

ПОЛАРОГРАФСКО ОДНЕСУВАЊЕ НА НЕКОИ НЕЗАСИТЕНИ ДИКАРБОНСКИ
КИСЕЛИНИ ВО НЕПУФЕРИРАНА И НЕДОВОЛНО ПУФЕРИРАНА СРЕДИНА

И. Спиревска и В. Рекалиќ

Институт за хемија, Природно-математички факултет, Скопје
Технолошко-металуршки факултет, Белград

Во една од нашите поранешни работи¹ е проучено поларографското однесување на малеинската, цитраконската, фумарната и мезаконската киселина во пуферирана средина. Сметавме дека би било корисно да се испита и поларографското однесување на незаситените киселини во непuffersирана и недоволно пуферирана средина, со што би се добила поцелосна слика за поларографското однесување на изомерните киселини и евентуално би се поставила метода за анализа на смеса од двата стереоизомера.

Испитувањата се вршени во следните основни електролити: KCl, KCNS со концентрација 1 mol dm^{-3} , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ со концентрација $0,16 \text{ mol dm}^{-3}$ и смеса на $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NJ}$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) и лимонска киселина ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$). Киселоста на растворот е варирана со додавање на раствор од KOH или HCl.

Поларографските бранови на незаситените дикарбонски киселини добиени во основниот електролит KCl како и во смеса на тетрапропиламониум-јодид и лимонска киселина, при pH околу 2, се добро формирани и имаат дифузионен карактер. Логаритамската анализа на брановите покажа дека редукцијата на електродата се одвива ирверзибилно. Вредностите за полубрановите потенцијали добиени во основниот електролит KCl се блиски со оние добиени во фосфатен пуфер при иста киселост, па веројатно се редуцира и иста форма на електродата, односно протонираните молекули на киселините¹. Меѓутоа, беа забележени отстапувања во вредностите на полубрановите потенцијали добиени во присуство на основниот електролит тетрапропиламониум-јодид и лимонска киселина во однос на оние добиени во фосфатен пуфер.

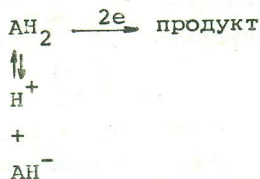
Со цел да ги протолкуваме овие отстапувања направивме споредба на вредностите на полубрановите потенцијали, добиени во наведе

ните основни електролити, како и во KCNS и $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ на повисока рН вредност (рН околу 2,7). Резултатите се прикажани во следната табела:

Основен електролит	Малеинска		Фумарна		Цитраконска		Мезаконска				
	рН $-(E_{1/2})_I$	$-(E_{1/2})_{II}$	рН $-(E_{1/2})_I$	$-(E_{1/2})_{II}$	рН $-(E_{1/2})_I$	$-(E_{1/2})_{II}$	рН $-(E_{1/2})_I$				
1 mol dm ⁻³ KCl	2,51	0,79	2,68	0,85	2,62	0,89	2,78	1,00			
0,1 mol dm ⁻³ фосфатен пуфер, 1 mol dm ⁻³ KCl	2,79	0,75	2,81	0,84	2,82	0,82	0,96	2,86	0,98		
0,1 mol dm ⁻³ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NJ}$, 0,05 mol dm ⁻³ лимонска кис.	2,76	0,92	2,99	1,00	2,88	1,00	2,85	1,12			
1 mol dm ⁻³ KCNS	2,66	0,76	0,95	2,86	0,82	1,00	2,72	0,83	1,04	2,91	1,07
0,16 mol dm ⁻³ $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	2,67	0,74	0,91	2,86	0,92	2,71	0,82	1,04	2,89	1,10	

Се покажа дека во присуство на KCNS и $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ при рН околу 2,7 доаѓа до удвојување на брановите на *cis* формите, а во KCNS и на бранот на фумарната киселина. Вредноста на полубрановиот потенцијал за првиот бран е блиска со вредноста добиена во фосфатен пуфер при иста киселост, па веројатно тој потекнува од редукција на протонираниите молекули на киселините. Вториот бран може да се претпостави дека е резултат на редукција на молекулската форма на киселините. Имено, во непуферирани раствори реакцијата на рекомбинација на недисоцираните молекули со водородните јони не тече доволно брзо за да се редуцираат само протонираниите молекули на киселините.

Во основниот електролит тетрапропиламониум-јодид и лимонска киселина се јавува само еден добро формиран, дифузионен бран, чија што вредност на полубрановиот потенцијал е блиска со вредноста на полубрановиот потенцијал на вториот бран во KCNS и во $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$. Се наметнува претпоставката дека во овој основен електролит, при наведените услови, се редуцира само молекулската форма на киселините. Со следење на промената на полубрановиот потенцијал со рН, споредување со промените во фосфатен пуфер и со примена на критериумите за иреверзибилна редукција на комплексни јони што ги дал Koryta² ја потврдивме наведената претпоставка. Шемата на електродниот процес би била:



Од наведените испитувања за поларографското однесување на незаситените дикарбонски киселини во непуферизирана и недоволно пуферизирана средина може да се изведе заклучок дека на удвојувањето на бранот, односно на тоа кои форми на киселините ќе се редуцираат на електродата влијае покрај киселоста на растворот и природата на основниот електролит.

Испитувањата покажаа, исто така, дека во наведените основни електролити не постои можност за определување на изомерните киселини во смеса, бидејќи имаат блиски вредности на полубрановите потенцијали, па смесата на киселините би дала збирен бран од двата стереоизомера.

1. I. Spirevska, V. Rekalić, Glasnik Hem. društva Beograd, 49 45 (1984)
2. J. Koryta, Electrochim. Acta, 1, 26 (1959)

POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF UNSATURATED ACIDS IN UNBUFFERED AND INADEQUATE BUFFERED MEDIUM

The polarographic behaviour of maleic, fumaric, citraconic and mesaconic acids in unbuffered and inadequate buffered medium in the presence of different supporting electrolytes has been investigated.

An attempt was made to explain the origin of the polarographic waves and to elucidate the equations of the electrode reactions.

An attempt was already made to ascertain the possibility for quantitative analysis of the acids.