

ПОЛАРОГРАФСКО ОДНЕСУВАЊЕ НА НЕКОИ НЕЗАСИТЕНИ ДИКАРБОНСКИ КИСЕЛИНИ

И. Спиревска, В. Рекалиќ

*Технолошко-металуришки факултет, Универзитет, Белград
Хемиски институт, Природно-математички Факултет, Скопје*

Испитано е поларографското однесување на глутакнската и итаконската киселина во присуство на различни основни електролити и при различна киселост на растворот. Двете киселини даваат добро формиран поларографски бран ($E_{1/2}$ од $-11,42$ V до $-1,56$ V во однос на ЗКЕ) во небуферирани раствори, во областа на рН од 2 до 5. Најдено е дека поларографскиот бран има дифузионен карактер и потекнува од иреверзибилната редукција на водородните јони. Исто така, е испитана можноста за поставување на аналитичка метода за определување на овие киселини.

У В О Д

Поларографското однесување на итаконската киселина е испитувано од неколку автори (1, 2, 3), но во нивните резултати има извесно неслагање. Schwaer (1) прв го испитувал поларографското однесување на оваа киселина и нашол дека истата не се редуцира во силно кисела средина. Овие резултати ги потврдиле со својата работа Nerheim и Estee (2). Тие истовремено го испитале поларографското однесување на итаконската киселина при повисоки рН вредности, користејќи како основен електролит смеса од калиум хлорид и тетраметиламониум хлорид. Во наведениот основен електролит добиле поларографски бран за кој што сметале дека е резултат на каталитичката редукција на водородните јони. Меѓутоа, Маркман и Зинкова (3) нашле поларографски бран на итаконската киселина како во кисела така и во пуферирана средина. Наведените автори (3) добиле вредност на полубрановиот потенцијал (при рН 0,02) попозитивна ($-0,57$ V) од онаа што подоцна ја нашле, при исти услови, за цитраконската киселина

($-0,61$ V) (4). Теоретски би требало да се очекува обратно, односно потешко да се редуира (на понегативен потенцијал) итаконската киселина, бидејќи кај неа двојната врска е коњутирана со едната киселинско карбонилна група, наспроти цитраконската киселина кај којашто двојната врска е коњутирана со двете киселинско карбонилни групи. Ваквото неслагање во литературните податоци за поларографското однесување на итаконската киселина, како и фактот што нема литературни податоци за поларографското однесување на глутаконската киселина не наведоа на овие испитувања.

Инаку, и двете киселини, а особено итаконската, се значајни индустриски соединенија, кои наоѓаат широка примена при производството на различни полимери, па отаму и потребата за поцелосно познавање на нивните својства, како и за изнаоѓање на нови можности за нивна квантитативна анализа.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Сите поларографски мерења беа вршени на поларографот Radiometar Polariter PO₄, кој што овозможува автоматско регистрирање на кривата струја—напон. Како индикаторска електрода беше употребена капелна живина (КЖЕ), а како референтна заситена калмелова електрода (ЗКЕ). Карактеристиките на капиларата, определени во дестилирана вода, на потенцијал нула (во однос на ЗКЕ) и при висина на живиниот столб 35 cm, изнесуваа: времето на капење 4,0 s, а брзината на истекување на живата 2,29 mg s⁻¹. За да се постигне инертна атмосфера во електролитската ќелија беше воведуван чист азот (прочистен со помош на алкален раствор од пирагалол) во траење од 8—10 min. Инертната атмосфера во текот на мерењето беше одржувана со струење на азот над испитуваниот раствор. Мерењата беа вршени на температура од $298 \pm 0,5$ K.

Киселоста на растворот беше определена непосредно пред поларографските мерења со пехаметар Radiometar pHM 26, со стаклена електрода.

Употребната техничка итаконска киселина беше прочистена со повеќестепена прекристализација од вода. Глутакон-

ската киселина* беше производ на Fluka, со р.а. квалитет. Со чистота р.а. беа и останатите употребни хемикалии.

Основните раствори на киселините беа припремени со концентрација $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ и беа стандардизирани потенциометарски со стандарден раствор од натриум хидроксид во присуство на стаклена електрода. Концентрацијата на киселините во растворите употребени за поларографските мерења се движеше од 1 mmol dm^{-3} до 6 mmol dm^{-3} . Како пригушувач на максимумите во испитуваните раствори беше присутен желатин, чии месен удел изнесуваше околу $0,005\%$.

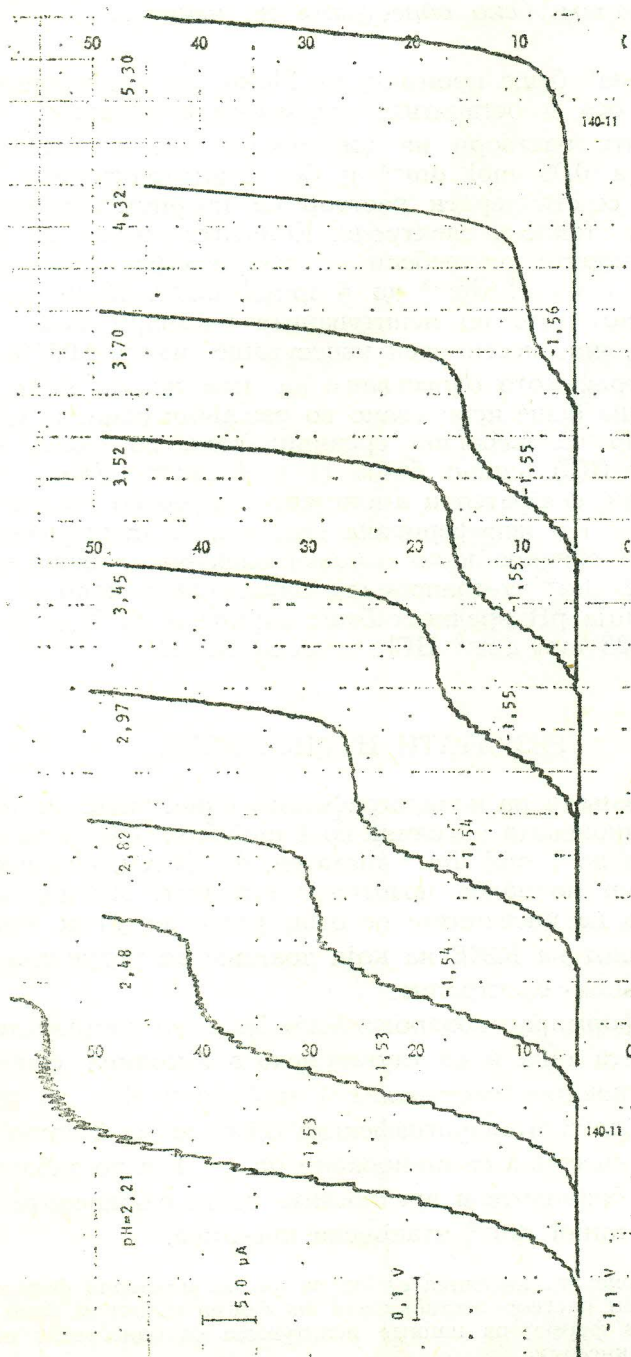
Поларографското однесување на итаконската и глутаконската киселина беше испитувано во различни основни електролити, односно во различни средини: како во силно кисела ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$), силно базна ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiOH}$), пуферирани (ацетатен, фосфатен и амонијачен пуфер со концентрација 1 mol dm^{-3}) и непуферирани средини. За испитувањата во непуферирани средини како основен електролит беше употребен $0,16 \text{ mol dm}^{-3}$ тетрапропиламониум-јодид како и $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, чија рН вредност беше варирана од 2 до 5 со додавање на $0,25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$, односно NaOH .

РЕЗУЛТАТИ И ДИСУКСИЈА

Испитувањата на поларографското однесување на итаконската и глутаконската киселина во $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$, $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiOH}$, како и во 1 mol dm^{-3} ацетатен, фосфатен, односно амонијачен пуфер не дадоа позитивен резултат. Имено, поларографски бран на киселините не беше регистриран до вредност на потенцијалот на КЖЕ на која доаѓаше до редукција на јоните на основниот електролит.

Добро формиран поларографски бран, во растворите како на итаконската така и на глутаконската киселина, беше забележан во основниот електролит $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, во областа на рН од 2 до 5. Поларографските бранови на 2 mmol dm^{-3} глутаконска киселина се прикажани на сл. 1, а во таблицата 1 висините на брановите и вредностите на полубрановите потенцијали за 2 mmol dm^{-3} итаконска киселина.

* Глутаконската киселина се јавува во две изомерни форми (*cis* и *trans*). Во воден раствор нестабилната *cis* форма поминува брзо во по-стабилна *trans* форма, па нашите испитувања се однесуваат на *trans* глутаконската киселина.



Сл. 1 Поларографски бранови на глутаконска киселина (2 mmol dm⁻³) во калиум хлорид (1 mol dm⁻³) при различни рН вредности на растворот

Таблица 1 Висина на поларографскиот бран (h) и вредност на полубрановиот потенцијал ($E_{1/2}$) на 2 mmol dm^{-3} итаконска киселина во 1 mol dm^{-3} KCl при различни pH вредности на растворот
 $1 \text{ mm} = 0,4 \mu\text{A}$

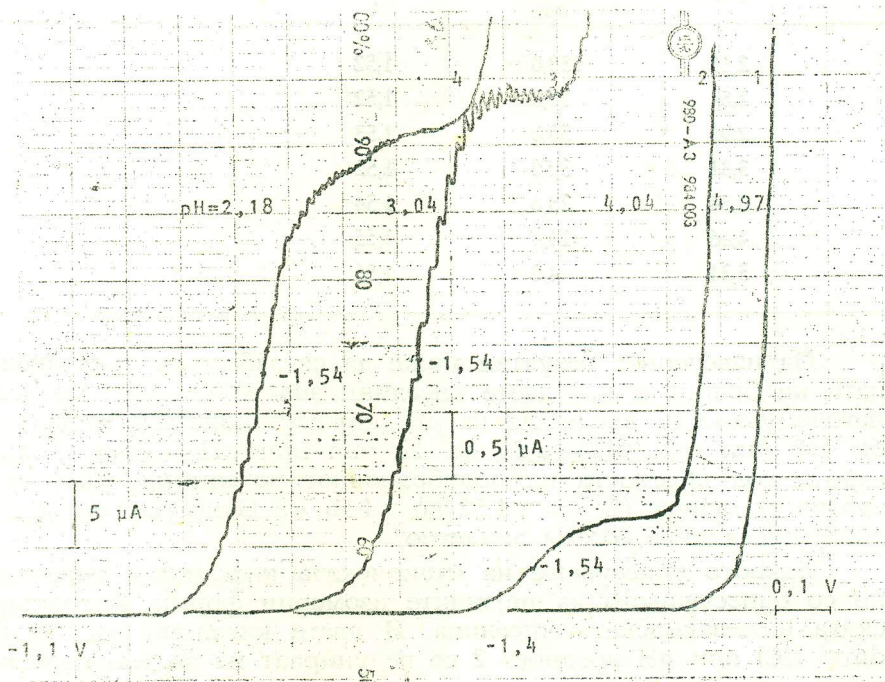
pH	$\frac{h}{\text{mm}}$	$\frac{-E_{1/2}}{\text{V}}$
2,18	138,0	1,52
2,54	76,0	1,52
2,93	50,0	1,53
3,31	3,50	1,52
3,54	28,6	1,54
4,46	14,4	1,55
5,34	4,0	1,56

Од наведените резултати може да се забележи дека висината на бранот и кај двете киселини знатно се намалува со наголемување на вредноста на pH (кај глутаконската киселина од 122 mm при pH = 2,21 до 12 mm при pH = 4,32), а наспроти тоа вредноста на полубрановиот потенцијал само незнатно се менува ($E_{1/2} = -1,52$ до $-1,56$ V). Однесувањето и на двете киселини е сосема аналогно.

Ваквото однесување на итаконската киселина е спротивно со однесувањето на нејзините изомерни форми, цитраконската и мезаконската киселина. И двете киселини во 1 mol dm^{-3} KCl при pH вредност 2 се редуцираат на знатно попозитивен потенцијал ($E_{1/2}$ за цитраконската киселина изнесува $-0,76$ V, а за мезаконската киселина $-0,92$ V) (5) во однос на итаконската киселина ($E_{1/2} = -1,52$ V). Висината на бранот на цитраконската и мезаконската киселина, која што само незнатно се менува со менувањето на pH, споредена со висината на бранот на итаконската киселина при иста концентрација (2 mmol dm^{-3}) и при pH вредност 2 е околу четирипати помала (5). Понатаму, вредноста на полубрановиот потенцијал на цитраконската и мезаконската киселина се менува со варирање на pH вредноста на растворот (5), а оваа промена кај итаконската киселина е незнатна.

Наведените разлики укажуваат на тоа дека кај итаконската киселина не доаѓа до редукција на двојната врска, како што е случај со цитраконската и мезаконската киселина (4).

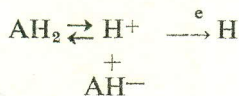
На сл. 2 се прикажани поларографските бранови на основниот електролит (крива 1), а истовремено и поларографските бранови (криви 2,3 и 4) на хлороводородната киселина со помош на која беше подесувана рН вредноста на растворот.



Сл. 2 Поларографски бранови на хлороводородна киселина (2, 3, 4) во $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ (1)

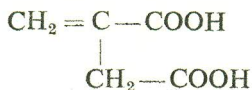
Се забележува дека брановите кој што се јавуваат во присуство на HCl и потекнуваат од редукцијата на водородните јони имаат помала висина (при исто рН), а скоро иста вредност на полубрановиот потенцијал ($E_{1/2} = -1,54\text{V}$) со оние добиени во растворот на итаконска, односно глутаконска киселина. Значи, поларографските бранови коишто се јавуваат во растворот од итаконската, односно глутаконската киселина се резултат на редукцијата на водородните јони, коишто се присутни во растворот, како и на оние што настануваат со

дисоцијацијата на киселината. Електродната реакција се одвива, веројатно, по оваа општа шема:

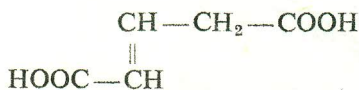


каде што е AH_2 молекулата на киселините, а AH^- нивниот едно-валентен јон.

Ваквото однесување на итаконската и глутаконската киселина, односно стабилноста на двојната врска кон поларографска редукција се должи на тоа што, таа, и кај двете киселини, е коњугирана само со една киселинско карбонилна група. Структурните формули на овие киселини се следните:



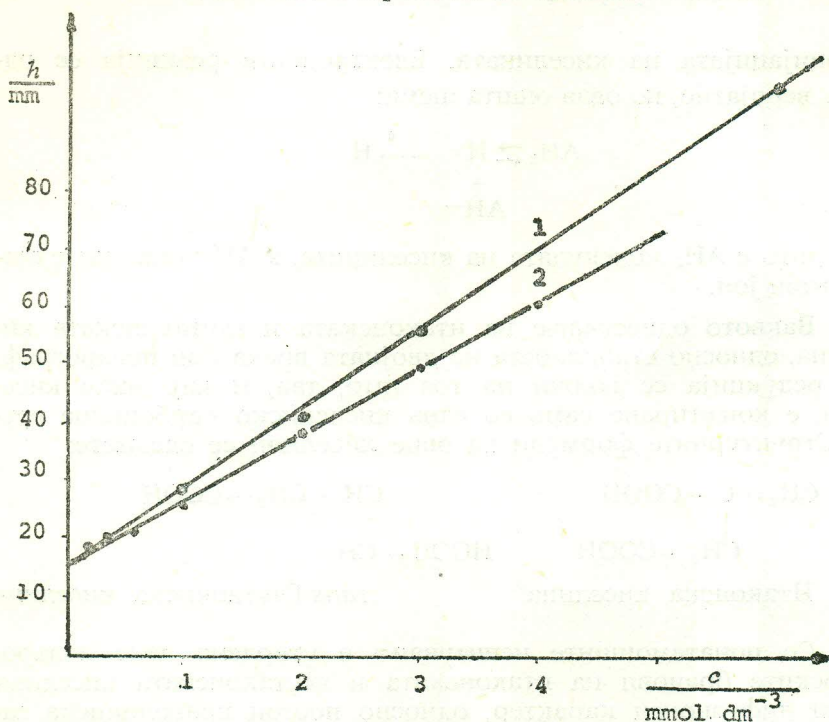
Итаконска киселина

*trans*-Глутаокиска киселина

Со понатамошните испитувања е утврдено дека поларографските бранови на итаконската и глутаконската киселина имаат дифузионен карактер, односно постои праволиниска зависност помеѓу висината на бранот и квадратниот корен од висината на живиниот резервоар, а температурниот коефициент во интервал од 298 до 418 K е околу 2% K⁻¹. Ваквиот карактер на брановите на киселините би требало и теоретски да се очекува (6), бидејќи вредноста на константата на дисоцијација по првиот степен, и кај двете киселини, е од редот на величините 10⁻⁴. Значи, реакцијата на дисоцијацијата на киселините тече доволно брзо, па затоа и добиените бранови имаат дифузионен карактер.

Висината на поларографскиот бран, при константна рН вредност на растворот, линеарно се менува со менување на концентрацијата на киселините (сл. 3) во областа на концентрации од 1 до 6 mmol dm⁻³.

Меѓутоа, не би препорачале да се искористи оваа зависност за разработка на поларографска метода за определување на итаконската и глутаконската киселина. Причина е тоа што на висината на бранот влијаат сите донори на протони во растворот, па би требало да се работи само со чисти супстанции на испитуваните киселини.



Сл. 3 Зависност на висината на бранот од концентрацијата на глутаконската (крива 1, $\text{pH} = 3,03$) и итаконската (крива 2, $\text{pH} = 3,15$) киселина во 1 mol dm^{-3} KCl, $1 \text{ mm} = 0,4 \mu\text{A}$

Логаритамската анализа на брановите на киселините покажа дека едноелектронската редукција на водородните јони се врши иреверзибилно, односно вредноста на коефициентот на пренос (α) е помала од еден ($\alpha = 0,42$ при $\text{pH} = 2,97$ за глутаконската киселина, $\alpha = 0,56$ на $\text{pH} = 4,46$ за итаконската киселина).

Поларографското однесување на итаконската и глутаконската киселина беше испитано и во основниот електролит $0,16 \text{ mol dm}^{-3}$ тетрамегиламониум јодид. Наведениот основен електролит дава бран на понегативен потенцијал отколку калијум-хлоридот, па сметавме дека постои можност да се регистрира бранот на редукцијата на двојната врска кај испитуваните киселини на понегативна вредност од вредноста на потенцијалот на издвојување на водородот. Меѓутоа, и во овој случај, за кон-

центрација на киселините од 1 до 6 mmol dm⁻³ беше регистриран само бранот на издвојување на водород. Резултатите од овие определувања се прикажани во таблицата 2.

Таблица 2 Висина на поларографскиот бран (*h*) и вредност на полубрановитиот потенцијал ($E_{1/2}$) на итаконска и глутаконска киселина во 0,16 mol dm⁻³ (CH₃)₄ NJ, 1 mm = 0,4 μA

Киселина	$\frac{c}{\text{mmol dm}^{-3}}$	pH	$\frac{h}{\text{mm}}$	$\frac{-E_{1/2}}{V}$	α
Итаконска	1	3,44	20,80	1,44	0,69
	2	3,25	39,55	1,49	
	3	3,14	56,00	1,50	
	4	3,10	78,00	1,52	
	6	2,94	116,00	1,54	
Глутаконска	0,5	3,65	10,80	1,42	0,54
	1	3,50	18,07	1,43	
	2	3,35	41,60	1,47	
	3	3,09	59,08	1,49	
	4	3,02	77,00	1,51	

Од наведените резултати следи дека промената на висината на бранот во зависност од концентрацијата, како на итаконската така и на глутаконската киселина, е права линија која поминува низ координатниот почеток. Киселоста на растворот, во овој случај, не е подесувана и таа варира за 0,5 рН единици.

Инаку, испитувањата покажаа дека граничната струја и за двете киселини ги задоволува критериумите за дифузионата кинетика, а електродната реакција се одвива иреверзибилно. Коefициентот на пренос, одреден од наклонот на правата која ја претставува зависноста $\log [(i_d - i)/i] = f(E)$, има вредност помала од еден (таблица 2).

Од таблицата 2 може да се забележи дека полубрановитиот потенцијал се поместува кон понегативни вредности со наголемување на концентрацијата на киселините. Ваквото однесување е согласно со однесувањето на брановите на издвојување на водород и кај други слаби киселини (7), што е уште една потврда дека бранот кој што се јавува во растворот од глутаконската и итаконската киселина е резултат на редукција на водородните јони.

L I T E R A T U R A

1. Schwaer L., Collect. Czech. Chem. Commun., 7, 326 (1935)
2. Nerheim A. G., Estee C. R., Proc. S. D. Acad. Sci., 31, 111 (1952)
3. Маркман А. Л., Зинкова Е. В., Доклади Акад. Наук. Уз СССР, 7, 26 (1953)
4. Маркман А. Л., Зинкова Е. В., Ж. общ. хемии, 27, 1438 (1957)
5. Рекалић В., Спиревска И., Годишен зборник, Хемиски факултет, Скопје, 30, 127 (1980)
6. Генровскии Ј., Кута Ј., Основы полярографии, Издательство „Мир“ Москва, 1956, стр. 214
7. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, V, V. 1, Interscience Publishers, New York, 1952, str. 243

S U M M A R Y

POLAROGRAPHIC BEHAVIOR OF SOME UNSATURATED DICARBOXYLIC ACIDS

I. Spirevska, V. Rekalić

Institute of Chemistry, Faculty of Science Skopje
 Faculty of Technology and Metallurgy, Univerzity of Beograd

The polarographic behavior of the itaconic and glutaconic acid has been studied in disferent supporting electrolytes. Both acids give one polarographic wave, with half-wave potential from $-1,42$ V to $-1,56$ V, only in unbuffered solution in the region of pH values from about 2 to 5. It has been found that the limiting current has been diffusion controlled and the electrode reaction has been the irreversible discharge of hydrogen ions.

We have already attempted to ascertain the possibility for quantitative analysis for these acids, but we do not recommend it, because the polarographic wave is not specific for these acids.