

ПОЛАРОГРАФСКО ОДНЕСУВАЊЕ НА НЕКОИ НЕЗАСИТЕНИ ДИКАРБОНСКИ  
КИСЕЛИНИ ВО РАЗЛИЧНИ ОРГАНСКИ РАСТВОРУВАЧИ

И. Спиревска и В. Рекалиќ

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

Во литературата се сретнуваат малку податоци за поларографското однесување на малеинската и цитраконската киселина како и на нивните изомерни форми - фумарна и мезаконска во органски растворувачи<sup>1,2</sup>. Во нашата поранешна работа<sup>3</sup> е испитано поларографското однесување на двата пара геометриски изомери во смеса диоксан - вода. Истовремено е разработена постапка за нивно определување.

Со оваа работа испитувањата се проширени на различни органски растворувачи или нивни смеси со вода со различен карактер. Употребени се оцетна киселина (1:1), N,N-диметилформаид и глицерин (1:4). Како основни електролити се користени смеса на тетрапропиламониум-јодид ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) со лимонска киселина ( $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) и фосфатен пуфер ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) со KCl ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Киселоста на растворот е варирана од pH 2 до 6,5 со додавање на раствор од KOH или HCl ( $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Поларографските бранови, добиени во глицерин (1:4) во присуство на фосфатен пуфер и KCl како основен електролит (pH=3 и 6,5), имаат дифузионен карактер и потекнуваат од двоелектриската ирверзибилна редукција на живината електрода. Вредностите на полубрановите потенцијали незнатно се разликуваат во споредба со тие добиени во водена средина, а удвојувањето на бранот се забележува на нешто пониски pH вредности. Вкупната висина на бранот е помала за околу 30% во однос на висината во водена средина, што е најверојатно резултат на зголемената вискозност на средината.

Испитувањата на поларографското однесување на незаситените киселини во оцетна киселина (1:1) во присуство на основен електролит тетрапропиламониум-јодид и лимонска киселина покажаа дека висината на добиените поларографски бранови, на секоја киселина

одделно, незнатно варираат со рН, а вредноста на полубрановиот потенцијал станува понегативна со намалување на киселоста на растворот. Со логаритамска анализа на бранот утврдивме дека двоелектронската редукција на електродата тече иреверзибилно. Поларографските мерења во N,N-диметилформаид (DMF) се вршени во чист растворувач, а како основен електролит и во овој случај е користена смеса на тетрапропиламониум-јодид и лимонска киселина. Добиените поларографски бранови потекнуваат од двоелектронската иреверзибилна редукција на киселините на Hg електродата и имаат дифузионен карактер.

Во таблицата се прикажани вредностите за висината на бранот и на полубрановиот потенцијал во оцетна киселина (1:1) и во DMF на блиска рН вредност (рН околу 3). За споредба се прикажани и вредностите на наведените величини добиени во водена средина во присуство на истиот основен електролит и при приближно иста киселост на растворот.

Киселина	Вода			50% CH <sub>3</sub> COOH			DMF		
	рН	$\frac{h}{\text{mm}}$	$-(E_{1/2})$ $\frac{V}{V}$	рН	$\frac{h}{\text{mm}}$	$-(E_{1/2})$ $\frac{V}{V}$	рН	$\frac{h}{\text{mm}}$	$-(E_{1/2})$ $\frac{V}{V}$
Маленинска	3,06	32,4	0,93	3,06	24,0	0,92	3,10	30,0	1,20
Фумарна	2,99	31,4	1,00	3,15	20,0	1,00	3,21	28,2	1,26
Цитраконска	3,12	30,0	1,03	3,09	19,2	1,09	3,20	29,1	1,29
Мезаконска	3,06	29,8	1,12	2,88	20,1	1,14	3,12	28,1	1,40

Се забележува дека висината на бранот е пониска од онаа добиена во вода, нарочо во средина на оцетна киселина. Ако се работи за редукција на иста јонска форма на електродата, односно за измена на ист број на електрони, разликата во висината на бранот е резултат на разликата на вредноста на коефициентите на дифузија на формата што се редуцира на електродата. Промената на коефициентот на дифузија пак прем Stokes-Einstein-овата равенка е условена од вискозноста на средината и големината на солватизираниите честици. Понатамошните испитувања покажаа дека доминантен фактор е вискозитетот на средината.

Разликите во вредностите на полубрановиот потенцијал во однос на оние во вода нарочо се изразено во DMF. Во водена средина,

како и во раствор на диоксан<sup>3</sup>, при наведените услови утврдивме дека се редуцираат недисоцираните молекули на киселините. Во DMF константите на дисоцијација на незаситените киселини имаат пониски вредности од оние во вода, па не е можно да се претпостави дека во овој растворувач се редуцираат едновалентни јони, односно формите кои имаат понегативна вредност за полубрановиот потенцијал. Од овде следи дека разликите во вредностите на полубрановиот потенцијал веројатно се резултат на поголемата стабилност на недисоцираните молекули на киселините, промената на вискозитетот на средината, како и на солватациониот ефект на растворувачот.

Испитувањата на поларографското однесување на незаситените киселини во наведените органски растворувачи покажаа дека не постои можност за одделување на брановите на изомерните киселини, како што е случај во диоксанот<sup>3</sup>, а со тоа и нивно определување во смеса.

1. T. Janković, Magistarski rad, TMF, Beograd, 1977
2. A. D. Marman, E. V. Zinkova, Zh. Obsch. Khim. 27, 1438 (1957)
3. I. Spirevska, V. Rekalić, Glasnik Hem. društva Beograd, 49, 57 (1984)

#### POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF UNSATURATED ACIDS IN DIFFERENT ORGANIC SOLVENTS

Maleic, fumaric, citraconic and mesaconic acids give well formed cathodic wave in mixtures of organic solvents (acetic acid, N,N-dimethylformamide and glycerine) and water of different composition.

The nature of the organic solvent - water mixtures (their relative permittivity, viscosity and the solvation of the organic solvents) influences the values of the diffusion current and the half-wave potential.

An attempt is made to examine the possibility for determination of the isomeric acids.