

9. Koppel I.A., Palm V.A. // *Advances in Linear Free Energy Relationships*. London; New York: Plenum Press, 1972. – P. 203-280.
10. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых кислот с пикрилхлоридом в бензоле // *Журн. общ. химии*. – 1973. – Т. 43. – Вып. 10. – С. 2198-2202.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупе Э. *Органические растворители*. М.: ИЛ, 1958. – 520 с.
12. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. – 541 с.
13. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // *Журн. общ. химии*. – 1973. – Т. 43. – Вып. 10. – С. 2194-2198.
14. Kreuzkamp N., Schindler H. // *Arch. Pharm.* – 1960. – Bd 293, N 3. – S. 296-305.
15. Янчук Н.И. Общий основной катализ органическими основаниями реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с пикрилхлоридом в бензоле // *Журн. общ. химии*. – 1996. – Т. 64. – Вып. 10. – С. 1661-1665.
16. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // *Журн. общ. химии*. – 1984. – Т. 45. – Вып. 12. – С. 2663-2669.
17. Доерфель К. *Статистика в аналитической химии*. М.: Мир. 1969. – 248 с.

Поступило до Редакції 1.11.2002 р.

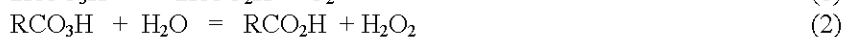
М.Є.Блажеєвський

Національна фармацевтична академія України, м. Харків

УДК 541.134

ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ПЕРОКСИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЙОГО ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА

Вивченню оксидаційних властивостей пероксикарбонových кислот методом окредметрії присвячена невелика кількість робіт [1–3]. Це обумовлено, мабуть, особливостями поведінки пероксикарбонových кислот у водних розчинах і, перш за все, – їх вираженою термодинамічною нестійкістю, а також ускладненнями, пов'язаними із реалізацією рівноважного стану на індикаторному електроді. Внаслідок самочинного перебігу реакцій диспропорціонування (1) та гідролізу (2) водні розчини пероксикислот містять вільний кисень, пероксид водню і відповідні карбонові кислоти:



Тому у водних розчинах пероксикарбонových кислот поряд із пероксикислотою можуть додатково співіснувати ще декілька редокс-систем, утворених між продуктами їх розкладення. Очевидно, три побічних катодних процеси можуть ускладнювати досягнення рівноваги на індикаторному електроді і приводити до встановлення змішаного (компромісного) потенціалу: відновлення кисню до пероксиду водню, а відтак – до води, а також кисню до води, причому пероксид водню може приймати участь водночас і в анодному процесі. У випадку гладких платинових електродів у розбавлених розчинах пероксикислот спостерігаються ознаки порушення рівноваги на електроді: збільшення розкиду показань, повільне встановлення стійких значень потенціалів, їх залежність від умов перемішування розчину, а також стану поверхні електроду. Проте слід зазначити, що розглянуті процеси самочинного розкладення пероксикарбонových кислот у нормальних умовах кінетично загальмовані і перебігають настільки повільно, що ними можна знехтувати. У щойно виготовлених розчинах пероксикислот утворення пероксиду водню спостерігається лише у сильноокислих чи сильнолужних розчинах, а вміст кисню знаходиться на рівні величини його фонового значення ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ М).

За рахунок вибору відповідного електродного матеріалу та створення належних умов, сприятливих для забезпечення кінетичної стійкості хімічної рівноваги, вдається досягнути стабільних значень стаціонарного потенціалу із задовільною репродуктивністю. Потенціал електроду за своєю природою, напевне, є змішаним, який виникає в результаті компенсації катодного струму реакції відновлення пероксикислоти анодним струмом реакції окиснення води.

Зрозуміло, що знання реальних потенціалів, зазвичай, є більш цінним, ніж стандартних потенціалів. Разом з тим слід пам'ятати, що значення реального потенціалу залежать також від потенціалу рідинного сполучення, який виникає між електродом порівняння і досліджуваним напівелементом. Тому порівнювати значення величин реальних потенціалів між собою коректно лише за умови, коли останні були одержані в однакових умовах.

На прикладі широкого кола різних за природою аліфатичних пероксикарбонових кислот з використанням скляного окредметричного електроду ЭО-021 показано, що залежність реального потенціалу ϕ від рН розчину знаходиться у відповідності до такої, розрахованої за рівнянням Нернста для оборотної пари $\text{RCO}_3\text{H} / \text{RCO}_2\text{H}, \text{H}_2\text{O}$ ($\text{HO}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_3\text{H} / \text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}, \text{H}_2\text{O}$) і може бути з успіхом використана на практиці для прогнозування окисаційної здатності пероксикарбонових кислот у водних розчинах.

Для вимірювань збирали гальванічне коло без переносу, складеного з окредметричного скляного електроду ЭО-021 та хлороаргентумного, насиченого хлоридом калію (х.н.е.); електрорушійну силу реестрували цифровим лабораторним іонімом І-130 (НПО "Аналитприбор") з точністю $\pm 1\text{мВ}$. Усе решта, як в роботі [2]. Значення величин реальних потенціалів пероксикислот одержані при нормальних умовах і іонній силі розчину 0.02 (KCl) стосовно х.н.е.

Як приклад, на рис. 1 і 2 наведені залежності потенціалу водних розчинів пероцтової (ПОК) та дипероксигександіової кислот (ДПАК) ϕ від рН, одержані експериментально та розраховані за рівнянням Нернста. Розрахунок теоретичних кривих виконаний за рівняннями відповідно (9) і (10) при $\text{Сох} = \text{Сред} = 1\text{М}$; значення ϕ^0 для вказаних систем умовно прийняті за нуль. Вони свідчать про адекватність запропонованих рівнянь експериментально одержаним залежностям $\phi = f(\text{pH})$.

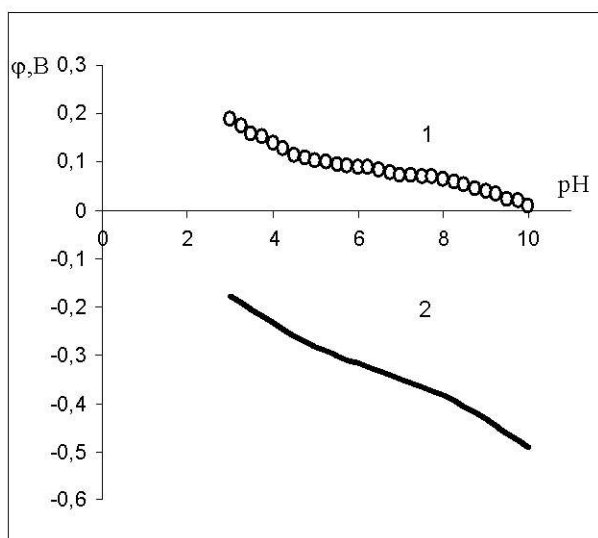


Рис. 1. Експериментальна (1) та теоретична (2) залежності ϕ від рН для пероцтової кислоти. $\text{Спк} = 0.003\text{ М}$.

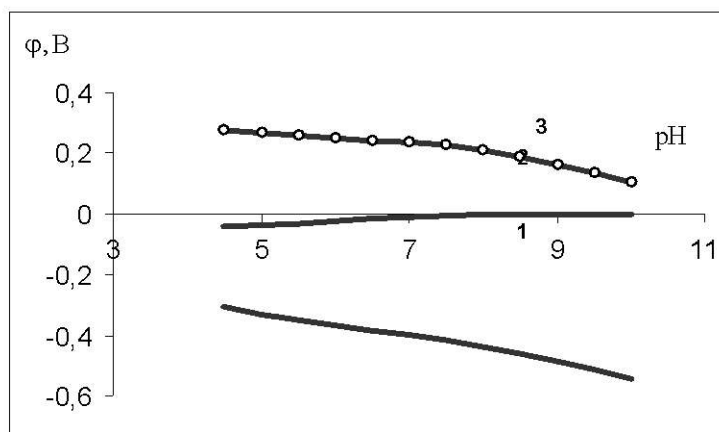


Рис.2. Теоретична (1) та експериментальна (3) залежності ϕ від рН для ДПАК; (2) - вдаваний стандартний окисно-відновний потенціал. $\text{Спк} = 0.002\text{ М}$

Очевидно, що крива $\phi = f(\text{pH})$ є індивідуальною характеристикою даної окисно-відновної системи пероксикислоти, оскільки її вигляд визначається числом і природою протонуваних груп як окисненої, так і відновленої форми пероксикислоти. Величини констант протолітичної дисоціації визначаються графічно, значення абсцис у точках перегину двох лінійних ділянок дорівнюють показнику константи дисоціації відновленої, – а відтак окисненої форми відповідно. Для двоосновних пероксикарбонових кислот значення pK_a менш показові, оскільки є дещо наближеними: константи дисоціації для них є вельми близькі за значеннями ($K_{a1}^r \geq K_{a2}^r$; $K_{a1}^o \geq K_{a2}^o$), а процеси протолізу накладаються один на інший.

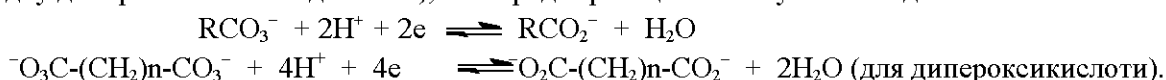
Це призводить до зникнення на кривій $\phi = f(\text{pH})$ лінійної ділянки із нахилом $-\frac{9}{4}$ і більш розтягнутому відносно осі абсцис згину кривої.

Виконання дослідів при сталій достатньо малій йонній силі дозволяє коефіцієнти активності покласти постійними і прирівняти до одиниці. Та обставина, що коефіцієнти активності різних продуктів протолітичної дисоціації входять як у чисельник, так і у знаменник рівняння Нернста, дозволяє у певній мірі компенсувати їх вплив на редокс-потенціал системи. Тому експериментально знайдені константи протолітичної дисоціації суттєво не різняться від істинних термодинамічних значень. Як показали розрахунки, вплив концентрації і йонної сили незначний і практично лежить у середині довірчого інтервалу точності вимірювання (± 5 мВ).

Як приклад, в таблиці приведені показники констант дисоціації деяких пероксикарбонових кислот, знайдених зазначеним вище методом.

Перейдемо тепер до виведення узагальненого рівняння окисно-відновної системи пероксикарбонова кислота – карбонова кислота, вода.

Виходячи із припущення, що активним окисником і спряженим відновником в системі виступають аніони (у випадку дипероксикислот – діаніони), електродні реакції матимуть вигляд:



Таблиця

Значення рКа моно- і дипероксикарбонових кислот

№ п/п	Пероксикарбонова кислота	Знайдені рКа (рКа ¹ , рКа ²)* методом		
		Окредметрії**	рН-потенціометрії	δ
1	Пероцтова	8.2	8.15 \pm 0.03	+0.05
2	Пероксипропанова	8.2	8.20 \pm 0.03	0
3	Пероксиоктанова	8.5***	8.50 \pm 0.03	0
4	Пероксидеканова	8.6***	8.65 \pm 0.04	-0.05
5	Дипероксибутандіова	7.4; 8.4	7.37; 8.37	+0.03
6	Дипероксипентандіова	7.6; 8.45	7.55; 8.41	+0.05 -0.01
7	Дипероксигенсандіова	7.6; 8.7	7.56; 8.67	+0.04 -0.03
8	Дипероксинонандіова	8.0; 9.1	8.08; 9.19	-0.08 -0.09
9	Дипероксидекандіова	7.8; 8.5	7.68; 8.35	+0.12 +0.15

* йонна сила розчину 0.02 (KCl), 25°C ;

** $\Delta\text{pKa} \leq \pm 0.15$; $C_{\text{тнк}} = 0.002 \div 0.003$ М.

*** розчини містили 6 % (мас.) етанолу.

При умові постійності коефіцієнтів активності рівняння Нернста для редокс-потенціалу набуває вигляду: для одноосновної пероксикислоти

$$\varphi = \varphi_{\text{RCO}_3^- / \text{RCO}_2^-, \text{H}_2\text{O}} + \frac{9}{2} \lg \frac{[\text{RCO}_3^-]}{[\text{RCO}_2^-]} + \frac{9}{2} \lg [H^+]^2 \quad (1), \text{ для дипероксикислоти}$$

$$\varphi = \varphi_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3)_2^- / (\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2)_2^-, \text{H}_2\text{O}} + \frac{9}{4} \lg \frac{[(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3)_2^-]}{[(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2)_2^-]} + \frac{9}{4} \lg [H^+]^4$$

(2)

Якщо концентрації окисненої і відновленої форм виразити через добуток мольних часток аніонів на аналітичну (загальну) концентрацію пероксикислоти:

$$[\text{RCO}_3^-] = C_{\text{RCO}_3\text{H}}^0 \times \alpha_{\text{RCO}_3^-} = C_{\text{RCO}_3\text{H}}^0 \cdot \frac{K_{\text{RCO}_3\text{H}}^a}{K_{\text{RCO}_3\text{H}}^a + [H^+]}$$

(3) для дипероксикислоти

$$[(CH_2)_n(CO_3)_2]^{2-} = C_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^{\circ} \times \alpha_{(CH_2)_n(CO_3)_2^{2-}} = C_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^{\circ} \times \frac{K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_3H)CO_3^-}^a}{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot [H^+] + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_3H)CO_3^-}^a}$$

(4) карбонової кислоти

$$[RCO_2^-] = C_{RCO_2H}^{\circ} \times \alpha_{RCO_2^-} = C_{RCO_2H}^{\circ} \cdot \frac{K_{RCO_2H}^a}{K_{RCO_2H}^a + [H^+]}$$

(5) і для дикарбонової кислоти

$$[(CH_2)_n(CO_2)_2]^{2-} = C_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^{\circ} \times \alpha_{(CH_2)_n(CO_2)_2^{2-}} = C_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^{\circ} \times \frac{K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_2H)CO_2^-}^a}{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot [H^+] + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_2H)CO_2^-}^a}$$

(6) і підставити у рівняння (3-6), одержимо вираз для електродного потенціалу φ у загальному вигляді:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_{RCO_3^- / RCO_2^-, H_2O}^{\circ} + \frac{\mathcal{G}}{2} lq \frac{K_{RCO_3H}^a}{[H^+] + K_{RCO_3H}^a} - \frac{\mathcal{G}}{2} lq \frac{K_{RCO_2H}^a}{[H^+] + K_{RCO_2H}^a} + \frac{\mathcal{G}}{2} lq [H^+]^2 + \frac{\mathcal{G}}{2} lq \frac{C_{RCO_3H}^{\circ}}{C_{RCO_2H}^{\circ}} = \\ &= \varphi_{RCO_3^- / RCO_2^-, H_2O}^{\circ} + \frac{\mathcal{G}}{2} lq \frac{K_{RCO_3H}^a}{K_{RCO_2H}^a} + \frac{\mathcal{G}}{2} lq \frac{[H^+] + K_{RCO_2H}^a}{[H^+] + K_{RCO_3H}^a} + \frac{\mathcal{G}}{2} lq [H^+]^2 + \frac{\mathcal{G}}{2} lq \frac{C_{RCO_3H}^{\circ}}{C_{RCO_2H}^{\circ}} \end{aligned}$$

(7)

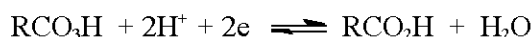
$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_{(CH_2)_n(CO_3)_2^{2-} / (CH_2)_n(CO_2)_2^{2-}, H_2O}^{\circ} + \frac{\mathcal{G}}{4} lq \frac{K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_3H)CO_3^-}^a}{K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_2H)CO_2^-}^a} + \frac{\mathcal{G}}{4} lq [H^+]^4 + \\ &+ \frac{\mathcal{G}}{4} lq \frac{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot [H^+] + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_2H)CO_2^-}^a}{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot [H^+] + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_3H)CO_3^-}^a} + \frac{\mathcal{G}}{4} lq \frac{C_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^{\circ}}{C_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^{\circ}} \end{aligned}$$

(8)

Аналогічно можна записати рівняння, коли окиснена і відновлена форми пероксикислоти перебувають у вигляді протонуваних частинок.

Електродні реакції у цьому випадку можуть бути зображені рівняннями:

для монопероксикислот



та для дипероксикислот, а рівняння електродного потенціалу виглядають відповідно наступним чином:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_{RCO_3H / RCO_2H, H_2O}^{\circ} + \frac{\mathcal{G}}{2} lq \frac{K_{RCO_2H}^a + [H^+]}{K_{RCO_3H}^a + [H^+]} + \frac{\mathcal{G}}{2} lq [H^+]^2 + \frac{\mathcal{G}}{2} lq \frac{C_{RCO_3H}^{\circ}}{C_{RCO_2H}^{\circ}}, \\ (9) \quad \varphi &= \varphi_{(CH_2)_n(CO_3H)_2 / (CH_2)_n(CO_2H)_2, H_2O}^{\circ} + \frac{\mathcal{G}}{4} lq \frac{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot [H^+] + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_3H)CO_3^-}^a}{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot [H^+] + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_2H)CO_2^-}^a} + \\ &+ \frac{\mathcal{G}}{4} lq \frac{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot [H^+] + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_2H)CO_2^-}^a}{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot [H^+] + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_3H)CO_3^-}^a} + \frac{\mathcal{G}}{4} lq [H^+]^4 + \\ &+ \frac{\mathcal{G}}{4} lq \frac{C_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^{\circ}}{C_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^{\circ}} \end{aligned}$$

(10)

Порівнюючи вирази потенціалів (7) і (9) та (8) і (10) між собою, можна прийти до висновку, що

$$\varphi_{\text{RCO}_3\text{H} / \text{RCO}_2\text{H}, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \varphi_{\text{RCO}_3^- / \text{RCO}_2^-, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{\mathcal{G}}{2} \lg \frac{K_{\text{RCO}_3\text{H}}^a}{K_{\text{RCO}_2\text{H}}^a} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2 / (\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \varphi_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3^-)_2^- / (\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2^-)_2^-, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{\mathcal{G}}{4} \lg \cdot \frac{K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2}^a \cdot K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})\text{CO}_3^-}^a}{K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2}^a \cdot K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2^-}^a} - \\ - \frac{\mathcal{G}}{4} \lg \frac{[\text{H}^+]^2 + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2}^a \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2}^a \cdot [\text{H}^+]} \end{aligned} \quad (12)$$

Диференціювання функції φ рівностей (7) і (8) по рН дозволяє одержати наступні вирази:

$$\frac{d\varphi}{dpH} = -\frac{\mathcal{G}}{2} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{RCO}_3\text{H}}^a} + \frac{\mathcal{G}}{2} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{RCO}_2\text{H}}^a} - 2 \cdot \frac{\mathcal{G}}{2} = -\frac{\mathcal{G}}{2} (2 - p + q) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{dpH} = \frac{\mathcal{G}}{4} \cdot \frac{2[\text{H}^+]^2 + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2}^a \cdot [\text{H}^+]}{2[\text{H}^+]^2 + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2}^a \cdot [\text{H}^+]} + \\ + \frac{\mathcal{G}}{4} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2 + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2}^a \cdot [\text{H}^+] + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2}^a \cdot K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2^-}^a}{[\text{H}^+]^2 + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2}^a \cdot [\text{H}^+] + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2}^a \cdot K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})\text{CO}_3^-}^a} - \frac{\mathcal{G}}{4} \cdot 4 = -\frac{\mathcal{G}}{4} (4 - p + q) \end{aligned} \quad (14)$$

Тут p і q – функції утворення Б'єрума, вони рівні:

$$p = \alpha_{\text{RCO}_3\text{H}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{RCO}_3\text{H}}^a + [\text{H}^+]}, \quad q = \alpha_{\text{RCO}_2\text{H}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{RCO}_2\text{H}}^a + [\text{H}^+]} \quad \text{для монопероксикислот, та}$$

$$p = \sum_{i=1}^2 i \cdot \alpha_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3)_2\text{H}_i}, \quad q = \sum_{i=1}^2 i \cdot \alpha_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2)_2\text{H}_i} \quad \text{для дипероксикислот.}$$

Рівняння (13) і (14) дозволяють передбачити вигляд залежності електродного потенціалу від рН. Вони також полегшують теоретичний аналіз кривої $\varphi = f(\text{pH})$ і, зокрема, дозволяють встановити значення тангенсів нахилу лінійних ділянок, утворених при домінуванні тих чи інших продуктів протолітичної дисоціації окисненої і відновленої форм системи пероксикислоти.

Отже, залежність окисно-відновного потенціалу водних розчинів аліфатичних пероксикислот від рН середовища має вигляд:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{RCO}_3\text{H} / \text{RCO}_2\text{H}, \text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{RCO}_3\text{H} / \text{RCO}_2\text{H}, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{\mathcal{G}}{2} (pK_{\text{RCO}_3\text{H}}^a - pK_{\text{RCO}_2\text{H}}^a) + \frac{\mathcal{G}}{2} (2 - p + q) \text{pH} + \frac{\mathcal{G}}{2} \cdot \frac{C_{\text{RCO}_3\text{H}}^{\circ}}{C_{\text{RCO}_2\text{H}}^{\circ}} \\ \varphi = \varphi_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2 / (\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{\mathcal{G}}{4} (pK_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2}^a + pK_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})\text{CO}_3^-}^a - pK_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2}^a - \\ - pK_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2^-}^a) + \frac{\mathcal{G}}{4} \lg \frac{10^{-\text{pH}} + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2}^a}{10^{-\text{pH}} + K_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2}^a} + \frac{\mathcal{G}}{4} (4 - p + q) \cdot \text{pH} + \frac{\mathcal{G}}{4} \lg \frac{C_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2}^{\circ}}{C_{(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2}^{\circ}} \end{aligned} \quad (15-16)$$

Як видно із вище одержаних залежностей, співвідношення між редокс-потенціалами систем протонуваних форм і аніонів (у випадку дипероксикислот – діаніонів) пероксикислот загалом визначається відносною стійкістю до дисоціації протонуваних форм пероксикислоти і таких відповідної карбонової кислоти: $\Delta\varphi$ пропорційне різниці показників констант дисоціації перокси- і карбонової кислоти відповідно; значення вдаваних стандартних окисно-відновних потенціалів φ° систем $\text{RCO}_3\text{H} / \text{RCO}_2\text{H}, \text{H}_2\text{O}$ і $\text{RCO}_3^- / \text{RCO}_2^-, \text{H}_2\text{O}$ та $(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3\text{H})_2 / (\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2, \text{H}_2\text{O}$ і $(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_3)_2^{2-} / (\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2)_2^{2-}, \text{H}_2\text{O}$ різняться між собою на величини:

$$\frac{9}{2} \lg \frac{K_{RCO_3H}^a}{K_{RCO_2H}^a} \text{ і } \frac{9}{4} \lg \frac{K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_3H)CO_3^-}^a}{K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot K_{(CH_2)_n(CO_2H)CO_2^-}^a} - \frac{9}{4} \lg \frac{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_3H)_2}^a \cdot [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{(CH_2)_n(CO_2H)_2}^a \cdot [H^+]^2} \text{ для моно- і}$$

дипероксикислот відповідно.

Видовження карбонового ланцюга пероксикислот супроводжується підвищенням окисно-відновного потенціалу системи (спостерігається зсув його значень у бік додатних величин), що відповідає сильнішому окиснику, як і слід було чекати. Згідно виведених рівнянь (15-16) електродний потенціал системи пероксикислоти зростає пропорційно різниці показників констант дисоціації ΔpK^a протонуваних частинок пероксикислоти і відповідної карбонової кислоти.

Таким чином, нами одержані рівняння окисно-відновного потенціалу, які враховують як окисно-відновні, так і протолітичні рівноваги в розчинах моно- і дипероксикарбонових кислот. Виведені рівняння є аналогічними за змістом запропонованим нами раніше у роботі [2], де оперували константами стійкості, і, загалом, мають як теоретичне, так і практичне значення для прогнозування окисаційної здатності різних за природою пероксикарбонових кислот у водних розчинах.

РЕЗЮМЕ

Методом потенціометрії вивчена залежність електродного потенціалу розчинів алифатичних моно- та дипероксикарбонових кислот від рН середовища.

Виведене рівняння окисно-відновного потенціалу алифатичних моно- та дипероксикарбонових кислот, яке враховує як протолітичні, так і окисно-відновні рівноваги у системі.

Показано, що видовження карбонового радикалу пероксикислоти супроводжується підвищенням окисно-відновного потенціалу системи пропорційно різниці показників констант дисоціації окисненої і відновленої форм пероксикислоти відповідно.

РЕЗЮМЕ

Методом потенциометрии изучена зависимость электродного потенциала растворов алифатических моно- и дипероксикарбоновых кислот от рН среды.

Выведено уравнение окислительно-восстановительного потенциала алифатических моно- и дипероксикарбоновых кислот, учитывающее как протолитические, так и окислительно-восстановительные взаимодействия в системе.

Показано, что удлинение углеводородного радикала пероксикислоты сопровождается повышением окислительно-восстановительного потенциала системы пропорционально разности показателей констант диссоциации окисленной и восстановленной форм пероксикислоты соответственно.

SUMMARY

Dependence of electrode potential of the solutions of aliphatic mono- and diperoxycarboxylic acids on pH medium has been studied by potentiometrical method.

An equation of oxidation-reduction potential of aliphatic mono- and diperoxycarboxylic acids has been deduced. It takes into account both protolytic and oxidation-reduction interaction in the system.

The lengthening of hydrocarbon radical of peroxyacid has been shown to accompany with increasing of oxidation-reduction potential of system proportionally to the difference of the constant values of dissociation of peroxyacid oxidized and reduced forms respectively.

ЛІТЕРАТУРА

1. Блажеєвський Н.Е., Зинчук В.К.// Вестн. Львов. ун-та. Сер. хім. – 1987. – № 28. – С. 59.
2. Блажеєвський Н.Е., Зинчук В.К.// Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64. – № 2. – С. 499.
3. Schneider J., Csanyi L.J.// Acta chim. Acad. Sci. Hung. – 1965. – V. 46. – № 3. – P. 181.

Поступило до Редакції 14.07.2002 р.

М.І.Янчук, Л.М. Іванець

УДК 547.234.1:547.241:541.127