)	10.90	-	-	-	10.61	10.28	10.10	9.20	10.59	10.24	9.62
II.	Триетаноламін (4)	7.94	-	-	-	7.61	7.50	7.27	6.21			
	Діетаноламін (6)	8.90	-	-	-	8.78	8.70	8.59	7.74			
	Моноетаноламін (8)	9.47	-	-	-	9.27	9.25	9.10	8.41			

№ групи	Основа	pK_a у воді	pK_a у сумішах ацетон – вода				pK_a у сумішах ацетонітрил – вода			
			25%	50%	75%	100%	25%	50%	75%	100%
I.	Анілін (1)	4.82	4.46	4.06	3.47	2.16	4.38	3.84	3.42	1.54
	Гексаметилен-тетрамін (2)	4.82	4.79	4.84	4.86	5.30	4.79	4.91	4.96	5.50
	Піридин (3)	5.00	4.90	4.62	3.62	2.45	4.87	4.38	3.78	2.90
	Морфолін (5)	8.62	8.25	8.16	8.06	7.50	8.44	8.26	8.06	7.40
	Бензиламін (7)	9.35	8.83	8.48	7.86	6.92	8.98	8.66	8.42	7.55
	Октиламін (9)	10.62	10.50	10.26	10.00	8.63	9.98	9.63	9.35	8.97
	Піперидин (10)	10.90	10.10	10.02	9.80	9.24	10.21	10.00	9.80	8.90
II.	Триетаноламін (4)	7.94	7.63	7.57	7.28	7.00	7.70	7.54	7.47	6.97
	Діетаноламін (6)	8.90	8.62	8.50	8.43	7.95	8.58	8.58	8.42	7.95
	Моноетаноламін (8)	9.47	8.82	8.77	8.75	8.27	9.05	8.78	8.75	8.35

Примітка. Нітрогеновмісні органічні основи розділені на дві групи – аміни (I) і аміноспирти (II).

Визначені нами величини рКа нітрогеновмісних органічних основ, які відповідають їхній електронодонорній здатності у воді та органічних розчинниках, дозволили побудувати ряди основності. Ряд основності вивчених амінів у воді складає: анілін □ ГМТА □ піридин □ ТЕЛА □ морфолін □ ДЕЛА □ БА □ МЕЛА □ ОА □ піперидин. Як встановлено нами, основність у етанолі відповідає послідовності: ГМТА □ ТЕЛА □ морфолін □ БА □ ДЕЛА □ МЕЛА □ ОА □ піперидин. Основність у ацетоні: ГМТА □ БА □ ТЕЛА □ морфолін □ ДЕЛА □ МЕЛА □ ОА □ піперидин, а основність у ацетонітрилі – наступна: ГМТА □ ТЕЛА □ морфолін □ БА □ ДЕЛА □ МЕЛА □ ОА □ піперидин.

Одержані нами результати можуть бути застосовані для створення простих титриметричних методик визначення вмісту нітрогеновмісних органічних основ у різних об'єктах, а також з метою моніторингу стану навколишнього середовища.

РЕЗЮМЕ

Методом потенціометричного титрування визначені константи дисоціації деяких амінів, аміноспиртів у воді, органічних розчинниках (етанолі, ацетоні, ацетонітрилі, N,N-диметилформаміді, 1,4-діоксані) і водно-органічних сумішах на їхній основі. Встановлені закономірності зміни величин рКа в залежності від електронодонорної здатності аміну та складу водно-органічного середовища.

РЕЗЮМЕ

Методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации некоторых аминов, аминспиртов в воде, органических растворителях (этанол, ацетон, ацетонитрил, N,N-диметилформамид, 1,4-диоксан) и водно-органических смесях на их основе. Установлены закономерности изменения величин рКа в зависимости от электронодонорной способности амина и состава водно-органической среды.

SUMMARY

Concentrative constants dissociation of some amines and amine alcohols have been determined through the method of potentiometric titration. Such mediums as water, organic solvent (ethanol, acetone, acetonitrile, dimethylformamide, dioxane) and water organic mixtures on the base of the solvent have been chosen. The regularity of the value changes of pKa in dependence of electron-donor abilities of amine and composition of water-organic medium have been established.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян. – Харьков: Изд. ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. – 326 с.
2. Денеш И. Титрование в неводных средах / И. Денеш. – М.: Мир, 1971. – 416 с.
3. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
4. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент – М., Л.: Химия, 1964. – 179 с.
5. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Л.: Химия, 1967. – 356 с.
6. Титриметрические методы анализа неводных растворов / Под ред. В. Д. Безуглого. – М.: Химия, 1986. – 384 с.

Поступило до редакції 03.04.2015 р.

Л. Я. Нечитайло, Г. М. Ерстенюк
Івано-Франківський національний медичний університет

УДК 543.3 + 628.161.2

ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПИТНОЇ ВОДИ ВІД НІТРАТ-ЙОНІВ

Екологічна ситуація, що склалася сьогодні в Україні, зумовила значне забруднення природних джерел водопостачання різноманітними хімічними речовинами, зокрема нітратами. Дана проблема безперечно є гострою для України, де величезні площі зайняті сільськогосподарськими угіддями. Хімізація сільського господарства виявляється дуже небезпечною при порушеннях технологічних норм застосування та зберігання хімічних речовин [1]. Як наслідок, в багатьох сільських районах України з інтенсивним використанням мінеральних і органічних добрив, питна вода містить нітрати в кількостях, що перевищують гранично допустиму концентрацію [2].

Аналіз стану питної води джерел Прикарпатського регіону [3, 4] показав, що частина жителів краю споживає воду, де вміст нітратів перевищує не тільки фізіологічні межі, а й гранично допустимі норми, що зумовлює зростання нітратного навантаження на живі організми. З літературних даних [5, 6] відомо, що токсична дія нітратів зумовлює порушення метаболічних процесів в організмі людини