

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

# GLASNIK

DRUŠTVA HEMIČARA I TEHNOLOGA NR BOSNE I HERCEGOVINE

*11*

SARAJEVO 1962.

Redacteur en chef:

**Mladen Deželić**

Assistant redacteur:

**Zvonko Knežević**

Comite de redaction:

**Boro Jovanović, Franjo Krleža, Tibor Škerlak**

Adresse de l' Administration:

**Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta**

Sarajevo, Maršala Tita 118.  
Yougoslavie

## SADRŽAJ — SOMMAIRE

### Radovi — Travaux

M. Deželić i A. Repaš: O kondenzacionim derivatima helicina. V. Sinteza helicina sa aminokiselinama (Some Condensation Products of Helicin. V. Syntheses with Amino Acids) . . . . .	5
M. Deželić i A. Repaš: O nekim spojevima tetraacetylsalicina sa baribituratima (Über einige Verbindungen von Tetraacetylsalicin mit Baribiturateten) . . . . .	13
F. Cetinić i J. Grujić—Vasić: Prilog poznavanju androgenih hormona u mlijeku (Contribution to the Knowledge of Androgenic Hormones in the Milk) . . . . .	19
M. Deželić, J. Grujić—Vasić i A. Repaš: O metalnim solima eskulina i fraksina i njihovih aglukona (Über die Metallsalze des Aesculins und Fraxins und deren Aglukonen) . . . . .	25
T. Skerlak, B. Ninkov i B. Škundrić: Prilog pitanju strukturne razlike između $\alpha$ -silikomolibdenske kiseline i $\beta$ -silikomolibdenske kiseline (Beitrag zur Frage des Strukturunterschiedes zwischen der $\alpha$ -Silikomolybdänsäure und $\beta$ -Silikomolybdänsäure) . . . . .	31
T. Skerlak, B. Ninkov i V. Šišlov: Aktivitetni koeficienti simetričnih jednovalentnih elektrolita u dimetilsulfoksidu (Activity Coefficients of Symmetrical Monovalent Electrolytes in Dimethylsulphoxide) . . . . .	39
T. Skerlak i B. Ninkov: Neke konstante dimetilsulfoksida važne sa gledišta krioskopije (Einige vom Standpunkt der Kryoskopie wichtige Konstanten des Dimethylsulfoxyds) . . . . .	43
T. Skerlak i V. Milićević: Primjena srebrne elektrode u dimetilsulfoksidu. I. (The Application of the Silver Electrode in Dimethylsulphoxide. I) . . . . .	49
T. Skerlak, B. Škundrić i P. Dutina: Koncentracijske elektromotorne sile u dimetilsulfoksidu (Electromotive Forces of Concentration Cells in Dimethylsulphoxide) . . . . .	53
F. Krleža, N. Tramšek i S. Agić: Određivanje flokulacionih vrijednosti nekih dvovalentnih aniona za pozitivan gotov i nascentni sol ferumoksidhidrata (Die Bestimmung der Flockungswerte einiger zweiwertigen Anionen für das positive fertige Sol und für das nascente Ferrumoxyhydratsol) . . . . .	59

## O KONDENZACIONIM DERIVATIMA HELICINA. V.\*)

### Sinteze helicina sa aminokiselinama

M. Deželić i A. Repaš

Sintetizirali smo derivate helicina i tetraacetilhelicina sa raznim aminokiselinama. Reakcije su vršene uz natrijev ili barijev hidroksid, odnosno uz anhidrid octene kiseline. U alkalnoj sredini stupa aldehidska grupa helicina u reakciju sa aminogrupom kiseline pa nastaju soli azometina ili Schiffovih baza. Uz anhidrid octene kiseline i bezvodni natrijev acetat teku kondenzacije drugačije. U tom slučaju povezuje se karbonilna grupa helicina sa  $\text{CH}_2$ -grupom aminokiseline. Međutim hipurna kiselina sa helicinom, uz iste uslove, dala je tetraacetilhelicinhipurnu kiselinu.

Glukozid helicin (2-salicilal- $\beta$ -D-glukopiranozid), odnosno njegov tetraacetilderivat, koji imaju aldehidsku grupu u aromatskoj jezgri aglukona, kondenziraju se sa aminokiselinama na razne načine, u ovisnosti o sredini u kojoj se reakcija vrši.

Već je H. Schiff<sup>1)</sup> prvi proučavao kako reagira formaldehid sa aminokiselinama odnosno sa njihovim metalnim solima. Formiliranjem aminokiseline bavili su se mnogi istraživači<sup>2)</sup>. Viši aldehidi reagiraju sa aminokiselinama u baznoj sredini stvarajući azometine ili Schiffove baze. Ovi se spojevi mogu dobiti na više načina. O. Gerngross i saradnici<sup>3)</sup> našli su jednostavnu metodu za dobivanje natrijevih soli ariliden aminokiselina, koje se lako stvaraju, djelovanjem estera aminokiselina na aromatske aldehide u otopini natrijeva acetata. Pri toj reakciji kondenzaciona voda saponificira ester, pa dolazi do izdvajanja odgovarajuće natrijeve soli ariliden aminokiseline.

M. Bergam i saradnici<sup>4)</sup> našli su, da aromatski aldehidi (i salicilaldehid) u vodeno-alkoholnoj otopini lako grade spojeve sa aminokiselinama, kada su prisutni barijev hidroksid ili acetat, odnosno

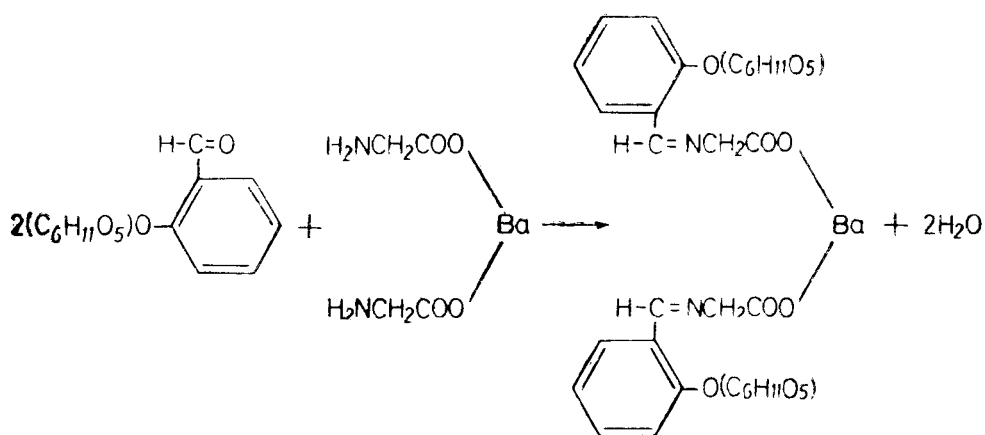
\*) IV saopćenje: Glasnik Društva hem. i tehnol. NRBiH 8 (1959) 11.

alkaloid brucin. Na taj način nastaju soli barija i brucina. Th. Wieland<sup>5)</sup> našao je metodu, da se benzaldehid kondenzira sa aminokiselinama u dimetilformamidu i pri običnoj temperaturi, stvarajući kristalizirane benziliden spojeve.

E. Erlenmeyer i saradnici<sup>6)</sup> uočili su, da se benzaldehid kondenzira sa glicinom, u prisutnosti natriumhidrogen karbonata, dajući najprije natrijevu sol benziliden-glicina, koja sa viškom benzaldehyda reagira prema tipu aldolske kondenzacije, pa nastaje natrijeva sol benziliden- $\beta$ -fenil-serina.

Upotrebu alkalija za ovaj tip reakcija diktira i sama struktura aminokiseline. Aldehidi stupaju u reakciju samo sa neioniziranom amino-grupom aminokiseline, tj. sa anionskim oblikom aminokiseline. Aminokiseline egzistiraju u takvom obliku jedino pri pH-vrijednosti koja je iznad izoelektrične tačke, što znači u alkalnoj sredini. Nagradene natrijeve ili barijeve soli priječe ionizaciju amino-grupe i stvaranje kationa aminokiseline. J. J. Masson Gulland i T. H. Mead<sup>7)</sup> navode da kondenzacijama u baznoj sredini pogoduje visoka koncentracija neionizirane aminogrupe, a srazmjerno velika brzina reakcija može se pripisati kataličkom djelovanju hidroksilnih iona.

Budući da helicin sadrži kao aglukon salicilaldehidnu komponentu, prišli smo kondenzaciji helicina sa aminokiselinama na analogni način, kao što su to činili Bergmann i suradnici<sup>8)</sup>. Ekvimolarne količine helicina i aminokiseline zagrijavali smo, uz barijev hidroksid, u otopini etanola. Uparavanjem reakcione otopine izdvajaju se žuto obojeni kristali. Mehanizam ove reakcije možemo prikazati, za najjednostavniji slučaj stvaranja spoja helicin-glicin, prema shemi A:



Shema (A)

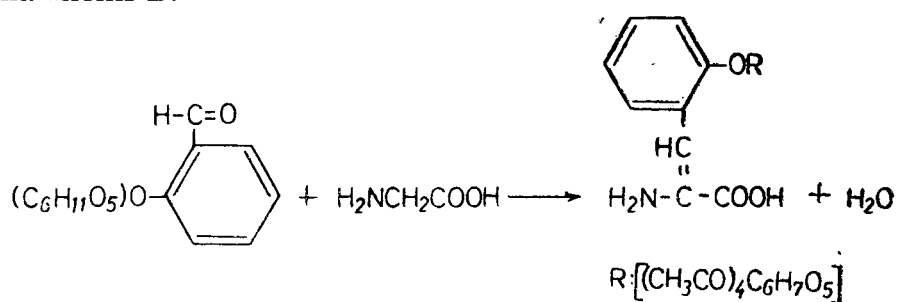
Nastala je barijeva sol helicin-glicina ili N-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-glukopiranozid]-glicin (I). Na isti način priredili smo barijeve soli helicin-alanina, N-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-glukopiranozid]-alanin (II); helicin-fenilalanina, N-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-glukopiranozid]-fenilalanin (III), te helicinglutaminske kiseline, N-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-glukopiranozid]-glutaminska kiselina (IV).

Analogno smo priredili i natrijeve soli: helicin-glicina, N-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-glukopiranozid]-glicina (Va) i helicin-glutaminske kiseline: N-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-glukopiranozid]-glutaminske kiseline (VI).

Kondenzacijom helicina sa etilnim esterom glicina, uz natrijev alkoholat, dobili smo takođe natrijevu so helicin-glicina (Vb), što je u saglasnosti sa radovima Gerngross-a<sup>3)</sup>.

Napominjemo, da helicin nije reagirao sa slobodnim aminokiselinama u alkoholnoj ili vodenoj otopini, pri pH-vrijednosti koja odgovara izoelektričnoj tački.

Drugačije reagira helicin sa aminokiselinama u anhidridu octene kiseline, uz bezvodni natrijev acetat. Pošto je sada amino-grupa blokirana, reagira  $\text{CH}_2$ -grupa aminokiseline sa karbonilnom grupom helicina, uz istupanje vode. Pri toj reakciji došlo je ujedno do acetiliranja glukozne komponente. Za najjednostavniji slučaj kondenzacije helicina sa glicinom prikazan je mehanizam reakcije prema shemi B.



Shema (B)

Na taj način priredili smo sljedeće u vodi netopljive acetilirane spojeve:

Tako smo priredili spojeve: tetraacetil-helicin-glicin ili 2-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-tetraacetil-glukopiranozid]-glicin (VIII); tetraacetil-helicin-alanin ili 2-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-tetraacetilgluko-piranozid]-alanin (IX); tetraacetilhelicin-fenilalanin ili 2-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-tetraacetil-glukopiranozid]-fenilalanin (X); tetraacetilhelicin-glutaminska kiselina ili 2-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-tetraacetil-glukopiranozid]-glutaminska kiselina (XI) i tetraacetilhelicin-tirozin ili 2-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-tetraacetilglukopiranozid]-tirozin (XII).

Pri kondenzaciji salicilaldehida sa hipurnom kiselinom, uz anhidrid octene kiseline i bezvodni natrijev acetat, dobili smo žuto obojeni derivat, koji se nije otapao u vodi. Na temelju rezultata mikroanalize zaključili smo da nije došlo do zatvaranja azlaktonskog prstena, prema Erlenmeyer-Plöchl-ovoj azlakton sintezi<sup>8'9)</sup> nego se djelovanjem anhidrida octene kiseline, uz bezvodni natrijev acetat, acetilirao glukozni dio helicina. Prema tome i ta je reakcija tekla prema shemi B, pa je nastao spoj: tetraacetilhelicin-hipurna kiselina ili 2-[salicilal-(1)- $\beta$ -D-tetraacetil-glukopiranozid]-hipurna kiselina (VII). Da je ta reakcija doista tako tekla dokazali smo benzoiliranjem helicin-glicina pri čemu smo dobili derivat identičan sa tetraacetilhelicin-hipurnom kiselinom (VII).

Čini nam se da su novo priređeni spojevi biološki interesantni, slično kao što su zanimljivi i neki glikozidi aminokiseline, koje su sintetizirali F. Micheel i saradnici<sup>10)</sup>, iz glukoze i aminokiseline.

## EKSPERIMENTALNI DIO

Tališta sintetiziranih spojeva nisu korigirana. Sve supstancije sušene su za analizu u vakumu na sobnoj temperaturi, ukoliko to nije posebno navedeno.

**Barijeva so helicin-glicina (I).** — U vodenu otopinu barijevog hidroksida (0,175 = 1 mM) dodaje se postepeno glicin (0,150 = 2 mM) otopljen u 50% etanolu (12 ml). U blago zagrijanu otopinu unese se helicin (0,568 = 1 mM) i nastavi grijati na vodenoj kupelji.

Stajanjem na sobnoj temperaturi, ili brže hlađenjem na ledu, izdvajaju se žuti kristali. Pranjem sa acetonom i višestrukom prekrizalizacijom iz etanola priređen je čisti derivat sa T. t. 140° (uz nadimanje). Prinos 0,60 g (74%).

Anal. 6,066 mg supst.: 0,185 ml N<sub>2</sub> (22°C, 711 mm Hg)

C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Ba (817,96) rač.: N 3,42%  
nađ.: N 3,30%

**Barijeva so helicin-alanina (II).** — Za priređivanje barijeve soli helicin-alanina koristili smo postupak koji je naveden kod barijeve soli N-helicin-glicina. Barijeva so N-helicin alanina čisti se pranjem s acetonom i s etanolom. T. t. 135° (uz nadimanje). Prinos 74%.

Anal. 7,998 mg supst.: 0,260 ml N<sub>2</sub> (23°C, 709 mm Hg)

C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Ba (846,01) rač.: N 3,30%  
nađ.: N 3,63%

**Barijeva so helicin-fenilalanina (III).** — Sirovi produkt izdvaja se nakon prekrizalizacije iz etanola u obliku svijetložute kristalne mase. T. t. 160° (uz nadimanje). Prinos 0,69 (70%). Za analizu sušeno u vakuumu na 60°.

Anal. 4,550 mg supst.: 0,130 ml N<sub>2</sub> (23°C, 710 mm Hg)

C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub>N<sub>2</sub> Ba (998,19) rač.: N 2,80%  
nađ.: N 3,07%

**Barijeva so helicin-glutaminske kiseline (IV).** — Žuta kristalna masa prečišćena iz etanola ne tali se do 300°. Prinos 0,38 g (70%). Za analizu supstancija sušena u vakuumu na 60°.

Anal. 5,559 mg supst.: 0,129 ml N<sub>2</sub> (24°C, 713 mm Hg)

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>N Ba (548,71) rač.: N 2,56%  
nađ.: N 2,47%

**Natrijeva so helicin-glicina (V).** — a) Na otopinu glicina (0,075 g = 1mM) u 50% etanolu (5 ml) dodaje se 2 ml normalnog natrijevog hidroksida. Toj otopini doda se helicin (0,284 g = 1 mM) otopljen u etanolu (8 ml). Grijanjem na vodenoj kupelji reakciona smjesa požuti. Uparavanjem zaostaje žuta higroskopna masa koja se čisti pranjem s acetonom i etanolom. Prekrizalizirana iz etanola supstancija se tali na 120°C (uz nadimanje). Prinos 0,250 g (70%). Za analizu sušeno u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal. 2,910 mg supst.: 0,546 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N Na (363,30) rač.: Na 6,37%  
nađ.: Na 6,07%

b) Helicin (0,284 g = 1 mM) i etilestar glicina (0,103 g = 1 mM) otope se 10 ml natrijevog alkoholata. Reakciona smjesa oboji se intenzivno žuto. Uparavanjem zaostaje žuta higroskopna masa, koja se čisti pranjem s acetonom i etanolom. Prečišćen derivat tali se na 120°C. Talište kao i rezultati elemen-

tarne analize potvrdili su da smo i ovako vođenom reakcijom priredili natrijevu so helicin-glicina.

Anal. 3,820 mg supst.: 0,289 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N Na}$  (363,30) rač.: Na 6,37%  
nađ.: Na 6,09%

**Natrijeva so helicin-glutaminske kiseline** (VI). — Dodatkom 4 ml N natrijevog hidroksida na glutaminsku kiselinu (0,150 g = 1 mM) otopljenu u 50% etanolu (10 ml) priređena je natrijeva so glutaminske kiseline. U blago zagrijanu otopinu unese se helicin (0,284 g = 1 mM). Stajanjem na sobnoj temperaturi, ili brže uparavanjem etanola, izdvaja se žuta higroskopna masa, koja se čisti pranjem s acetonom. Prekristalizirana iz etanola supstancija se ne tali do 300°C. Prinos 0,330 g (70%). Za analizu sušeno u vakuumu na 60°C.

Anal. 4,830 mg supst.: 1,549 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{N Na}_2$  (471,35) rač.: Na 9,78%  
nađ.: Na 10,09%

**Tetraacetilhelicin-hipurna kiselina** (VII). — Hipurna kiselina (0,179 g = 1 mM) izmrvi se u porcelanskom avanu sa helicinom (0,284 g = 1 mM) i bezvodnim natrijevim acetatom (0,2 g). Smjesa se prebaci u tikvicu prelije sa anhidridom octene kiseline (1 ml) i grije na vodenoj kupelji 30 minuta. Nakon dodavanja vode i hlađenja izdvojena kristalna masa filtrira se i pere sa vodom. Sirovi produkt čisti se prekristaliziranjem iz benzola. Talište se ustalilo na 89—91°C. Prinos 0,430 g (70%). Supstancija prije analiziranja sušena je u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal. 2,866 mg supst.: 6,190 mg  $\text{CO}_2$ , 1,370 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
3,564 mg supst.: 0,145 ml  $\text{N}_2$  (23°C, 712 mm Hg)  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_{13}\text{N}$  (613,51) rač.: C 58,68%, H 5,09%, N 2,04%  
nađ.: C 58,50%, H 5,35%, N 2,19%

**Tetraacetilhelicin-glicin** (VIII). — Smjesa helicina (0,284 g = 1 mM), glicina (0,075 g = 1 mM), svježe žarenog bezvodnog natrijevog acetata (0,2 g) i anhidrida octene kiseline (1 ml) grije se na vodenoj kupelji uz povratno hladilo. Nakon 30 minuta žuto obojena reakciona otopina ulije se u hladnu vodu. Izdvojena uljasta tečnost skrutne se stajanjem na ledu u kristalnu masu žute boje. Kristali se iza filtriranja dobro isperu sa vodom. Prekristalizacija iz etanola ili octene kiseline, uz precipitaciju sa vodom, daje 0,350 g supstancije (70%), koja se tali na 71°C.

Tetraacetilhelicin-glicin rado se osmoljava stajanjem na zraku pa je dobivanje čistog produkta otežano. Derivat se dobro otapa u etanolu i sirćetnoj kiselini a ne otapa u vodi. Za analizu sušeno u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal. 4,183 mg supst.: 8,344 mg  $\text{CO}_2$ , 1,964 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
4,640 mg supst.: 0,115 ml  $\text{N}_2$  (23°C, 712 mm Hg)  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_{12}\text{N}$  (506,44) rač.: C 54,23%, H 5,35%, N 2,72%  
nađ.: C 58,97%, H 5,27%

Tetraacetilhelicin-glicin prevodi se benzoiliranjem u tetraacetilhelicin-hipurnu kiselinu (VII) sa T. t. 89—91°C. Tetraacetilhelicin-glicin (0,510 g = 1 mM) otopi se u 5 ml pridina i tome se postepeno doda benzoilklorid (3 ml) uz intenzivno miješanje. Nakon kratkog vremena započinje obilato izdvajanje žutih kristala. Prekristalizacijom iz etanola priređen je derivat sa T. t. 89—91°C. Očišćen derivat, prije analiziranja, sušen u vakuumu na sobnoj temperaturi. Rezultati elementarne analize, kao i određivanje mješovitog tališta, potvrdili su da je spoj priređen benzoiliranjem tetraacetilhelicin-glicina identičan sa spojem (VII).

Anal. 3,910 mg supst.: 8,450 mg  $\text{CO}_2$ , 1,844 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_{10}\text{N}$  (613,51) rač.: C 58,68%, H 5,09%  
nađ.: C 58,97%, H 5,27%



**Tetraacetilhelicin-alanin (IX).** — Dobro izmrvljena smjesa alanina (0,089 g = 1 mM), helicina (0,284 g = 1 mM) i bezvodnog natrijevog acetata (0,2 g) prelije se sa anhidridom octene kiseline (1 ml) i grije na vodenoj kupelji. Nakon pola sata reakciona otopina ulije se u hladnu vodu. Stajanjem na ledu izdvoji se žuto obojena kristalna masa. Očvrsla masa se filtrira i dobro ispere sa vodom. Nakon više prekrizalizacija iz etanola ili octene kiseline dobije se spoj sa konstantnim talištem 81°C. Tetraacetilhelicin-alanin je podložan osmo-ljavanju. Prinos 0,360 g (70%). Za analizu supstancija sušena u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal. 3,389 mg supst.: 6,843 mg CO<sub>2</sub>, 1,705 mg H<sub>2</sub>O  
5,801 mg supst.: 0,135 ml N<sub>2</sub> (23°C, 712 mm Hg)  
C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>12</sub>N (523,30) rač.: C 55,11%, H 5,59%, N 2,68%  
nađ.: C 55,10%, H 5,63%, N 2,53%

**Tetraacetilhelicin-fenilalanin (X).** — Smjesa helicina (0,284 g = 1 mM), fenilalanina (0,090 g = 1 mM) i svježe žarenog natrijevog acetata (0,2 g) prelije se sa anhidridom octene kiseline (1 ml) i grije na vodenoj kupelji pod povratnim hladilom 30 minuta. Dodatkom vode izdvajaju se žuti kristali. Prekrizalizirana iz etanola supstancija se talila na 87°C. Prinos 0,420 (70%). Za analizu supstancija je sušena u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal. 5,027 mg supst.: 11,051 mg CO<sub>2</sub>, 2,648 mg H<sub>2</sub>O  
4,915 mg supst.: 0,113 ml N<sub>2</sub> (22,5°C, 712 mm Hg)  
C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>H<sub>12</sub>N (599,57) rač.: C 60,05%, H 5,54%, N 2,33%  
nađ.: C 59,98%, H 5,89%, N 2,48%

**Tetraacetilhelicin glutaminska kiselina (XI).** — U porculanskom avanu dobro izmrvljena smjesa glutaminske kiseline (0,147 g = 1 mM), helicina (0,284 = 1 mM) i svježe žarenog natrijevog acetata (0,2 g) prelije se sa anhidridom octene kiseline (1 ml). Nakon 30 minuta grijanja na vodenoj kupelji reakciona se otopina ulije u vodu. Hlađenjem očvrsla masa dobro se ispere sa vodom i suši u eksikatoru. Sirovi produkt čisti se prekrizalizacijom iz etanola uz precipitaciju sa vodom. T. t. 92°C. Prinos 0,40 g (70%).

Anal. 3,073 mg supst.: 6,051 mg CO<sub>2</sub>, 1,383 mg H<sub>2</sub>O  
6,408 mg supst.: 0,154 ml N<sub>2</sub> (23°C, 715 mm Hg)  
C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>11</sub>N (581,20) rač.: C 53,75%, H 5,38%, N 2,42%  
nađ.: C 53,73%, H 5,26%, N 2,60%

**Tetraacetilhelicin tirozin (XII).** — Reakciona smjesa helicina (0,280 g = 1 mM), tirozina (0,181 g = 1 mM), bezvodnog natrijevog acetata (0,2 g) i anhidrida octene kiseline (1 ml) podvrgne se grijanju na vodenoj kupelji. Nakon 30 minuta ulije se ohlađena otopina u vodu. Izdvojena uljasta tečnost očvrzne stajanjem na ledu u žuto obojenu kristalnu masu. Kristali se filtriraju, peru sa vodom i suše u eksikatoru. Sirovi produkt prečišćen iz 96% etanola tali se na 73°C. Prinos 0,428 g (70%). Za analizu supstancija je sušena u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal. 6,412 mg supst.: 13,482 mg CO<sub>2</sub>, 3,193 mg H<sub>2</sub>O  
4,907 mg supst.: 0,109 ml N<sub>2</sub> (23°C, 715 mm Hg)  
C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>O<sub>13</sub>N (615,20) rač.: C 58,14%, H 5,34%, N 2,28%  
nađ.: C 58,71%, H 5,57%, N 2,41%

Ovaj je rad izrađen uz materijalnu pomoć Fonda za naučni rad NRBiH u Sarajevu.

LABORATORIJ ZA ORGANSKU HEMIJU I BIOHEMIJU  
HEMIJSKI INSTITUT  
UNIVERZITET U SARAJEVU

## LITERATURA

- 1) H. Schiff- A. **210** (1881) 114; A. **310** (1899) 26; **319** (1901) 59, 287; A. **325** (1902) 348.
- 2) D. French, J. T. Edsall, *Advances Protein Chem.* **2** (1945) 277.
- 3) O. Gerngross, A. Ritter, *Bio. Z.* **108** (1929) 89; O. Gerngross, E. Zühlke, *B.* **57** (1924) 1482.
- 4) M. Bergmann, E. Enslin, L. Zervas, *B.* **58** (1925) 1034.
- 5) Th. Wieland, *A.* **576** (1952) 104.
- 6) E. Erlenmeyer, E. Früstück, *A.* **284** (1895) 36; E. Erlenmeyer, F. Bade, *A.* **337** (1904) 222.
- 7) J. J. Masson Gulland, T. H. Mead, *J. Chem. Soc.* (1933) 210.
- 8) J. Plöchl, *B.* **16** (1884) 2815; **17** (1885) 1616.
- 9) E. Erlenmeyer, *A.* **275** (1893) 1, 13; *A.* **307** (1899) 70.
- 10) F. Micheel, A. Klemmer, *B.* **84** (1951) 212; *B.* **85** (1952) 1082; F. Micheel, W. Berlenbach, *B.* **85** (1952) 189.

## SUMMARY

### Some Condensation Products of Helicin. V. Syntheses with Amino Acids

M. Deželić and A. Repaš

The condensation compounds of helicin and tetraacetylhelicin with some amino acids were synthesized. Reactions were performed in alkaline solution by adding of barium or sodium hydroxide or in the presence of acetic anhydride. In alkaline solution the carbonyl group of helicin reacts with the nonionic amino group of amino acids yielding corresponding barium or sodium salts of Schiff's bases. In the presence of acetic anhydride and sodium acetate the carbonyl group of helicin reacts with the CH<sub>2</sub>-group of the α-amino acids. Helicin did not give any compound with amino acids in water or ethanol at pH which corresponds to the isoelectric point. By condensing helicin with hippuric acid in acetic anhydride a yellow, in water nonsoluble compound: tetraacetylhelicin-hippuric acid was obtained. The same compound was obtained by synthesizing helicin-glycine with benzoyl chloride too.

I) C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>16</sub>N<sub>2</sub> Ba, barium salt of helicin-glycine, m. p. 140° (decomp.). —  
 II) C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>16</sub>N<sub>2</sub> Ba, barium salt of helicin-alanine, m. p. 135° (decomp.). —  
 III) C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Ba, barium salt of helicin-phenylalanine, m. p. 160° (decomp.). —  
 IV) C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>16</sub>N Ba, barium salt of helicin-glutamic acid, m. p. < 300° (decomp.).  
 V) C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N Na, sodium salt of helicin-glycine, m. p. 120° (decomp.), —  
 VI) C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>16</sub>N Na, sodium salt of helicin-glutamic acid, m. p. < 300° (decomp.), —  
 VII) C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>O<sub>13</sub>N, tetraacetylhelicin-hippuric acid, m. p. 89–91°. —  
 VIII) C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>12</sub>N, tetraacetylhelicin-glycine, m. p. 71°. — IX) C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>12</sub>N, tetraacetylhelicin-alanine, m. p. 81°. — X) C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>O<sub>12</sub>N, tetraacetylhelicin-phenylalanine, m. p. 87°. — XI) C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>O<sub>14</sub>N, tetraacetylhelicin-glutamic acid, m. p. 92°. — XII) C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>O<sub>13</sub>N, tetraacetylhelicin-tyrosine, m. p. 73°.

Primljeno 15. juna 1962.

LABORATORY OF ORGANIC CHEMISTRY  
 CHEMICAL INSTITUTE  
 UNIVERSITY OF SARAJEVO, YUGOSLAVIA

## O NEKIM SPOJEVIMA TETRAACETILSALICINA SA BARBITURATIMA

M. Deželić i A. Repaš

Salicinski ostatak uveli smo u kostur barbiturata s pomoću tetraacetilsalicinbromida. U slučaju baribitala (5,5-dietilbarbiturturne kiseline) i fenobarbitala (5-etil-5-fenilbarbiturturne kiseline) sintetizirani derivati su 1,3-di-tetraacetilsalicin barbiturati. Iz heksobarbitala (1-metil-5-metil-5-cikloheksenilbarbiturturne kiseline), priredili smo monotetraacetil derivat. Tetraacetilsalicin bromid uveli smo također u položaj 5, etilbarbiturturne kiseline, priredivši na taj način 5-tetraacetilsalicin-5-etil-barbiturnu kiselinu. Svi novo sintetizirani derivati pokazivali su hipnotsku aktivnost.

Hipnotski aktivni barbiturati imaju redovno u položaju 5 zamjenjene vodikove atome jednovalentnim alkilnim ili arilnim ostacima<sup>1</sup>). Male promjene u građi barbiturata uveliko mijenjaju hipnotski efekat i toksičnost barbiturata. Cilj ovoga rada bio je da se utvrdi, na koji će način uvađanje glukozidne salicinske komponente, koja već sama posjeduje analgetsko djelovanje, utjecati na hipnotski efekat, topljivost i toksičnost barbitala, fenobarbitala, heksobarbitala i 5-etilbarbiturturne kiseline.

U okviru naših ranijih istraživanja priredili smo derivate helicina (2-oksi-benzaldehida- $\beta$ -D-glukopiranozida) sa N-mono- i N,N'-disupstituisanim barbiturnim kiselinama, no ti spojevi ne pokazuju hipnotsku aktivnost<sup>2</sup>), jer helicin-barbiturati sadrže u položaju 5 dvostrukom vezom vezan helicinski ostatak, namjesto dva jednovalentna radikala, koja su redovno neophodna za hipnotsko djelovanje barbiturata.

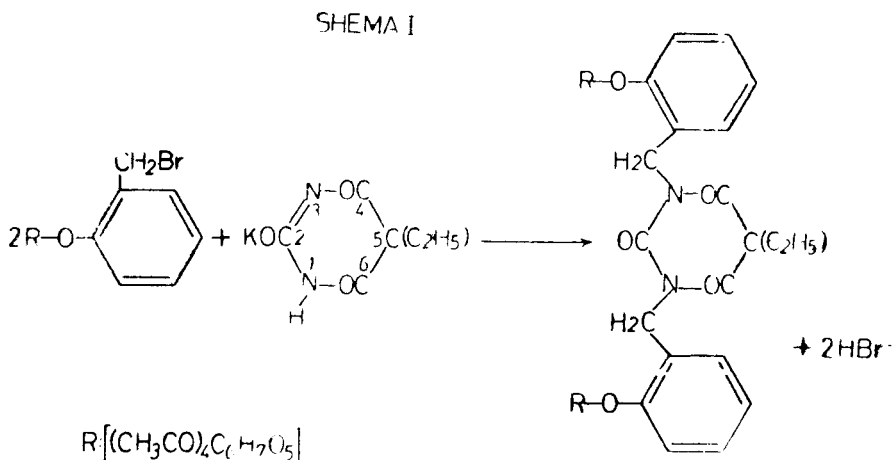
Iz toga razloga prišli smo priređivanju takovih derivata barbiturata, koji će u položaju 5 zadržati farmakološki aktivne grupe, a salicinsku glukozidnu komponentu u položaju 1 i 3 vezanu na dušikov atom.

T. Kaku i suradnici<sup>3)</sup> supstituirali su vodikove atome u položaju 1 i 3 barbiturata sa nezasićenim ugljikovodicima. Reakciju su vodili preko alkilhalogenida uz alkalije u otopini etanola. Na taj način priredili su: N-monopropilen-fenobarbital, N-monopropilen-heksobarbital, N,N'-dipropilenbarbital i N-monopropilen-barbital.

Za naše sinteze potreban tetraacetilsalicin bromid (2-oksibenzilbromid- $\beta$ -D-glukopiranozid tetraacetat) priredili smo prema metodi G. Zemplena<sup>4)</sup> djelovanjem HBr, u glacijalnoj octenoj kiselini, na predhodno acetilirani salicin (2-oksi-benzilalkohol- $\beta$ -D-glukopiranozid tetraacetat)<sup>5)</sup>. Tokom reakcije brom supstituira OH-grupu u saligeninskom dijelu glukoze.

Brom-salicin (5-brom-2-oksi-benzilalkohol- $\beta$ -D-glukopiranozid), čije je priređivanje veoma jednostavno<sup>6)</sup>, nije podesan za uvođenje salicinske komponente u barbiturate, jer je brom u benzolovoj jezgri salicina čvrsto vezan, pa nije dolazio u obzir za naše sinteze. Naprotiv, brom vezan u pobočnom lancu namjesto OH grupe u saligeninskom dijelu bio je aktivan, tako, da smo tetraacetilsalicin-bromid mogli koristiti za uvođenje salicinske komponente u barbiturate. Prema svojoj građi tetraacetilsalicinbromid uključuje se u tip benzilhalogenida, a brom salicin u tip vinilhalogenida. Brom derivati tipa benzilhalogenida pokazuju znatno veću reaktivnost od aril, dapače i od alkil-halogenida. Aktiviranje se pripisuje tendenciji da ovi spojevi grade intermedijarne produkte sa karbonium ionom.

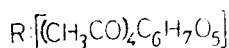
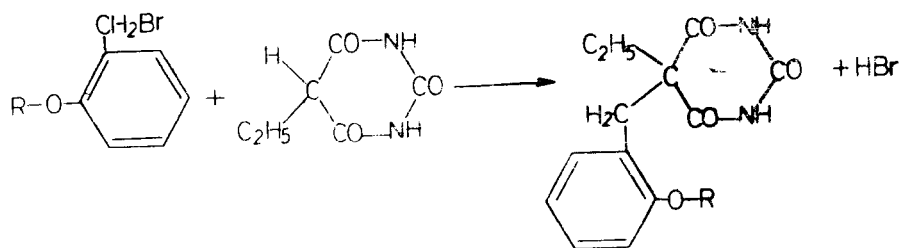
Reakcije kondenzacije tetraacetilsalicin-bromida sa poznatim hipnoticima barbitalom (5,5-dietilbarbiturna kiselina), fenobarbitalom (5-etil-5-fenilbarbiturna kiselina) i heksobarbitalom (1-metil-5-metil-5-cikloheksenilbarbiturna kiselina) provodili smo u otopini etanola uz, dodatak kalijevog hidroksida, grijući reakcionu smjesu na vodenoj kupelji. Nagrađena kalijeva so barbiturata stupa u reakciju sa bromom iz tetraacetilsalicin-bromida, uz izdvajanje kalijeva bromida, i salicinski ostatak zauzima mjesta u položaju 1 i 3 barbiturata. Na ovaj način priredili smo: N,N'-ditetraacetilsalicin barbital; N, N'-ditetraacetilsalicin-fenobarbital i N-monotetraacetilsalicin-heksobarbital. Mehanizam ovih reakcija prikazan je na primjeru barbitala (shema I). Predpostavljamo da se ovdje najprije nagradio



monoderivat, koji nismo uspjeli izolirati, vjerovatno iz razloga što supstitucija drugog vodikovog atoma teče brzo.

Tetraacetilsalicinbromid uveli smo takođe u 5-etilbarbiturnu kiselinu. Poznato je, da se vodikovi atomi metilenske grupe u položaju 5 barbiturne kiseline, mogu zamjeniti raznim radikalima preko odgovarajućih halogenih derivata. Već su E. Fischer i Dilthey<sup>7)</sup> uspjeli zamjeniti vodikov atom djelimično supstituirane metilenske grupe 5-etilbarbiturne kiseline etilnom grupom uz pomoć etilbromida ili etiljodida u razrijeđenoj natrijevoj lužini<sup>8)</sup>. Kondenzaciju tetraacetilsalicin-bromida sa 5-etilbarbiturnom kiselinom proveli smo uz natrijev acetat koji tu ima ulogu baznog akceptora protona sa metilenske grupe (shema II).

HEMA II



Svi priredeni derivati tetraacetilsalicina sa barbituratima vrlo se slabo otapaju u vodi. Vođeni našom prvobitnom željom da priredimo takove derivate barbiturata sa salicinom, koji bi bili topljivi u vodi, pokušali smo desacetiliranje tetraacetilsalicinbromida prije uvađanja u kostur barbiturata. Isto tako pokušali smo desacetilirati i novo sintetizirane derivate tetraacetilsalicina. Ali te reakcije nisu uspjele. Desacetiliranje smo provodili prema metodi E. Fischera i saradnika<sup>9)</sup> sa suhim amonijakom u otopini apsolutnog metanola. Nakon provedene reakcije, zaostala je smolasta smeđa masa iz koje nismo uspjeli izolirati kristalizirane produkte ni nakon mnogih pokušaja. Vjerovatno je tu došlo do desacetiliranja, ali uporedo i do razgradnje glukozyda do nediferenciranih produkata.

U želji da nađemo odgovor na pitanje, kako je uvođenje salicinske komponente utjecalo na hipnotski efekat i toksičnost barbiturata, podvrgli smo novo sintetizirane spojeve farmakološkom ispitivanju. Rezultati preliminarnih farmakoloških ispitivanja ukazuju na činjenicu, da salicinska komponenta potencira hipnotsko djelovanje barbiturata i smanjuje njihovu toksičnost. O farmakološkom ispitivanju spomenutih spojeva referirano je na drugom mjestu<sup>10)</sup>.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Za sinteze potrebni tetraacetilsalicin bromid<sup>4)</sup> i 5-etilbarbiturnu kiselinu<sup>7)</sup> priredili smo prema literaturnim podacima. Tališta sintetiziranih spojeva su korigovana. Za analizu supstancije su prečišćavane do konstantnog tališta i sušene u vakuumu na sobnoj temperaturi.

**1,3-Ditetraacetilsalicin-barbital (I).** — Barbital (0,184 g = 1 mM) i tetraacetilsalicin-bromid (1,034 g = 2 mM) otope se u 20 ml etanola uz dodatak 0,2 g kalijeveg hidroksida. Otopina se grije 1 sat na vodenoj kupelji uz povratno hladilo. Nakon hlađenja izdvaja se bijela želatinozna masa koja sušenjem prelazi u bijeli amorfnu prašinu. Sirovi produkt prekrizaliziran iz etanola tali se na 87—90°. Prinos 0,64 g (60%). Supstancija se otapa u etanolu, octenoj kiselini, a ne otapa se u vodi. Za analizu derivat sušen u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal.: 3,532 mg supst.: 7,390 mg CO<sub>2</sub>, 1,823 mg H<sub>2</sub>O  
5,199 mg supst.: 0,130 ml N<sub>2</sub> (24°C, 709 mm)  
C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>O<sub>23</sub>N<sub>2</sub> (1057,04) rač.: C 56,81% H 5,73%, N 2,65%  
nađ.: C 57,09% H 5,77%, N 2,58%

**1,3-Ditetraacetilsalicin-fenobarbital (II).** — Fenobarbital (0,232 g = 1 mM) i tetraacetilsalicinbromid (1,034 g = 2 mM) otope se u 20 ml etanola uz dodatak 0,2 g kalijeveg hidroksida. Otopina se grije na vodenoj kupelji pod povratnim hladilom 1 sat. Hlađenjem, ili brže uz dodatak vode, izdvaja se bijela prozirna masa, koja sušenjem prelazi u amorfnu prašinu. Prekrizalizirana iz vrelog etanola supstancija se tali na 80°. Prinos 0,67 g (60%). Supstancija se otapa u etanolu i octenoj kiselini, a ne otapa se u hladnoj vodi. Za analizu sušena u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal.: 5,343 mg supst.: 11,451 mg CO<sub>2</sub>, 3,567 mg H<sub>2</sub>O  
7,968 mg supst.: 0,213 ml N<sub>2</sub> (24°C, 709 mm)  
C<sub>51</sub>H<sub>60</sub>O<sub>23</sub>N<sub>2</sub> (1105,08) rač.: C 58,74% H 5,48%, N<sub>2</sub> 2,54%  
nađ.: C 58,49% H 5,47%, N<sub>2</sub> 2,87%

**1-Tetraacetilsalicin-heksobarbital (III).** — Heksobarbital (0,236 g = 1 mM) i tetraacetilsalicin bromid (0,517 g = 1 mM), uz dodatak 0,2 g kalijeveg hidroksida, otope se u 20 ml etanola. Otopina se grije na vodenoj kupelji uz povratno hladilo 1 sat. Hlađenjem, ili brže uz dodatak vode, izdvaja se bijela masa. Prekrizalizacijom iz etanola dobiveno je 0,400 g (60%) supstancije sa talištem 77°. Supstancija se otapa u etanolu i octenoj kiselini, a ne otapa se u vodi. Za analizu sušeno u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal. 5,564 mg supst.: 11,762 mg CO<sub>2</sub>, 2,956 mg H<sub>2</sub>O  
4,810 mg supst.: 0,178 ml N<sub>2</sub> (24°C, 709 mm)  
C<sub>53</sub>H<sub>60</sub>O<sub>13</sub>N<sub>2</sub> (672,69) rač.: C 58,92% H 6,00%, 4,18%  
nađ.: C 58,68% H 5,81%, 3,98%

**5-Tetraacetilsalicin-5-etilbarbiturna kiselina (IV).** — 5-Etilbarbiturna kiselina (0,156 g = 1 mM) i tetraacetilsalicin-bromid (0,517 g = 1 mM) otope se u 20 ml etanola. U otopinu se doda 0,2 g bezvodnog, svježe žarenog, natrijeveg acetata. Nakon jednosatnog grijanja na vodenoj kupelji, uz povratno hladilo, reakciona se smjesa ostavi stajati u frižideru. Hlađenjem se izdvaja bijela kristalinična masa. Prekrizalizacijom iz etanola dobiveno je 0,41 g supstancije (70%) sa talištem 118°. Supstancija se otapa u etanolu i octenoj kiselini, a ne otapa se u vodi. Za analizu sušena u vakuumu na sobnoj temperaturi.

Anal.: 4,090 mg supst.: 8,241 mg CO<sub>2</sub>, 1,962 mg H<sub>2</sub>O  
5,640 mg supst.: 0,232 ml N<sub>2</sub> (22°C, 707 mm)  
C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub>N<sub>2</sub> (592,56) rač.: C 54,66% H 5,45%, N 4,75%  
nađ.: C 54,98%, H 5,36%, N 4,53%

Ovaj je rad izvršen zahvaljujući pomoći Fonda za naučni rad NRBiH u Sarajevu.

LABORATORIJ ZA ORGANSKU HEMIJU I BIOHEMIJU  
HEMIJSKI INSTITUT  
PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA  
U SARAJEVU

## LITERATURA

- 1) L. S. Goodman, A. Gilman, *The Pharmacological Basis of Therapeutic*, II. Ed. New York (1956) st. 124.
- 2) M. Deželić, A. Repaš, Neki kondenzacioni derivati Helicina IV. Sintezе helicina sa barbituratima i tiobarbituratima, *Glasnik Društva hemičara NRBiH* **8**, (1959), 11.
- 3) T. Kaku, Y. Kase, M. Nagai, *J. Pharm. Soc. Japan*, **74**, 122—5 (1954), cf. *Chem. Abst.* (1955), 1570c.
- 4) G. Zemplen, *B.* **53** (1920), 996.
- 5) H. Schiff, *A.* **154**, (1870), 28—36.
- 6) N. Novaković, Sintetsko dobivanje nekih derivata salicina, *Doktorska disertacija*, Zagreb (1943).
- 7) E. Fischer, A. Dilthey, *A.* **335** (1904) 357.
- 8) Gebr. v. Niessen, *D. R. P.* 144432; *Beisteins Hbd.* XXIV, st. 485.
- 9) E. Fischer, B. Helferich. P. Ostman, *Ber.* **53**, 873, (1908). cf. E. Fischer, *Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente II.* (1908—1919) Berlin 1922, str. 467.
- 10) A. Repaš, B. Bošković, M. Deželić: On the hypnotic effect of Helicin-barbiturates and Tetraacetylsalicin-barbiturates. *Bull. Sci., Conseil Acad. Yougoslav.* **8** (1963).

## ZUSAMMENFASSUNG

### Über einige Verbindungen von Tetraacetylsalicin mit Barbituraten

M. Deželić und A. Repaš

In das Skelett von vier Barbituraten wurde der Salicinrest eingeführt. Dazu wurde acetyliertes Salicinbromid verwendet. Alle hier beschriebene Substanzen besitzen hypnotische Wirkung.

Es wurden folgende Verbindungen dargestellt: I) 1,3-Di-(tetraacetylsalicin)-barbital,  $C_{50}H_{60}O_{23}N_2$ , aus Äthanol farblose Kristalle, F. 87—90°. — II) 1,3-Di-(tetraacetylsalicin)-phenobarbital,  $C_{54}H_{60}O_{23}N_2$ , aus Äthanol farblose Kristalle, F. 80°. — III) 3-Mono-(tetraacetyl-salicin)-bexabarbital,  $C_{33}H_{40}O_{13}N_2$ , aus Äthanol farblose Kristalle, F. 77°. — IV) 5-Äthyl-5-tetraacetylsalicin-barbitursäure,  $C_{27}H_{32}O_{13}N_2$ , aus Äthanol farblose Kristalle, F. 118°.

Primljeno 15. juna 1962.

LABORATORIUM FÜR ORGANISCHE CHEMIE UND BIOCHEMIE  
CHEMISCHES INSTITUT  
UNIVERSITÄT, SARAJEVO

## PRILOG POZNAVANJU ANDROGENIH HORMONA U MLIJEKU

### 3. Saopćenje\*)

F. Cetinić i J. Grujić—Vasić

U prethodna dva saopćenja jedan od autora (F. C.) iznio je podatke o sadržaju 17-ketosteroida (17-KS) u majčinom i u kravljem mlijeku (1,2).

Poznato je da androgeni dolaze u urinu pa smo pretpostavili da neki od njih mogu biti zastupljeni i u mlijeku. Iz grupe 17-KS iz urina su izolirani slijedeći androgeni (3):

1. androsteron-3-alfa-ol-17-on (alfa-androsteron)
2. androsteron-3-beta-ol-17-on (beta-androsteron)
3. etioholanon-3-alfa-ol-17-on (etioholanon)
4. androsteron-3-alfa-ol-17-on (11-ketoandrosteron)
5. etioholanon-3-alfa-ol-11-17-dion (11-ketoetioholanon)
6.  $\Delta$  5-androstan-3-beta-ol-17-on (dehidroizoandrosteron)
7. etioholan-3-alfa-17-beta-diol
8. etioholan-3-beta-ol-17-on.

U ovome radu odredili smo, metodom kromatografije na papiru, da iz ove grupe neutralnih androgena dolazi u kravljem mlijeku androsteron. Za odjeljivanje eventualno prisutnih neutralnih androgena pri ovim ispitivanjima upotrebili smo četiri sistema za razvijanje kromatograma. Supstancije smo nanosili na dvije vrste neimpregniranog filter papira.

---

\*) 2. Saopćenje: Glasnik Društva hem. i tehnol. NRBiH 9 (1960) 89.



## EKSPERIMENTALNI DIO

Ekstrakt kravljeg mlijeka, priređen je od mlijeka dobivenog sa fakultetskog poljoprivrednog dobra »Butimir«, od krava istočno-frizijske grupe goveda, starosti 2,5 do 3 godine, teljene po drugi put. Ekstrakt mlijeka priređivali smo na isti način kako je navedeno u ranijem saopćenju (4).

Pri istraživanjima ekstrakta koristili smo metodu silazne kromatografije na papiru<sup>u</sup>, a za razvijanje kromatograma slijedeće sisteme (5):

- I. sistem: Ksilol-metanol-voda (100 : 85 : 15)
- II. sistem: Benzol-metanol-voda (100 : 80 : 20)
- III. sistem: Toluol-metanol-voda (100 : 75 : 25)
- IV. sistem: Ksilol-metanol-voda (100 : 70 : 30)

Ispitivani ekstrakt mlijeka, nanosili smo na startnu liniju filter papira. Rastojanje između pojedinih nanesenih supstancija iznosilo je 4 cm. Vrijeme razvijanja kromatograma bilo je različito za razne sisteme, što se vidi iz priložene tabele I. Razvijanje kromatograma vršili smo u staklenim cilindrima koji nisu bili zamračeni. Tokom razvijanja kromatograma prostor u cilindrima bio je zasićen parama otapala. Put otapala (rastojanje između starta i fronta) iznosio je oko 30 cm. Otapalo je pušteno da protiče kroz filter papir nakon jednečasovne aklimatizacije za razvijanje priređenog kromatografa.

Razvijene kromatograme sušili smo na zraku i suhe posmatrali pod UV-lampom (Hanau 550) snabdjevenom filterom za svijetlo valne dužine 366 milimikrona. Osušeni kromatogrami posmatrani su pod pomenutom UV-lampom dva puta: prvo nepoprskani, a zatim poprskani sa 20% -tnom otopinom  $SbCl_3$  u hloroformu.

Na suhim kromatogramima pod UV-lampom mrlje supstancija su intenzivno fluorescirale crvenom do ljubičastom fluorescencijom. Boja fluorescentne mrlje nije se mijenjala nakon prskanja sa pomenutim reagensom. Ona je nakon prskanja bila nešto intenzivnija i mogla se primijetiti i nakon stajanja poslije nekoliko mjeseci. Dobivene Rf-vrijednosti mrlje lako se reprodukuju (razlike se kreću u granicama  $\pm 0,01$ — $0,02$ ).

Prvi sistem (I) nije se pokazao pogodan za odjeljivanje komponenata u ispitivanom ekstraktu mlijeka. Ispitivani ekstrakt i korištene test supstancije nisu pokazale pomak u ovome sistemu pri upotrebi filter papira Whatman br. 1, kao ni pri korištenju filter papira Ederol qual. 201.

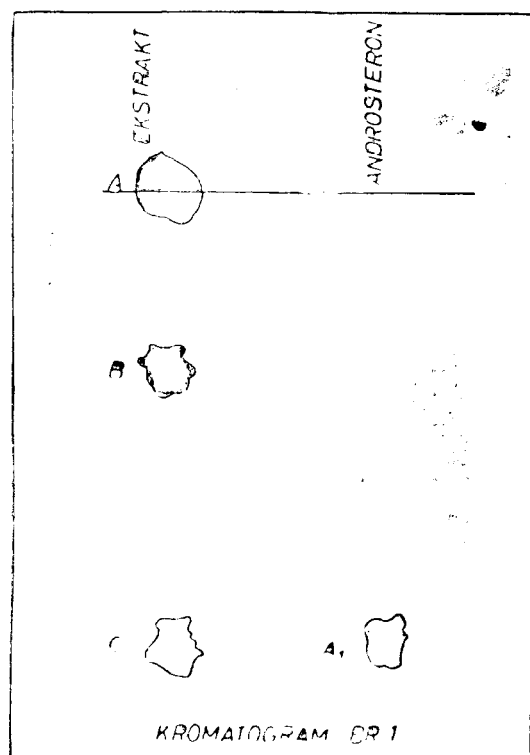
U drugom (II) i trećem (III) sistemu ispitivani ekstrakt nanesen na filter papir Ederol qual. 201 pokazao je dvije mrlje: jednu na startnoj liniji i drugu razvučenu mrlju (dugu nekoliko cm)

Ekstrakt mlijeka nanešen na filter papir Whatman br. 1 razvija u III sistemu (kromatogram br. 1) pokazao je na kromatogramu tri mrlje (A, B, C), od kojih je jedna na startu (A), B mrlje

fluorescira intenzivno crveno i ne odgovara po Rf-vrijednosti ni jednoj od nanešenih test supstancija, a treća mrlja (C) po Rf-vrijednosti i boji fluorescence odgovara androsteronu. Ispitujući ekstrakt mlijeka na filter papiru Whatman br 1 sa IV sistemom dobili smo osim mrlje na startu i mrlju koja ima boju fluorescence i Rf-vrijednosti koja odgovara androsteronu (kromatogram br. 2). Na filter papiru Ederol qual. 201, uz korišćenje IV sistema, pri ispitivanju ekstrakta mlijeka pokazale su se, kao što se vidi iz tabele i priloženog kromatograma (kromatogram br. 3), više mrlja od kojih jedna (F) odgovara mrlji dobivenoj kod test supstancije androsterona. Rf-vrijednosti ostalih pomenutih mrlja dati su u tabeli.

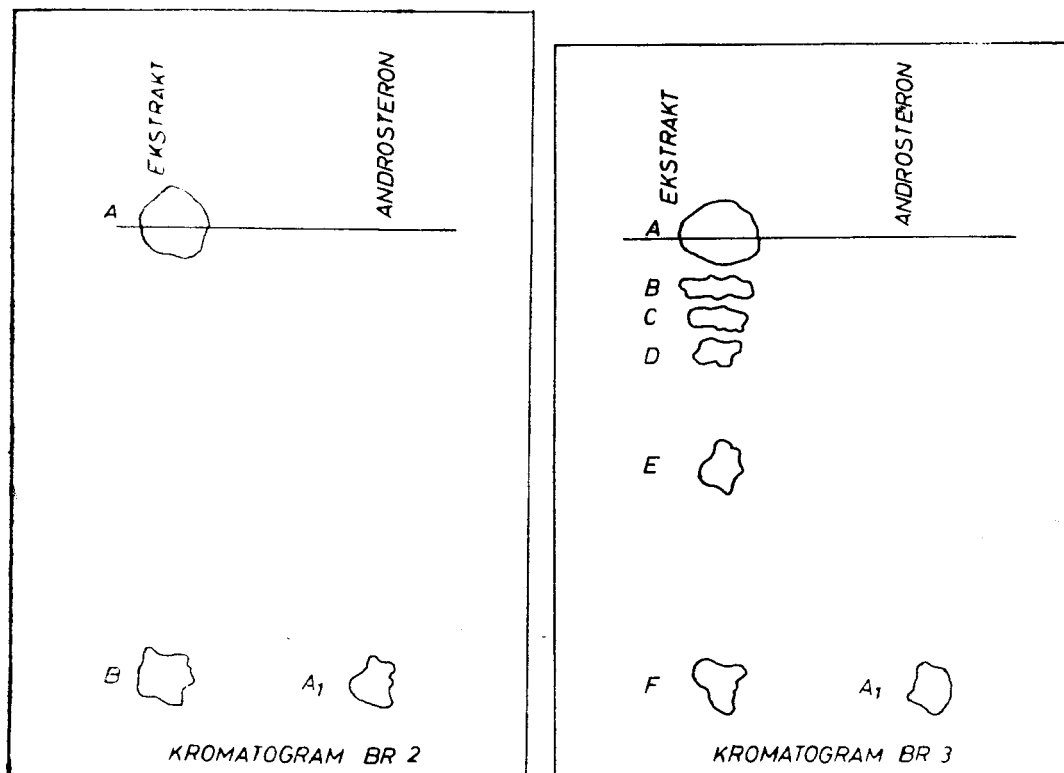
Paralelno uz ekstrakt mlijeka na filter papir nanosili smo osim androsterona i alkoholne otopine test supstancija: 1. Testosteron propionat, 2. progesteron i 3. estron dipropionat. Sistemi koje smo upotrebljavali priređeni su iz supstancija koje su bile svježe destilirane (Methanol-für Chromatographie — E. Merck, Darmstadt; Benzolium-purissimum, Darmstadt; Xylol purum, Kemika, Zagreb).

Svi eksperimenti ponavljani su više puta. Kod nekih eksperimenata puštali smo da protiču otapala kroz filter papir i duže vre-



Kromatogram br. 1. — Ekstrakt mlijeka nanešen na filter papir Whatman br. 1 Kromatogram razvijen u III sistemu. Mrlja A predstavlja supstanciju zaostalu na startu. B mrlja fluorescira intenzivno crveno i ne odgovara po Rf-vrijednosti ni jednoj od nanešenih test supstancija, a mrlja C po Rf-vrijednosti i boji fluorescence odgovara androsteronu. A<sub>1</sub> predstavlja mrlju androsterona, nanešenog kao test supstancija.

mena (dan i noć). Kod ovih kromatograma nismo zapazili više mrlja nego što je to bilo kod opisanih kromatograma gdje je put otapala (rastojanje start-front) iznosio oko 30 cm.



Kromatogram br. 2. — Ekstrakt mlijeka nanešen na filter papir Whatman br. 1, kromatogram razvijen u sistemu IV. Mrlja A predstavlja supstanciju zaostalu na startu, mrlja B fluorescira i ima Rf-vrijednost koja odgovara androsteronu. A<sub>1</sub> predstavlja mrlju androsterona koji je nanešen kao test supstancija. Kromatogram br. 3. — Ekstrakt mlijeka nanešen na filter papir Ederol qual. 201 i kromatogram razvijan u sistemu IV. Mrlja A predstavlja supstanciju zaostalu na startu, koja pod UV-lampom pokazuje intenzivnu fluorescencu. Mrlje (B, C, D i E) imaju različite Rf-vrijednosti i različitu boju fluorescence. Identitet ovih supstancija sa raspoloživim test-supstancijama nismo mogli utvrditi. F mrlja fluorescira i ima Rf-vrijednost koja odgovara androsteronu. A<sub>1</sub> predstavlja mrlju androsterona nanešenog kao test-supstancija.

## DISKUSIJA

Prema našim istraživanjima, u ekstraktu kravljeg mlijeka dolazi androsteron. Osim androsterona dolaze u ekstraktu i druge supstancije čije mrlje pod navedenom UV-lampom intenzivno fluoresciraju. Predpostavljamo da među ovim supstancijama, čiji identitet još ne možemo da damo, dolaze i neki androgeni koji vjerovatno vode porijeklo od steroidnih hormona. Sistemi II, III, IV u kojima smo razvijali kromatograme mogu korisno da posluže za identifikaciju androsterona. Prvi sistem, naprotiv, nije se pokazao pogodan za određivanje Rf-vrijednosti test supstancija koje smo koristili

Tabela I. Rf-vrijednosti

Sistem	Ekstrat		Androsteron		Testosteron propionat		Progesteron		Oestron dipropionat		Vrijeme razvijanja kromatograma u satima
	W	E	W	E	W	E	W	E	W	E	
I	S	1. S	S	S	S	S	S	S	S	S	9,5
II	1. S	1. S	0,83	S	0,81	S	0,03	S	S	S	4,8
	2. 0,79	2. R									
III	1. S	1. S	0,92	0,93	0,91	S	S	S	S	S	2,0
	2. 0,75	2. R									
	3. 0,92	3. 0,93									
IV	1. S	1. S	0,94	0,92	0,93	0,89	S	0,89	S	S	4,5
	2. 0,94	2. 0,031									
		3. 0,053									
		4. 0,44									
		6. 0,92									

S: mrija na startu. — R: razvučena mrija. — W: filter papir Whatman №. 1. — E: filter papir Ederol qual. 201.

I: Ksilol-metanol-voda (100 : 85 : 15). II: Benzol-metanol-voda (100 : 75 : 25). III: Toluol-metanol-voda (100 : 75 : 25). IV: Ksilol-metanol-voda (100 : 70 : 30).

(androsteron, testosteron propionat, progesteron i estron dipropionat), kao ni za određivanje pojedinih komponenata koje dolaze u ispitivanom ekstraktu. Mrlje na kromatogramima bile su dobro vidljive pod uslovima navedenim u eksperimentalnom dijelu. One su se pokazale postojane kroz više mjeseci. Za ispitivanje ostalih komponenata, koji u našem ispitivanom ekstraktu dolaze, prednost ima filter papir Ederol qual. 201, jer je pri istraživanju pod našim uslovima na njemu odjeljivanje bolje nego pri korištenju filter papira Whatman br. 1, uz korištenje pomenutog IV sistema. Rf-vrijednosti svih supstancija mogle su se reproducirati.

Zahvaljujemo se prof. dr. Mladenu Deželiću koji nam je dao pobude za ovaj rad i stavio na raspoloženje test supstancije koje smo koristili.

BIOHEMIJSKI LABORATORIJ INFEKTIVNE KLINIKE  
I INSTITUT ZA HEMIJU  
MEDICINSKI FAKULTET  
UNIVERZITET, SARAJEVO

#### LITERATURA

1. F. Cetinić, Glasnik Društva hemičara i tehnologa NRBiH **8**, (1959) 53.
2. F. Cetinić, Ibid. **9**, (1960) 89.
3. R. Neher, Advances in Clin. Chem. **1**, (1958) 127.
4. Loc. cit. 2. str. 90.
5. K. Hinsberg, K. Lang, Medizinische Chemie, Urban & Schwarzenberg, München—Berlin-Wien 1957, str. 598.

#### SUMMARY

##### **Contribution to the Knowledge of Androgenic Hormones in the Milk**

F. Cetinić and J. Grujić—Vasić

Several androgenic substances are present in the extract of the cow milk. One of them has been identified as androsterone. The others have not yet been identified.

The system consisting of xylene, methanol and water (100:70:30) has been proved to be useful for separating the androgenic substances in the extract of the cow milk when the latter was analysed by the method of descending paper chromatography using »Ederol« paper qual. 201. Before irradiating with U. V. the paper was sprayed with a 20%  $\text{SbCl}_3$  solution which resulted in fairly visible spots. The Rf-values of all the substances were reproducible.

Primljeno 15. decembra 1962.

BIOCHEMICAL LABORATORY  
CLINIC FOR INFECT. DISEASES  
AND  
INSTITUTE OF CHEMISTRY  
MEDICAL FAKULTY  
UNIVERSITY OF SARAJEVO

## O METALNIM SOLIMA ESKULINA I FRAKSINA I SOLIMA NJIHOVIH AGLUKONA

M. Deželić, J. Grujić-Vasić i A. Repaš

Priredene su i opisane metalne soli glukozida eskulina i fraksina i njihovih aglukona eskuletina i fraksetina i diskutirano je o njihovoj konstituciji.

O metalnim solima glukozida eskulina i fraksina, kao i o solima njihovih aglukona eskuletina i fraksetina, našli smo vrlo malo podataka u nama pristupačnoj literaturi. F. Rochleder i R. Schwarz<sup>1)</sup> navode, da su nakon mnogih uzaludnih pokušaja da prirede soli eskuletina, uspjeli da dobiju samo jedan spoj sa olovnim oksidom. Međutim i taj se spoj djelomično raspadao kada su ga prali sa vodom. F. Wessely i E. Demmer<sup>2)</sup> navode, da su pri ekstrakciji fraksina sa baznim olovnim acetatom dobili žuti talog, ali ne spominju kakovog je sastava ta sol.

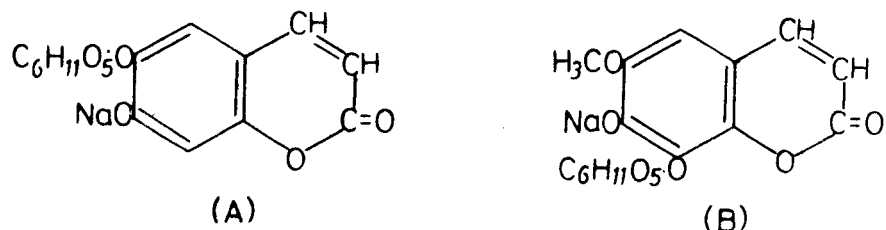
Kod izolacije spomenutih glukozida iz biljnog materijala služimo se redovno baznim olovnim acetatom. Međutim, o ulozi olovnih spojeva, pri toj izolaciji, vrlo su oskudni podaci.

Od soli ovih glukozida spominje se u literaturi i željezna sol. Eskulin i fraksin sa  $\text{FeCl}_3$  daju modro-zelenu boju, ali i ta sol nije proučena.

Eskulin i fraksin su važni kumarinski glukozidi, jer pokazuju biokemijsku i farmakološku aktivnost. Vrlo razrijeđena vodena otopina eskulina fluorescira pod ultraljubičastim zrakama intenzivno modro, a fraksina slabije zeleno. Fluorescencija eskulina znatno se pojačava dodatkom alkalija, na pr. ako se eskulin otopi u alkoholnoj kalijevoj lužini, i postaje vrlo uočljiva i na običnom svijetlu. Spojevi sa takvim svojstvima redovno su biokemijski aktivni.

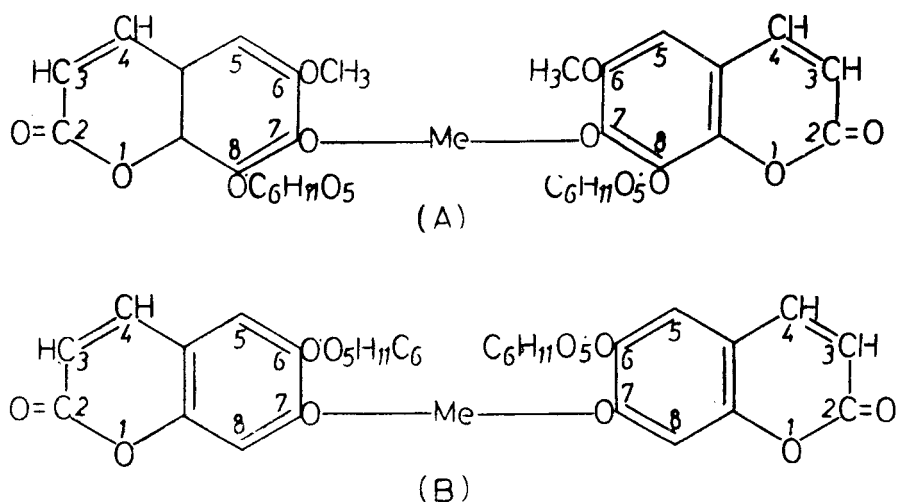
Sve spomenute činjenice ponukale su nas da proučimo pripremanje i osobine nekih soli ovih glukozida i njihovih aglukona.

Pošto eskulin i fraksin posjeduju po jednu slobodnu fenolnu grupu, a njihovi aglukoni po dvije, mogli smo pretpostaviti, da će oni dati razne tipove soli sa jednovalentnim i dvovalentnim metalnim kationima. Jednovalentni kation  $\text{Na}^+$  stupa u reakciju sa slobodnom fenolnom OH-grupom glukozida i daje jednostavnu sol (sl. 1.



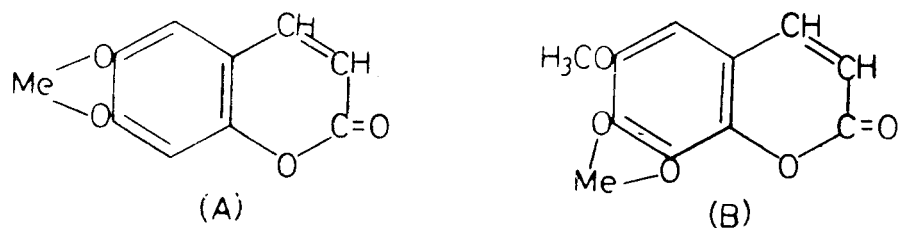
Sl. 1. — Natrijeve soli eskulina (A) i fraksina (B). Tip spoja I

— tip spoja I). Dvovalentni kationi  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  i  $\text{Ni}^{++}$  vežu dvije molekule glukozida (Sl. 2. — tip spoja II). Kod



Sl. 2. — Metalne soli fraksina (A) i eskulina (B) sa dvovalentnim kationom. Tip spoja II

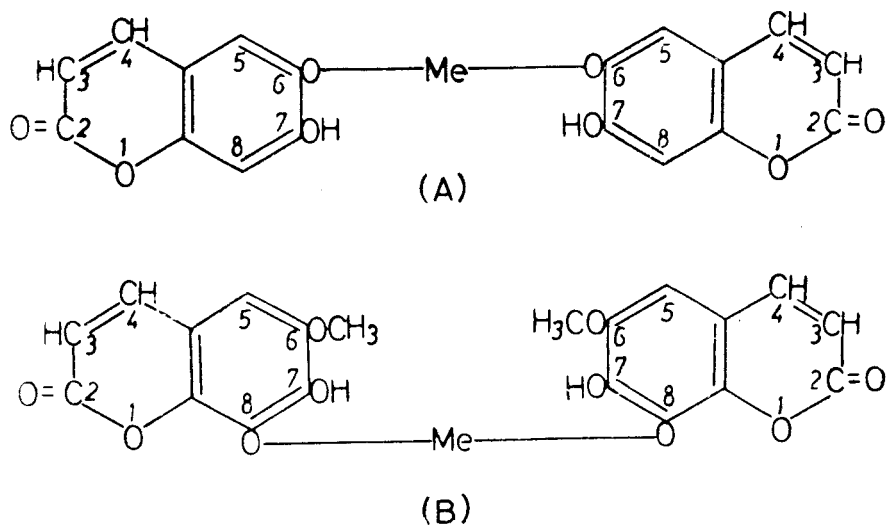
aglukona eskuletina i fraksetina, gdje imamo dvije slobodne OH-grupe, moguće je vezivanje u kojem se dvovalentni metal veže sa jednom molekulom (Sl. 3. — tip spoja III). Kod ovakvog vezivanja



Sl. 3. — Metalne soli eskuletina (A) i fraksetina (B) sa dvovalentnim kationima. Tip spoja III

kao i kod tipa I i II jasno je na koji se način supstituira metal namjesto protona u fenolnim grupama. Međutim osim spomenutih mogućnosti postoji još jedna, tj. da dvovalentni kation povezuje dvije molekule aglukona, pri čemu reaguje sa po jednom OH-grupom iz svake molekule. Pri toj reakciji ostaju slobodne fenolske skupine, što smo dokazali sa  $\text{FeCl}_3$ . U tom slučaju nije bilo odmah jasno koje protone u OH-grupama može metal da zamijeni. Da riješimo i to pitanje poslužila nam je teorija koju su iznijeli V. M. Thakor i N. M. Shah<sup>3)</sup> o uticaju karbonilne grupe i raznih supstituenata na elektronsku građu kumarinskog sistema i na reaktivnost OH-grupe.

Pretpostavljamo, da ukoliko se na dvovalentni kation vezuju dvije molekule fraksetina, reakcija teče na OH-grupi u položaju 8, jer je fenolna grupa u ovome položaju reaktivnija od OH-grupe u položaju 7 uslijed uticaja metoksi-grupe u položaju 6 i fenolne grupe u položaju 7. Pri stvaranju istog tipa soli kod eskuletina pretpostavljamo da reakcija teče na fenolnoj grupi u položaju 6, jer je ova fenolna grupa prema pomenutoj teoriji više reaktivna nego fenolna grupa u položaju 7.



Sl. 4. — Metalne soli eskuletina (A) i fraksetina (B) sa dvovalentnim kationom. Tip spoja IV

U pogledu konstitucije ovih soli smatramo da one spadaju u red jednostavnih soli sa elektrostatskim vezama. Za ovu pretpostavku govore rezultati analize ovih soli, njihove visoke tačke tališta, kao i činjenica da većina ovih soli ima svijetlu boju. Priređivanje soli glukozida i njihovih aglukona izvodili smo na više načina. U eksperimentalnom dijelu naveli smo samo one načine koji su dali najbolje prinose i najčišće produkte.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Za priređivanje opisanih soli upotrebljavali smo eskulin i fraksin koje smo izolirali iz kore sadnica jasena (*Fraxinus ornus* i *Fraxi-*



nus excelsior). Iz ovih glukozida priredili smo hidrolitičkom razgradnjom aglukone eskuletin i fraksetin. Glukozide i aglukone smo nekoliko puta prekrystalizirali do konstantnog tališta<sup>4</sup>).

Kao drugu komponentu, za priređivanje ovdje opisanih kumarskih soli, upotrebljavali smo metalne acetate: Natrii acetat, p. a.,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  »Pliva«, Zagreb, iz koga smo priredili bezvodni  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . — Kupfer (II) acetat, neutral, puriss. »Ciba«. — Barii acetat, puriss.,  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  »Pliva«. — Plumbi acetat, puriss.,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , »Pliva«. — Calcium aceticum, puriss. »Merck«. — Zinco acetato, RP, »Carlo Erba«. Milano. — Nickel acetate, B. D. H. Laboratory Reagent.

Postupke za dobivanje metalnih soli eskulina, fraksina i njihovih aglukona, varirali smo i ovdje ih donosimo u skraćenom obliku. Rezultati se nalaze u tabeli I, u kojoj su naznačeni i postupci dobivanja a, b, c, d i e, prema kojim je dotična sol priređena.

a) Komponente u čvrstom stanju pomiješaju se u određenom molarnom odnosu i ovoj se smjesi doda nekoliko ml etanola, kratko zagrije i nakon stajanja kristali otišu.

b) Komponente se otpe u vodi i pomiješaju u određenom odnosu. Toj smjesi doda se nekoliko ml etanola.

c) Alkoholnoj otopini glukozida ili aglukona doda se vodena otopina acetata dotičnog metala u određenom odnosu.

d) Komponente u čvrstom stanju pomiješaju se u određenom molarnom odnosu i ovoj smjesi doda nekoliko ml vode i zagrije na vodenoj kupelji nekoliko minuta. Otopini se doda par kapi amonijeva hidroksida.

e) Glukozid ili aglukon otopi se u što manje etanola i u tu otopinu doda čvrsti metalni acetat u određenom molarnom odnosu i kratko zagrije. Iz otopine izlučeni kristali peru se sa etanolom.

Reakcije su tekle pri sobnoj temperaturi ili uz kratkotrajno zagrijavanje na vodenoj kupelji. Iz reakcione smjese taložila se sol, često odmah, ili nakon nekoliko sati stajanja. Nekim reakcionim smjesama dodavali smo par kapi  $\text{NH}_4\text{OH}$ , što je u tabeli I naznačeno zvijezdicom (\*).

Veće poteškoće zadavalo je čišćenje onih soli, koje su se vrlo teško otapale u vodi odnosno alkoholu. U vreloj vodi dolazilo je do hidrolize. U takvim slučajevima mogli smo postići dovoljno čiste supstancije za analizu kada smo kristale ispirali sa hladnom vodom i hladnim alkoholom.

U tabeli I navedeni su, uz ime spoja i njegovu bruto formulu, boja, talište i rezultati analize za metal.

Ovaj je rad izrađen uz materijalnu pomoć Republičkog fonda za naučni rad u Sarajevu.

HEMIJSKI INSTITUT  
MEDICINSKI FAKULTET  
UNIVERZITET — SARAJEVO

Tabela I

Spoj	Formula	Broja kristala	Talište °C	Rezultati analize		Način pri-preme	Otapa se u
				računato	nađeno		
1. Na-eskulinat	$C_{10}H_{15}O_6Na$	blijedožuta	236	Na 6,35%	6,26%	a	$H_2O$ EtOH
2. Ba-eskulinat	$(C_{10}H_{15}O_6)_2Ba$	žuta	< 280	Ba 16,87% <sup>b</sup>	16,87%	c*	vruć. $H_2O$ vruć. EtOH
3. Na-fraksinat	$C_{10}H_{17}O_{10}Na$	blijedožuta	198	Na 5,86%	5,54%	a	$H_2O$ EtOH
4. Ba-fraksinat	$(C_{10}H_{17}O_{10})_2Ba$	žuta	< 280	Ba 15,72% <sup>b</sup>	15,92%	d*	vruć. $H_2C$ vruć. EtOH
5. Cu-fraksinat	$(C_{10}H_{17}O_{10})_2Cu$	ljubičasto-smeđa	170—179	Cu 7,92%	7,87% <sup>b</sup> 7,69%	b.b*	vruć. $H_2O$ vruć. $H_2O$
6. Cu-eskuletinat	$C_9H_9O_4Cu$	smeđa	< 280	Cu 26,51% <sup>b</sup>	26,66% <sup>b</sup>	c	vruć. EtOH
7. Ca-eskuletinat	$C_9H_9O_4Ca$	žuta	< 280	Ca 18,54%	18,95%	c	$H_2O$ EtOH
8. Pb-eskuletinat	$C_9H_9O_4Pb$	žuta	< 280	Pb 54,09% <sup>b</sup>	53,91% <sup>b</sup> 54,41%	c	veoma slabo u vrućoj $H_2O$ i EtOH
9. Zn-eskuletinat	$(C_9H_9O_4)_2Zn$	žuta	< 280	Zn 15,56%	15,34% <sup>b</sup>	c	slabo u vrućoj $H_2O$ i EtOH
10. Ni-eskuletinat	$(C_9H_9O_4)_2Ni$	žuta	< 280	Ni 14,21% <sup>a</sup>	14,06%	a	slabo u vrućoj $H_2O$
11. Cu-fraksetinat	$C_{10}H_9O_5Cu$	smeđa	< 280	Cu 23,77%	23,65% <sup>b</sup>	c	vrućoj $H_2O$
12. Ni-fraksetinat	$(C_{10}H_9O_5)_2Ni$	smeđa žuta	< 280	Ni 12,41	12,51	c	slabo u vruć. $H_2O$
13. Pb-fraksetinat	$C_{10}H_9O_5Pb$	kod 50° poze- leni	< 280	Cu 50,12	49,94 49,85	a	ne otapa se u $H_2O$ i EtOH
14. Zn-fraksetinat	$C_{10}H_9O_5Zn$	žuta	< 280	Zn 24,03	23,97	e	veoma slabo u vruć. $H_2O$ i EtOH

## LITERATURA

1. Fr. Rochleder, R. Schwarz. Ann. **87** (1853) 186;
2. F. Wesseely, E. Demmer, Ber. **62** (1929) 120;
3. V. M. Tñakor, N. M. Shah, J. Univ. Bombay. Sect. A. **16** (1947);  
prema C. A. **42** (1948) 4171 g.
4. M. Deželić, J. Grujić-Vasić, referat održan na IX. Savjetovanju  
hemičara NR Srbije, Beograd, 1961. (pripremljeno za štampu).

## ZUSAMMENFASSUNG

### Über die Metallsalze des Aesculins und Fraxins und deren Aglukonen

M. Deželić, J. Grujić-Vasić und A. Repaš

Die Metallsalze der Glukoside Aesculin und Fraxin sowie deren Aglukonen wurden dargestellt. Über die Konstitution dieser Salze wird diskutiert. Die Metalle sind mit elektrostatischen Bindungen an die organische Komponente gebunden.

In der Tabelle I sind Bruttoformeln, Schmelzpunkte und die Resultate der Analyse angeführt.

Primljeno 15. februara 1963.

CHEMISCHES INSTITUT  
MEDIZINISCHE FAKULTÄT  
UNIVERSITÄT SARAJEVO

**PRILOG PITANJU STRUKTURNE RAZLIKE IZMEĐU  
 $\alpha$ -SILIKOMOLIBDENSKE KISELINE I  
 $\beta$ -SILIKOMOLIBDENSKE KISELINE**

**T. Škerlak, B. Ninkov i B. Škundrić**

**UVOD**

Strukturna razlika između  $\alpha$ - i  $\beta$ -silikomolibdenske kiseline ( $\alpha$ -SMK i  $\beta$ -SMK) još uvek je neraščišćena i predmet je tekućih istraživanja. Izolovanje  $\beta$ -SMK u čvrstom stanju omogućilo je ova ispitivanja, koja treba da osvetle izvesne parcijalne aspekte ovog pitanja.

Eksperimenti B. Škundrića<sup>1</sup> su pokazali da  $\alpha$ -SMK, sušena do 130°C, ima empirijski sastav  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ , dok  $\beta$ -oblik sadrži još jedan molekul  $H_2O$ . Kod grejanja do 180°  $\beta$ -SMK otpušta ovu vodu i prelazi u  $\alpha$ -oblik. Međutim, dosad nije bilo raščišćeno prelazi li  $\beta$ -SMK u  $\alpha$ -SMK zato jer gubi tu vodu, ili je taj gubitak vode samo više-manje paralelna pojava, a visoka temperatura je zajednički uzrok s jedne strane, prelaza jednog oblika kiseline u drugi oblik, i s druge strane, uklanjanja vode.

Ovo pitanje smo ispitali na dva načina: u čvrstom stanju, eksperimentima sušenja uz vakuum i u rastvoru, krioskopski.

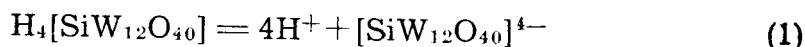
Osnovna misao prvog pravca rada sastoji se u tome da pokušamo mogu li se udaljavanje vode i prelaz  $\beta$ -SMK u  $\alpha$ -oblik razdvojiti sniženjem spoljašnjeg pritiska, a time i temperature otpuštanja vode. Ako gubitak vode prouzrokuje prelaz  $\beta$ -kiseline u  $\alpha$ -oblik, onda mora i kod ove smanjene temperature zajedno sa otpuštanjem vode preći  $\beta$ -oblik u  $\alpha$ -formu, što se može spektroskopski proveriti. Ako je pak, bitan uslov za prelaz u čvrstom stanju visoka temperatura, onda će uz ovakve uslove rada prelaz  $\beta$ -SMK u  $\alpha$ -SMK izostati.

Krioskopska istraživanja smo izvršili iz sledećih razloga.

Ako u jednom higroskopnom nevodenom rastvaraču, recimo dimetilsulfoksidu (DMSO), rastvorimo sušenu čvrstu  $\alpha$ -SMK  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  i  $\beta$ -SMK  $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot H_2O$ , i ako je voda u  $\beta$ -SMK čvrsto vezana, onda mora  $\alpha$ -kiselina u DMSO manifestovati teorijski manju, ali u granicama eksperimentalnih grešaka jednaku, molekulsku težinu  $M$  uz jednak van't Hoffov faktor »i« prividnog broja čestica, kao  $\beta$ -kiselina. Pokazuje li dimetilsulfoksidni rastvor  $\beta$ -kiseline manju  $M$  i veći »i« nego rastvor  $\alpha$ -SMK i ako su efekti pravog reda veličine, onda to ukazuje na to, da se molekul vode pojavljuje kao samostalna, krioskopski aktivna čestica. Pošto se apsorpcioni spektar rastvora  $\beta$ -SMK u DMSO razlikuje od spektra rastvora  $\alpha$ -kiseline na isti način kao u vodi, to svakako znamo da rastvaranje u DMSO ne prouzrokuje prelaz  $\beta$ -oblika u  $\alpha$ -oblik. Pored DMSO kao rastvarač za krioskopiranje upotrebili smo vodu. Ona se kao rastvarač za SMK razlikuje od DMSO, metanola, etanola i mnogih drugih rastvarača u tome, da  $\beta$ -SMK jedino u njoj prelazi u  $\alpha$ -SMK. Ovo, naravno, može biti čisto kinetički efekat. Voda je potrebna za stvaranje međustanja između  $\beta$ -oblika i  $\alpha$ -SMK. Ali, moglo bi biti i to, da se stanje SMK u vodi razlikuje od stanja u ostalim rastvaračima, npr. u stepenu agregacije aniona.

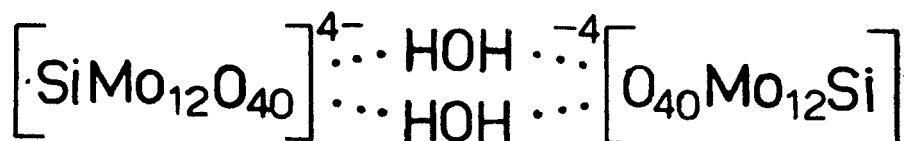
Ako se kod rastvaranja  $\beta$ -SMK u DMSO molekul vode pojavljuje kao samostalna čestica (i iz naših eksperimenata — kao što ćemo videti — to proizlazi), onda je krajne neverovatno da bi se u DMSO stepen agregacije  $\alpha$ -kiseline i  $\beta$ -oblika razlikovao. Možemo sa velikom verovatnoćom smatrati da oba oblika u dimetilsulfoksidnom rastvoru nastupaju kao monomeri. Elementarna ćelija čvrste ( $\alpha$ ) SMK sadrži monomer  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ . Uopšte, tendencija aniona da se u DMSO solvatizuje je minimalna<sup>3</sup>). Osnovni razlog rastvaranja SMK u DMSO je solvatacija protona i povećanje entropije. Dimerizacija aniona bi smanjila entropiju bez ikakve energetske kompenzacije. Nasuprot tome, gomilanje naboja (8!) bi prouzrokovalo u ione koncentrovanim rastvorima jake odbojne potencijale, priraštaj koeficijenta aktiviteta i slobodne entalpije. Kod rastvaranja  $\beta$ -kiseline, koja sadrži višak od jednog molekula vode, rastvaranju doprinosi još negativna entalpija mešanja vode sa DMSO, ali proces solvatacije vode nije faktor koji bi išao u prilog dimerizacije aniona SMK.

Situacija u vodenom rastvoru mogla bi biti drukčija. SMK je higroskopna i stvara hidrate čak i sa oko 30 molekula vode. Anion je tu sigurno solvatizovan. Solvatna voda mogla bi da ublaži odboj između dva monomerna aniona. Međutim, čvrsta  $\alpha$ -SMK je izmorfna<sup>4</sup>) sa silikovolframskom kiselinom (SWK)  $H_4SiW_{12}O_{40}$ . Struktura ove poslednje je ispitana u čvrstom stanju rentgenografski<sup>5</sup>), a u vodenom rastvoru raspršivanjem svetla<sup>6</sup>), ultracentrifugiranjem<sup>7</sup>), rendgenskom difrakcijom<sup>8</sup>), spektrofotometrijski i metodom koagulacije<sup>9</sup>). Rezultati svih tih ispitivanja se slažu. Anion je monomer. Određeni su aktivitetni koeficienti<sup>10</sup>) SWK. Ona je jak elektrolit koji disocira prema jednačini (1)



Analogija između SWK i  $\alpha$ -SMK ukazuje na to, da je i anion  $\alpha$ -SMK monomer.

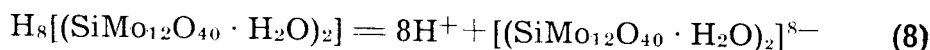
Fizičko-hemijske osobine  $\beta$ -SMK se nešto razlikuju od svojstva  $\alpha$ -kiseline. Razlika se odražava i u tome, da je  $\beta$ -oblik higroskopniji od  $\alpha$ -SMK i da teže otpušta vodu. Zaključak da nastupa  $\alpha$ -SMK kao monomer ne može se, dakle, a priori preneti i na  $\beta$ -oblik. Može se pretpostaviti da čvrsto vezani molekuli vode pripadaju istovremeno dvama monomerima  $\beta$ -SMK i da sačinjavaju most između ta dva aniona, povezujući ih pomoću vodonikovih veza u dimer. Najčvršće je, jasno, vezan onaj molekul vode, koji još ostaje posle sušenja do  $130^\circ$ . Tako formulisani dimer imao bi strukturu



Kod potpune disocijacije monomera očekujemo 5 ionova:



a kod dimera 9 čestica na molekul, dakle, na 1 atom silicijuma 4,5 ionova:



Ovo bi značilo razliku od 10% u van't Hoffovom faktoru »i«, a ova- kva razlika se mora krioskopski primetiti. Pošto su oba oblika kise- line jaki elektroliti (i to jednako jaki!), to će »i« iznositi 5, odnosno 4,5 samo uz jonsku silu nula, ali i kod konačnih ionskih sila morale bi se vrednosti za prividni broj čestica »i« dimera i monomera razliko- vati za 10%. Izvršili smo potrebna krioskopska merenja sa  $\alpha$ -SMK i  $\beta$ -SMK u vodenom rastvoru.

Proveravanje mogućnosti da se  $\alpha$ -SMK i  $\beta$ -SMK razlikuju u stepenu agregacije činilo nam se važno zato, jer bi predstavljalo jedan novi podatak u pravcu objašnjenja strukturne razlike između  $\alpha$ -SMK i  $\beta$ -SMK. Ona mora postojati već u samom monomeru jedne i druge kiseline. Analize obe kiseline u čvrstom stanju se doduše slažu ako zanemarimo razliku od jednog molekula vode. Isto tako se slažu krive potenciometrijskih titracija sa NaOH u vodenom ra- stvoru. Ali, usled visoke molekulske težine, male razlike u hemij- skom sastavu mogu ostati analitički neprimećene. Međutim, čak i u slučaju da nema razlike u hemijskoj konstituciji, ona mora posto- jati u izvesnoj, verovatno maloj, razlici u rasporedu atoma. Inače bi bila nerazumljiva npr. razlika u čvrstini vezivanja vode na  $\beta$  i  $\alpha$ -oblik kiseline, a eventualna razlika u stepenu agregacije bila bi upravo po- sledica te razlike.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Silikomolibdenske kiseline ( $\alpha$  i  $\beta$ ) sintetizirane su i to  $\alpha$ -kiselina po standardnom postupku<sup>2)</sup>, a  $\beta$ - uz vakuumsku sublimaciju leda<sup>3)</sup>. Obe kiseline su sadržavale oko 12% H<sub>2</sub>O. Za krioscopske svrhe one su sušene kod 130°C i odgovarale su empirijskim formulama  $\alpha$ -H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> i  $\beta$ -H<sub>6</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>41</sub> · DMSO imao je tačku topljenja 18,4°C; voda redestilovana.

Iz razloga štednje rastvarača za krioskopiranje u DMSO korišćena je jedna uprošćena krioscopska aparatura, koja se od Beckmann-ove razlikuje pre svega u tome, da prečnik krioscopskog suda iznosi oko 10 mm, visina oko 10 cm; dno je prošireno i sadrži magnetsku mešalicu. Umesto Beckmann-ovog, koristi se Hg-termometar, podeljen na 0,01°C. Ova aparatura troši 8—10 puta manje rastvarača nego standardna Beckmann-ova, ali je zato cca 10 puta manje osetljiva. Da bismo smanjenu osetljivost donekle kompenzirali, treba u DMSO (krioscopska konstanta 3,96 st mol<sup>-1</sup>) raditi sa većom koncentracijom nego u vodi.

Krioskopiranje u vodi: U Beckmannevoj krioscopskoj aparaturi je u vodi rastvorena  $\beta$ -SMK i posle određivanja molekulske težine rastvor je preko noći držan na 30°, kako bi  $\beta$ -SMK kvantitativno prešla u  $\alpha$ -SMK. Posle toga je ponovo krioscopski određeno sniženje tačke mržnjenja.

Ekperimenti sušenja kod niže temperature vršeni su sa  $\beta$ -SMK, koja je sadržavala 12,03% vode. U posebnom rastvoru je određena ekstinkcija kod talasnih dužina kod kojih se jasno manifestuje razlika između  $\alpha$ - i  $\beta$ -SMK. Čvrsta  $\beta$ -SMK je sušena na 105—110°C u sušnici uz istovremeno evakuiranje na cca 10—2 mm Hg pomoću dvostepene uljane pumpe firme Arthur Pfeiffer G. m. b. H. Wetzlar. Sušenje i evakuiranje je trajalo 10 sati. Posle hlađenja uzete su probe za određivanje vode i pripremljeni su rastvori za merenje ekstinkcije. Ekstinkcije rastvora merene su odmah nakon rastvaranja SMK i nakon tri dana stajanja. Mereno je u 1 cm kivetama na spektrofotometru »Zeiss PMQ II«. Odvage su uvek bile 32 mg na 100 ml. Vrednosti ekstinkcije za nesušenu kiselinu su nešto niže, jer sadrži više vode (ukupno 12,03%).

Rezultati krioscopskih merenja u DMSO dati su u tabeli 1, a krioskopiranje u vodi u tabeli 2.

Tabela 1

Krioscopija  $\alpha$ - i  $\beta$ -silikomolibdenske kiseline u dimetilsulfoksidu

Broj eksperimenta	1	2	3	4
Vrsta kiseline	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$
Molalitet $\times 10$	0,792	1,024	1,002	1,260
Molekulska težina	409	425	359	354
Prividni broj čestica »i«	4,46	4,29	5,13	5,20

Tabela 2

Krioskopiranje  $\beta$ -silikomolibdenske kiseline u vodi

Br. eksperimenta	1	2	3	4
Molalitet $\times 10^2$	6,032	4,568	4,234	3,604
Molekulska težina	435	425	421	416
Prividni broj čestica »i«	4,19	4,29	4,33	4,39

Krioskopija posle prelaza u  $\alpha$ -oblik dala je unutar eksperimentalnih grešaka merenja temperature ( $\pm 0,001^\circ$ ) potpuno iste vrednosti.

Sadržaj vode  $\beta$ -kiseline posle sušenja uz vakuum iznosio je  $1,871 \pm 0,005\%$ . Rezultati merenja ekstinkcije rastvora  $\beta$ -SMK pre sušenja, odmah posle sušenja i nakon 3 dana stajanja dati su u tabeli 3.

Tabela 3  
Ekstinkcije rastvora silikomolibdenske kiseline

Talasna dužina (Nm)	Ekstinkcija pre sušenja	Ekstinkcija posle sušenja	Ekstinkcija posle 3 dana
400	0,336	0,381	0,230
420	0,186	0,212	0,099
440	0,078	0,092	0,028

## DISKUSIJA

Uzroci  $\beta$ -SMK, sušene kod  $105\text{--}110^\circ$  uz vakuum, sadrže još 1,896, tj. praktično dva molekula konstitucione vode. U granicama analitičkih grešaka njena empirijska formula se slaže sa formulom  $\alpha$ -SMK, sušene na vazduhu do  $130^\circ$ ,  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Obe kiseline, dakle, mogu postojati u »bezvodnom« stanju.

Vodeni rastvori  $\beta$ -SMK pokazuju karakterističan spektar i isto tako karakterističnu promenu spektra, koja održava prelaz  $\beta$ -SMK u  $\alpha$ -SMK. Merenja ekstinkcije su pokazala da rastvori u vakuumu sušene, »bezvodne«  $\beta$ -SMK, pokazuju stvarno obe tipične osobine  $\beta$ -kiseline.

Zadržavanje viška od jednog molekula vode kod sušenja do  $130^\circ$  na vazduhu predstavlja, prema tome, tipičnu razliku  $\beta$ -SMK prema  $\alpha$ -SMK, ali ovaj molekul vode nije bitan za postojanje čvrste  $\beta$ -SMK.

On nije bitan ni za postojanje  $\beta$ -SMK u rastvoru, jer eksperimenti krioskopiranja u DMSO pokazuju da se molekul vode pojavljuje kao samostalna čestica, a rastvor uz to zadržava spektar  $\beta$ -SMK. Razlika vrednosti prividnog broja čestica 0,86 (vidi eksp. br. 2 i 3 u tabeli 1) koju manifestuju bezvodna  $\alpha$ -SMK u DMSO i  $\beta$ -SMK, koja je sadržavala jedan molekul vode »viška«, upravo odgovara tom molekulu vode. Pošto sama metodika rada nije bila dovoljno precizna — slučajne greške kod krioskopskih merenja u DMSO iznosile su cca  $\pm 2\%$  — ekstrapolacija ove razlike na ionsku silu nula imala bi opravdanje jedino uz veoma veliki broj merenja.

Krioskopiranje u vodenom rastvoru pokazuje da  $\beta$ -SMK i njen  $\alpha$ -oblik nastupaju u istom stanju agregacije. Krioskopski određene molekulske težine su za obe kiseline jednake i isto važi za »i«. U intervalu merenih koncentracija prividna molekulska težina sa opadajućom koncentracijom opada od 435 do 416, a prividni broj čestica »i« raste od 4,19 do 4,33. Ako nacrtamo »i« kao funkciju  $\sqrt{s}$  ( $s$  = ionska sila), dobijemo pravu, koja uz ionsku silu nula daje za



»i« ekstrapoliranu vrednost 5,02. Kod malih koncentracija, dakle, obe SMK u vodi disociraju na 5 ionova, kao što se to očekivalo za monomer. Slučajne greške krioskopskih merenja u vodi iznosile su  $\pm 1\%$ .

Na prvi pogled se čini da bi se pitanje stanja  $\beta$ -SMK u higroskopnim nevedenim rastvaračima, kakav je DMSO, moglo raščistiti samim tim, da se u DMSO rastvore bezvodna  $\alpha$ -SMK i bezvodna  $\beta$ -SMK, pa da se uporede spektri. Spektri ovako pripremljenih rastvora stvarno pokazuju tipičnu razliku između  $\alpha$ - i  $\beta$ -oblika. Ali, nikad nam nije uspelo da sadržaj vode u DMSO smanjimo ispod 0,08% ( $4 \cdot 10^{-2}$  m). Samim rastvaranjem bezvodne  $\alpha$ - ili  $\beta$ -SMK ne bismo imali garanciju da one u rastvoru delimično, ili u celini, ne bi bile hidratizovane. Krioskopski dokaz da se čak i molekul vode, koji  $\beta$ -SMK monohidrat  $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot H_2O$  unosi u rastvor, pojavljuje kao samostalna čestica, pokazuje da u pogledu stanja SMK u DMSO bojazan zbog tragova vode nije opravdana.

## ZAKLJUČCI

1.) Kako  $\alpha$ -SMK, tako i  $\beta$ -SMK može nastupati u bezvodnom stanju i u granicama tačnosti hemijske analize obe odgovaraju formuli  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ . Molekul vode, koji još sadrži  $\beta$ -SMK sušena na vazduhu do  $130^\circ$  (»monohidrat«), predstavlja karakterističnu razliku prema  $\alpha$ -SMK, koja uz ovakve uslove otpušta svu nekonstitucionu vodu. Ali, taj molekul vode nije bitan za nastupanje  $\beta$ -SMK, niti u čvrstom stanju, niti u rastvoru. Eksperimenti sušenja uz smanjeni pritisak ( $10^{-2}$  mm Hg, kod  $105$ — $110^\circ C$ ) pokazuju da se ovaj molekul vode može ukloniti, a da kod toga čvrsta SMK zadrži karakteristične osobine  $\beta$ -oblika. Krioskopiranje u DMSO  $\beta$ -SMK — »monohidrata« pokazuje da molekul vode nastupa u DMSO kao samostalna, krioskopski aktivna čestica, a rastvor ima karakteristične osobine  $\beta$ -SMK.

2.) Eksperimenti krioskopiranja u vodenom rastvoru pokazuju da su krioskopske osobine  $\alpha$ -SMK i  $\beta$ -SMK unutar eksperimentalnih grešaka od  $\pm 1\%$  jednake. Oba oblika SMK u vodenom rastvoru nastupaju u istom stanju agregacije, kao monomer  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ , koji disocira na  $4H^+$  i  $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ . Ekstrapolacija prividnog broja čestica »i« na ionsku silu nula daje vrednost 5. Možemo sa velikom verovatnoćom zaključiti da oba oblika i u DMSO nastupaju kao monomeri.

Zahvaljujemo Fondu za naučni rad NRBiH za finansijsku pomoć i »Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G. Wesseling« za ustupanje besplatnih uzoraka dimetilsulfoksida.

LABORATORIJ ZA FIZIČKU HEMIJU  
HEMIJSKI INSTITUT  
UNIVERZITET U SARAJEVU

## LITERATURA

- 1) T. Škerlak, B. Škundrić, Glasnik Društva hemičara i tehnologa NRBiH, **9** (1960) 19.
- 2) T. Škerlak, T. Ribar, *ibid.*, **9** (1960) 23.
- 3) H. L. Schläfer, W. Schaffernicht, Angew. Chem., **72** (1960) 618.
- 4) J. F. I. Keggin, Proc. Roy. Soc. (London), **A 144** (1934) 75.
- 5) R. Singner, H. Gross, Helv. Chim. Acta, **17** (1934) 1076.
- 6) M. J. Kronnan, S. N. Timoshef, J. Phys. Chem., **63** (1959) 629; A. A. Babad-Zahrijapin, Žurn. Neorgan. Him., (1958) 1970.
- 7) M. C. Baker, Ph. A. Lyons, S. J. Singer, J. Am. Chem. Soc., **77** (1955) 2011.
- 8) H. A. Levy, P. A. Argon, M. D. Danford, J. Chem. Phys., **30** (1959) 1486, citirano kod R. F. Kruh, Chem. Rev., **62** (1962) 319.
- 9) J. R. Keller, E. Matijević, M. Kerker, J. Phys. Chem., **65** (1961) 56.
- 10) J. S. Johnson, K. A. Kraus, G. Scatchard, J. Phys. Chem., **64** (1960) 1867.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Beitrag zur Frage des Strukturunterschiedes zwischen der $\alpha$ -Silikomolybdänsäure und $\beta$ -Silikomolybdänsäure

T. Škerlak, B. Ninkov und B. Škundrić

1) Sowohl die  $\alpha$ -Silikomolybdänsäure (SMS) als auch die  $\beta$ -SMS können in wasserfreier Form auftreten. Im Bereich der chemischen Analysengenauigkeit entsprechen beide der Formel  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ . Das Wassermolekül, das von der an der Luft bis  $130^\circ$  getrockneter  $\beta$ -SMS noch festgehalten wird (im  $\beta$ -SMS — Monohydrat) stellt einen charakteristischen Unterschied gegen die  $\alpha$ -SMS, die unter solchen Bedingungen das ganze nichtkonstitutionelle Wasser abgibt. Dieses Wassermolekül ist aber für das Auftreten der  $\beta$ -SMS weder im festen Zustand, noch in Lösung notwendig. Trocknungsversuche unter vermindertem Druck ( $10^{-2}$  mm Hg,  $105$ — $110^\circ\text{C}$ ) zeigen, dass sich dieses Wassermolekül entfernen lässt, wobei die feste  $\beta$ -SMS die charakteristischen Eigenschaften der  $\beta$ -Form behält. Kryoskopische Versuche in Dimethylsulfoxyd zeigen, dass das Wassermolekül des  $\beta$ -SMS-Monohydrates als ein selbstständiges, kryoskopisch aktives Teilchen auftritt, wobei die Lösung die charakteristischen Eigenschaften der  $\beta$ -SMS aufweist.

2) Kryoskopische Experimente in Wasser beweisen, dass sich die  $\alpha$ -SMS und  $\beta$ -SMS kryoskopisch bis auf die Fehlergrenze von  $\pm 1\%$  vollständig gleich verhalten. Beide Formen der SMS treten im denselben Aggregationszustand auf und zwar als Monomere  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ , die auf  $4H^+$  und  $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$  dissoziieren. Die Extrapolation der scheinbaren Teilchenzahl »i« auf die Ionenstärke Null ergibt den Wert 5. Man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass beide Formen der Silikomolybdänsäure im Dimethylsulfoxyd auch als Monomere auftreten.

Primljeno 4. marta 1963.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES LABORATORIUM  
CHEMISCHES INSTITUT  
UNIVERSITÄT SARAJEVO

## AKTIVITETNI KOEFICIENTI SIMETRIČNIH JEDNOVALENTNIH ELEKTROLITA U DIMETILSULFOKSIDU

T. Škerlak, B. Ninkov i V. Šišlov

Krioskopski smo odredili aktivitetne koeficiente za LiCl, LiClO<sub>4</sub>, KJ, KClO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> i AgNO<sub>3</sub> rastvorene u dimetilsulfoksidu. Srednji aktivitetni koeficienti  $\gamma_{\pm}$  računati su na bazi Bjerrumovog<sup>1</sup> osmotskog koeficienta  $\Phi$ , koji je određivan u drugoj aproksimaciji.

$$\Phi = \frac{\Theta}{\nu m \lambda} + \frac{\Theta^2}{\nu m \lambda} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{J}{2L} \right)$$

Sniženje tačke mržnjenja  $\Theta$  određivano je metodom stacionarnog stanja. Broj čestica  $\nu$  bio je 2. Za krioskopsku konstantu  $\lambda$  uzimana je vrednost 3,96 stepena/mol, a molska toplota topljenja  $L = 3,33$  cal/mol i razlika  $J$  molskih toplota tečnog i čvrstog dime tilsulfoksida + 13,5 cal/mol prema podacima Škerlak-Ninkov<sup>2</sup>. Molalitet rastvora  $m$  se kretao do cca 1,5. Tačka mržnjenja  $T_0$  čistog dimetilsulfoksida bila je obično oko 18,4°C. Izračunavanje integrala u izrazu za aktivitetni koeficient<sup>3</sup>:

$$\ln \gamma_{\pm} = \Phi - 1 + \int_0^m \frac{\Phi - 1}{m} dm$$

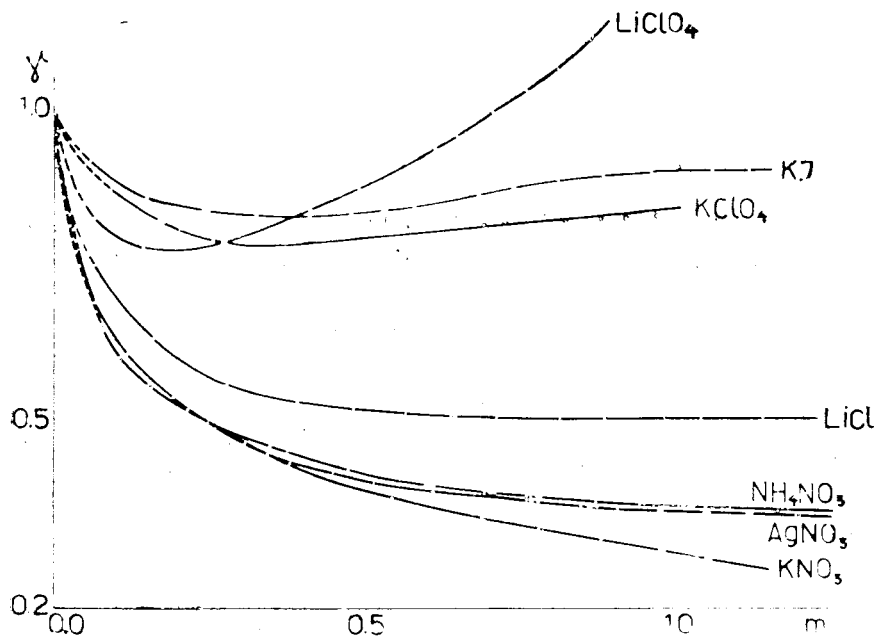
vršeno je grafički.

### EKSPERIMENTALNI DEO

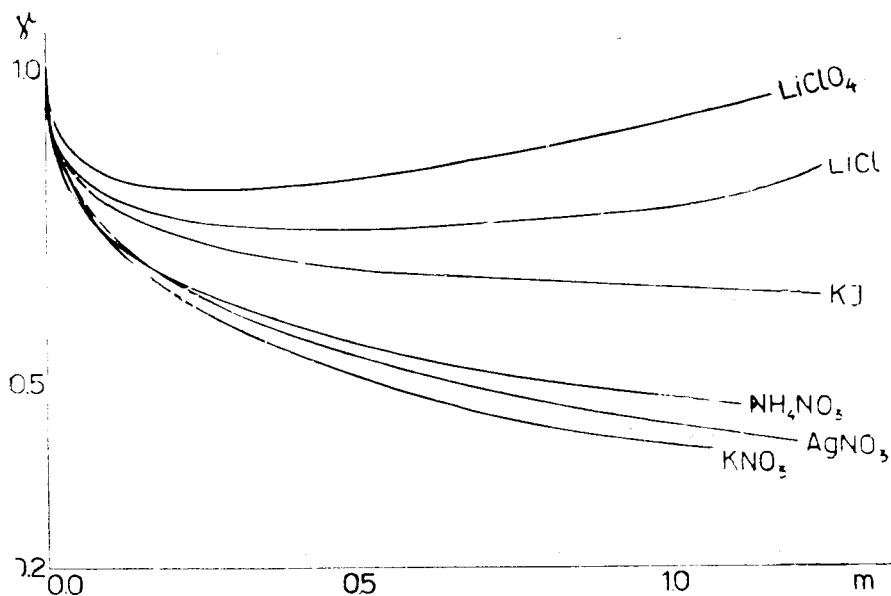
Sve kemikalije su bile p. a., sem LiClO<sub>4</sub>, koji je dobiven iz p. a. HClO<sub>4</sub> i Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puriss. i prekrizalizovan.

Za krioskopiju korišćena je Beckmann-ova aparatura sa sledećim izmenama. Promer suda, u koji ulazi termometar, za cca 50% je uži, ravno dno je rašireno i sadrži magnetnu mešalicu. Pothlađenje je regulisano na 0,2 do 0,3°C pomoću u otopinu do pola u ronjenog para aluminijskih pločica, obešenih žicom od konstantana kroz

bočnu cevčicu za ubacivanje. Kod pothlađenja od cca  $0,1^{\circ}\text{C}$ , pločice se termometrom protrljaju o stenke posude, pa se uskoro pojavljuju kristalići. Umesto smese za hlađenje korištena je termostati-rana voda. Ovako dobiveni aktivitetni koeficienti u dimetilsulfoksidu prikazani su na slici 1.



Sl. 1. — Aktivitetni koeficienti simetričnih jednovalentnih elektrolita u dimetilsulfoksidu.



Sl. 2. — Aktivitetni koeficienti simetričnih jednovalentnih elektrolita u vodi.

## DISKUSIJA

Na slici 2. prikazani su, prema podacima iz literature<sup>4</sup>, aktivitetni koeficienti vodenih rastvora istih soli (sem  $\text{KClO}_4$ , koji se u vodi slabo topi) za komparaciju. Kao što se vidi, opšti karakter ponašanja u dimetilsulfoksidu je sličan onome u vodi samo što su razlike između manjih i većih aktivitetnih koeficijenata veće. Jedini izuzetak u redosledu čine KJ i LiCl koji imaju u vodi i dimetilsulfoksidu obratni položaj.

U oba slučaja vidi se da za aktivitetni koeficient igra anion veću ulogu od kationa. Nitrati imaju najmanje, a perklorati uglavnom najveće aktivitetne koeficiente, jer nitrati imaju najveću, a perklorati najmanju tendenciju stvaranja ionskih parova. Raspon je u dimetilsulfoksidu veći, verovatno pre svega zato, jer prema Schläferu<sup>5</sup> tu anioni nisu solvativizovani, pa razlike među njima dolaze više do izražaja. Komparacija nitrata i perklorata različitih kationa u dimetilsulfoksidu pokazuje da i u dimetilsulfoksidu kalium-ion od svih ovde tretiranih kationa najlakše stvara ionske parove. Što se tiče redosleda KJ/LiCl treba napomenuti da je već u vodenim rastvorima  $\gamma$  za KJ veći nego za KCl (KJ je jače hidratizovan i Debye Hückelovo najmanje otstojanje a je kod KJ veće). Ova komparacija se u dimetilsulfoksidu ne može realizirati usled premalene rastvorljivosti KCl. Verovatno je objašnjenje pomećenog redosleda u većem efektu »golog« aniona, nego solvativizovanog kationa.

## ZAKLJUČAK

Aktivitetni koeficienti simetričnih jednovalentnih elektrolita u dimetilsulfoksidu kod tačke mržnjenja kvalitativno su slični onima u vodenim rastvorima i njihov međusobni poredak je uglavnom isti. Na aktivitetne koeficiente više utiče nesolvativizovani anion nego solvativizovani kation.

Zahvaljujemo se Fondu za naučni rad NRBiH za finansijsku pomoć i »Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G., Wesseling« za ustupak besplatnih uzroka dimetilsulfoksida.

## LITERATURA

- 1) N. Bjerrum, Z. Electrochem 24 (1907), 259, citirano kod G. N. Lewis, M. Randall, K. S. Pitzer i L. Brewer, Thermodynamics. New York, Toronto, London. 1961. p. 263 i 321.
- 2) T. Škerlak, B. Ninkov, Glasnik Društva hemičara i tehnologa NR BiH 11 (1962).
- 3) G. N. Lewis i saradnici, l. c., p. 322.
- 4) R. A. Robinson, R. H. Stokes, Electrolyte Solutions. London 1955. p. 464, 476, 479, 481.
- 5) H. L. Schläfer, W. Schaffernicht, Angew. Chem. 72 (1960) 618.

## SUMMARY

### Activity Coefficients of Simmetrical Monovalent Electrolytes in Dimethylsulphoxide.

T. Škerlak, B. Ninkov and V. Šišlov.

The activity coefficients of  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and  $\text{AgNO}_3$  dissolved in dimethylsulphoxide at their freezing points have been calculated by means of Bjerrum's osmotic coefficient determined in second approximation for molalities up to 1.5. The mean activity coefficients are qualitatively similar to those in aqueous solutions and such is generally the succession of ions. The difference between the lowest and highest coefficients is greater than in water, probably because the anions are essentially non solvated. As in water, the influence of the anions is stronger than that of the cations.

Primitljeno 4. marta 1963.

LABORATORY OF PHYSICAL-CHEMISTRY  
CHEMICAL INSTITUTE  
UNIVERSITY OF SARAJEVO

## NEKE KONSTANTE DIMETILSULFOKSIDA VAŽNE SA GLEDIŠTA KRIOSKOPIJE

T. Škerlak i B. Ninkov

### UVOD

Visoki raspon tečnog stanja dimetilsulfoksida od  $18,55 \pm 0,02$  do  $189,0 \pm 0,2^\circ\text{C}^1$ , njegova sposobnost rastvaranja mnogih organskih i anorganskih supstancija, a naročito povoljna tačka topljenja, koja omogućava rad bez primene smesa za hlađenje, sugerišu primenu dimetilsulfoksida kao rastvarača za krioskopiju. Već 1948. god. je Schwyzer<sup>2</sup> konstatovao dobru primenljivost dimetilsulfoksida za krioskopiju i više autora je odredilo krioskopsku konstantu.

TABELA 1

Literaturni podaci za krioskopsku konstantu K u dimetilsulfoksidu

Autor	Godina publikacije	K st/mol
Schwyzzer <sup>2</sup>	1948.	4,99
Weaver i Keim <sup>3</sup>	1960.	4,09
Lindberg i saradnici <sup>4</sup>	1961.	4,36
Iz formule (1) sa $L = 1,56$ Kcal/mol		8,46

Dve firme-proizvođači dimetilsulfoksida dale su podatak da je njegova molska toplota topljenja ravna  $L = 1,56$  kcal/mol. Taj se podatak navodi i u literaturi<sup>5</sup>.

Na osnovu formule

$$K = \frac{RT_0^2}{1000L/M} \quad (1)$$

u koju pored L ulaze same poznate količine (R gasna konstanta,  $T_0$  tačka topljenja dimetilsulfoksida i M njegova molekulska težina) dobili smo za K vrednost 8,46.

Naši eksperimenti su počeli proveravanjem ove poslednje vrednosti. Odredili smo sniženja tačke topljenja, koja u dimetilsulfoksidnom rastvoru prouzrokuju različiti neelektroliti i računali molekulske težine na osnovu  $K = 8,46$  st/mol. One su bile više nego za 100% previsoke.

S druge strane, nismo imali podataka o tome da li i do kojeg stepena supstancije asociraju u dimetilsulfoksidu. Zato smo odlučili da odredimo  $K$  iz (1), ali na bazi ponovnog određivanja  $L$ , molske toplote topljenja dimetilsulfoksida. Ona se može dobiti za idealno razblažene rastvore na osnovu veze između sastava rastvora i njegove tačke topljenja

$$\frac{d \ln x_1}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = - \frac{L}{R} \quad (2)$$

Jasno, molski razlomak  $x_1$  ne može se odrediti ako ne poznajemo molekulsku težinu rastvorene supstancije. Međutim, ako odredimo  $L$  sa nekoliko različitih supstancija, uz pretpostavku da nastupaju u dimetilsulfoksidu kao monomeri, i dolazimo do suštinski jednakih vrednosti za  $L$ , a ako se ove vrednosti slažu sa kalorimetrijski određenom vrednošću za  $L$ , onda se pretpostavka o nastupanju monomera može smatrati opravdanom.

Vrednost za  $L$  odredili smo i kalorimetrijski i iz sniženja tačke topljenja rastvora vode, metanola i karbamida u dimetilsulfoksidu. Kao kriterij »idealno razblaženog rastvora« uzimali smo da važi formula (2).

#### EKSPERIMENTALNI DEO

Hemikalije: Dimetilsulfoksid je čišćen kolonskom rektifikacijom prema Schläferu<sup>1</sup> i rekristalizacijom, polazeći iz tehničkog DMSO, firme »Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G. Wesseling«, tačke topljenja posle rektifikacije 18,40°C; metanol p. a. karbamid puriss, sušen na 105°C, voda redestilovana.

Kalorimetriiranje. Korišćen je vakuumski kalorimetar, dobro zaštićen od vazdušne vlage. Kalorimetarska tečnost bio je dimetilsulfoksid na temperaturi nešto višoj od njegove tačke topljenja i u njega je ubacivan pothladeni čvrsti dimetilsulfoksid. Toplotni kapacitet suda određen je uz električno grejanje. Prosečna specifična toplota čvrstog dimetilsulfoksida  $\bar{c}_p$  (u intervalu pothlađivanja čvrstog dimetilsulfoksida, tj. između 5° i 15°C, potrebna za kalkulaciju) određena je tako, da je predhodnim ispitivanjem tražen onaj odnos koncentracija dimetilsulfoksida i vode, u kojem se toplota topljenja dimetilsulfoksida i njegova toplota mešanja sa vodom približno kompenzuju. Onda je u vodu ubačena ista količina ( $m$  grama) čvrstog dimetilsulfoksida, jednom kod 5°C, drugi put kod 15°C i mereni su toplotni efekti  $\Delta H_5$  i  $\Delta H_{15}$ .

$$\bar{c}_p = \frac{\Delta H_{15} - \Delta H_5}{m \cdot \Delta T} \quad (3)$$

$\Delta T$  je precizno merena razlika temperatura ubačenih čvrstih uzroka dimetilsulfoksida (približno ravna 10°C). Vrednosti za  $\Delta H_{15}$  i  $\Delta H_5$  dobiveni su iz merenih promena temperature  $\Delta T_{15}$  i  $\Delta T_5$  (reda veličine 1°C) i električno izmerenih toplotnih kapaciteta kod 15° i kod 5°  $C_{15}$  i  $C_5$ . Usput smo odredili još specifičnu toplotu tečnog dimetilsulfoksida kod 15°C po uobičajenom po-



stupku uz električno grejanje. Tačno stanje dimetilsulfoksida kod ove temperature postignuto je dodatkom vode oko 1%); dobivena specifična toplota je korigovana na sadržaj vode.

Krioskopsko određivanje  $L$  vršeno je u standardnoj Beckmann-ovoj aparaturi.  $L$  je određivan iz nagiba prave  $-\log x_1 = f_1 \left( \frac{1}{T} \right)$  na osnovu formule (2), i iz nagiba  $\text{tg} \alpha$  prave, koja povezuje sniženje tačke topljenja  $\Delta T$  i odvagu  $w_2$  grama rastvorene supstancije, molekulske težine  $M_2$ , u 100 g dimetilsulfoksida

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{100 M_2} w_2 \quad (4)$$

## REZULTATI

**Kalorimetrijska merenja.** Specifična toplota čvrstog dimetilsulfoksida između  $5^\circ$  i  $15^\circ\text{C}$

$$c_{p,s}^{5-15} = 0,255 \pm 0,003 \text{ cal st}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Specifična toplota tečnog dimetilsulfoksida kod  $15^\circ\text{C}$

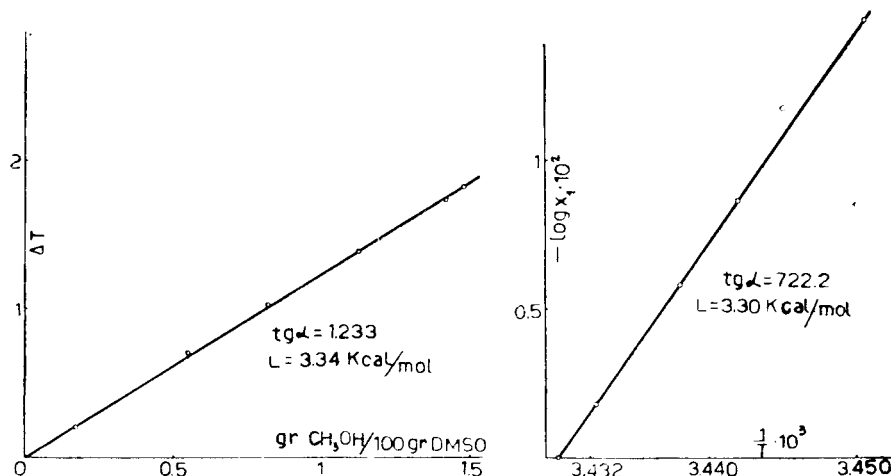
$$c_{p,l}^{15} = 0,427 \pm 0,005 \text{ cal st}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Za toplotu topljenja  $L$  su dobivene sledeće vrednosti  
3,27; 3,40; 3,29; 3,40 kcal/mol

Srednja vrednost kalorimetrijski određene toplote topljenja

$$L_{\text{kalor}} = 3,34 \pm 0,06 \text{ kcal/mol}$$

**Krioskopski postupak.** Na slici 1, kao primer, donosimo grafikon određivanja  $L$  na oba načina za metanol.



Slika 1

U tabeli 2 donosimo podatke krioskopskog određivanja  $L$ .

Srednja vrednost kalorimetrijski i krioskopski dobivene molske toplote topljenja

$$L = \frac{2 \cdot 3,34 + 3,35 + 3,30}{4} = 3,33 \pm 0,05 \text{ kcal/mol}$$

Odatle proizlazi za molsko sniženje

$$K = 3,96 \pm 0,06 \text{ st mol}^{-1}$$

i entropiju topljenja

$$S = 11,4 \pm 0,2 \text{ cal st}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

TABELA 2

Toplota topljenja L na bazi kriokopskog merenja

Rastvorena supstancija	Način računanja			
	$\Delta T/w_2$		$-\log x_1 / \left(\frac{1}{T}\right)$	
	tg $\alpha$	L (kcal/mol)	L (kcal mol)	
Voda	2,174	3,30	716,8	3,28
Metanol	1,233	3,34	722,2	3,30
Karbamid	0,646	3,40	726,2	3,33
Srednja vrednost		3,35 $\pm$ 0,04		3,30 $\pm$ 0,02

## DISKUSIJA

Detaljnju diskusiju daćemo na drugom mestu, zajedno sa podacima o krioskopiranju različitih supstancija u dimetilsulfoksidu. Zato bi se ovde ograničili samo na neke primedbe. Naša prosta kalorimetrijska aparatura, koju smo koristili, kao i Beckmann-ova kriokopska metodika, ne daju precizne podatke. To se odražava na intervalu od  $\pm 2\%$ , unutar kojih je data naša kriokopska konstanta i molska toplota topljenja. Međutim, pošto je L određivan na dva međusobno nezavisna načina, možemo smatrati da niti L, niti K, ne sadrže sistematsku grešku. Naš rezultat se od rezultata Weavera i Keima<sup>3</sup> razlikuje za 3%, što je verovatno unutar granica njihovih i naših grešaka. Jedna njihova baždarna supstancija bila je ista kao kod nas (karbamid), a druga je bila naftalin. Sa rezultatom, koji su dobili Lindberg, Kenttämää i Nissema<sup>4</sup>, a koji su kao test supstanciju koristili benzen, mi se slažemo unutar 10%.

Čakako da je pogonski podatak proizvođača  $L = 1,56$  kcal/mol prenizak i odatle izračunata vrednost  $K = 8,46$  st mol<sup>-1</sup> previsoka. Podatak Schwyzera<sup>2</sup>  $K = 4,99$  možda odgovara jednoj određenoj klasi jedinjenja, ali kao prosečna vrednost po našem mišljenju je previsoka.

## ZAKLJUČAK

Kalorimetrijski i kriokopski je određena toplota topljenja dimetilsulfoksida i njena srednja vrednost iznosi  $L = 3,33 \pm 0,05$  kcal/mol. Odatle proizlazi da je kriokopska konstanta dimetilsulfoksida  $K = 3,96 \pm 0,06$  st mol<sup>-1</sup>. Ovaj podatak se slaže unutar 3% sa rezultatom Weavera i Keima<sup>3</sup> i unutar 10% sa podatkom Lindberga, Kenttämää i Nissema<sup>4</sup>. Entropija topljenja dimetilsulfoksida iznosi  $11,4 \pm 0,2$  cal st<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, srednja molska specifična toplota čvrstog dimetilsulfoksida između 5° i 15°C,  $c_p = 19,8 \pm 0,3$  cal st<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, a tečnog  $33,4 \pm 0,5$  cal st<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> (kod 15°C).

Zahvaljujemo se »Fondu za naučni rad NRBiH« za finansijsku pomoć i »Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G., Wesseling« za ustupanje besplatnih uzoraka dimetilsulfoksida.

LABORATORIJ ZA FIZIČKU HEMIJU  
HEMIJSKI INSTITUT  
UNIVERZITET — SARAJEVO

#### LITERATURA

- 1) H. L. Schläfer, W. Schaffernich, *Angew. Chem.*, **72** (1960), 618
- 2) R. Schwyzer, P. Sieber, *Helv. Chim. Acta*, **41** (1948), 2190
- 3) E. E. Weaver, W. Keim, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, **70** (1960), 123
- 4) J. J. Lindberg, J. Kenttämää, A. Nissemaa, *Suomen kem.*, **34** (1961), No 9, B 98, citirano prema Ref. *Žurnal*, No 16 (1962), 16 B 297.
- 5) Citirano ad 1.) i 3.).

#### ZUSAMMENFASSUNG

##### **Einige vom Standpunkt der Kryoskopie wichtige Konstanten des Dimethylsulfoxyds**

T. Škerlak i B. Ninkov

Die kalorimetrisch und kryoskopisch bestimmte Schmelzwärme des Dimethylsulfoxyds beträgt  $L = 3,33 \pm 0,05$  Kcal/mol. Die kryoskopische Konstante errechnet sich daraus zu  $K = 3,96 \pm 0,06$  Grad Mol<sup>-1</sup>. Diese Angabe stimmt mit dem Befund von Weaver und Keim<sup>3</sup> bis auf 3%, und dem von Lindberg, Kenttämää und Nissemaa<sup>4</sup> bis auf 10% überein. Die Schmelzentropie  $\Delta S$  des Dimethylsulfoxyds beträgt  $11,4 \pm 0,2$  Cal Grad<sup>-1</sup>Mol<sup>-1</sup>, die mittlere Molwärme des festen Dimethylsulfoxyds zwischen 5 und 15°C  $c_p = 19,8 \pm 0,3$  Cal Mol<sup>-1</sup> und die des flüssigen bei 15°C  $33,4 \pm 0,5$  Cal Mol<sup>-1</sup>.

Primljeno 4. marta 1963.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES LABORATORIUM  
CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT  
SARAJEVO, JUGOSLAVIEN

## PRIMJENA SREBRNE ELEKTRODE U DIMETILSULFOKSIDU I.

T. Škerlak i V. Milićević

### UVOD

U dimetilsulfoksidu  $\text{Ag}^+$  sa  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{J}^-$  daje taloge  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  i  $\text{AgJ}$ , koji se veoma lako otapaju u višku halogenid-jona<sup>1</sup>. U odnosu na vodene rastvore je tendencija stvaranja anionskih kompleksa tipa  $\text{AgCl}_2^-$  i sličnih u dimetilsulfoksidu povećana, što je povezano s time da dimetilsulfoksid jako solvativira katione, a u bitno manjem stepenu i anione. Ovo proizilazi iz strukture dimetilsulfoksida i, pored ostalog, na to ukazuju Schläfer-ova<sup>2</sup> istraživanja elektroprovodljivosti rastvora elektrolita u dimetilsulfoksidu.

Ispitivanja<sup>1</sup> su pokazala da se može u dimetilsulfoksidu titrirati  $\text{Cl}^-$  sa  $\text{Ag}^+$ , kod čega dolazi do dva »skoka«. Prvi put, kada se količini  $\text{Cl}^-$  doda polovina ekvivalentne količine  $\text{Ag}^+$  (pa je kvantitativno završeno stvaranje jona  $\text{AgCl}_2^-$ ; tada dolazi do prve trajne mutnoće uslijed početka izdvajanja  $\text{AgCl}$ ). Drugi »skok« označava kraj izlučivanja taloga  $\text{AgCl}$ , kada se rastvoru  $\text{Cl}^-$  (poslije dobrog mućkanja i zagrijavanja) dodaje daljnja kap sa  $\text{Ag}^+$ . Jasno je da se naročito ova druga tačka ekvivalencije običnim vizuelnim posmatranjem ne može sasvim precizno odrediti.

Ekspерименти u našem laboratoriju pokazuju da se u dimetilsulfoksidu uspostavljaju elektrodni potencijali<sup>3</sup>. To važi i za elektrodu  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Predprobe su pokazale da se njen potencijal ne reproducira uvijek precizno, ali to ne znači da se ona ne bi mogla primijeniti u potenciometrijske svrhe. Osnovni zadatak ovog rada bio je da se ispita mogućnost primjene elektroda  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  za potenciometriju u dimetilsulfoksidu.

### EKSPERIMENTALNI DIO

Izvršene su potenciometrijske titracije  $\text{Ag}^+$  u dimetilsulfoksidu sa  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  i  $\text{CN}^-$  diferencijalnom metodom Hall, Jansen i Bäckström-a<sup>4</sup> sa modifikacijom u tom smislu da je čitava aparatura u toku titracije zaštićena od atmosfere vlage i termostetirana kod 25°C.

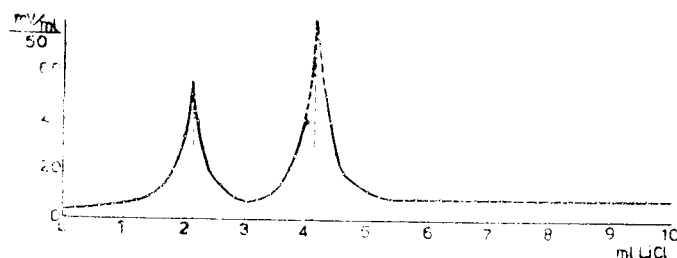
Titrovano je uvijek 2,00 ml rastvora 0,01 n  $\text{AgNO}_3$  u dimetilsulfoksidu, poslije razblaživanja na cca 20 ml sa dimetilsulfoksidom, sa 0,01 n  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{J}^-$ . U slučaju  $\text{CN}^-$  reaktiv je, usljed manje topivosti KCN, dodavan u dimetilsulfoksid kao 0,0078 n rastvor (ali je grafikon u svrhu komparacije crtan tako kao da je koncentracija dodavanog  $\text{CN}^-$  bila 0,01 n).

Elektrode su bile od srebrne žice prečnika 0,4 mm koje su posrebravane prema propisu A. W. Davison-a i saradnika<sup>5</sup>. Mjerenja potencijala vršena su na pH-metru firme Radiometar-Copenhagen Tip PHM 22 r.

Primjenjivan je dimetilsulfoksid tališta koje je variralo u granicama između 18,0 i 18,3°C, koji je dobiven iz tehničkog produkta firme Union Rheinische Braunkohlen-Kraftstoff A. G., Wesseling prema postupku prečišćavanja Schläfera<sup>2</sup>. Upotrebljavane soli  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$  i  $\text{KCN}$  bile su p. a.

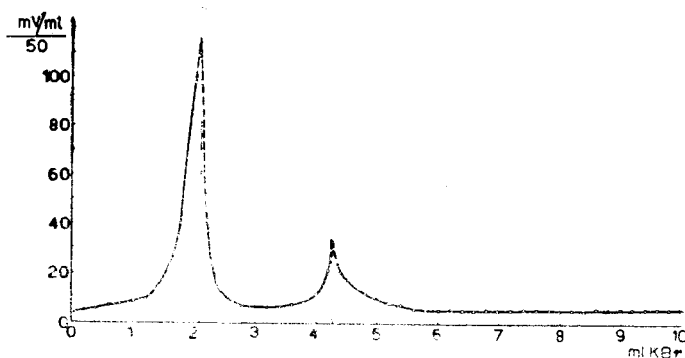
Prvi skok potencijala, prva ekvivalentna tačka, odgovara zavrešetku taloženja  $\text{AgCl}$ , odnosno  $\text{AgBr}$  ili  $\text{AgJ}$ . Taj talog se daljim dodavanjem reagensa otapa i otopina postaje bistra oko drugog skoka potencijala. Tačke skoka potencijala su izračunate interpolacijom na nultu vrijednost druge derivacije. Položaj drugog skoka potencijala, obzirom na prvi, ne reproducira se precizno, nego sa cca  $\pm 5\%$ .

Kod  $\text{Cl}^-$  odnos količine mililitara reaktiva kod drugog i prvog skoka potencijala iznosi  $4,10 : 2,12 = 1,93$ , dakle približno 2, što odgovara nastanku  $\text{AgCl}$  i  $\text{AgCl}_2$ .



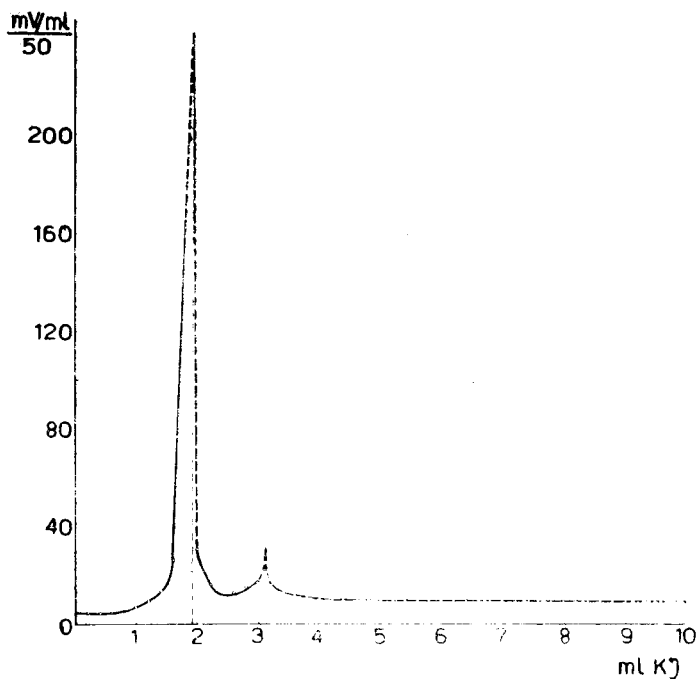
Sl. 1. — Potenciometrijska titracija 0,01 n rastvora  $\text{Ag}^+$  sa 0,01 n rastvorom  $\text{Cl}^-$  u dimetilsulfoksidu (DMSO).

Kod  $\text{Br}^-$  isti odnos ravan je  $4,27 : 2,10 = 2,03$ , približno opet 2, dakle nastaje  $\text{AgBr}$  i  $\text{AgBr}_2$ .



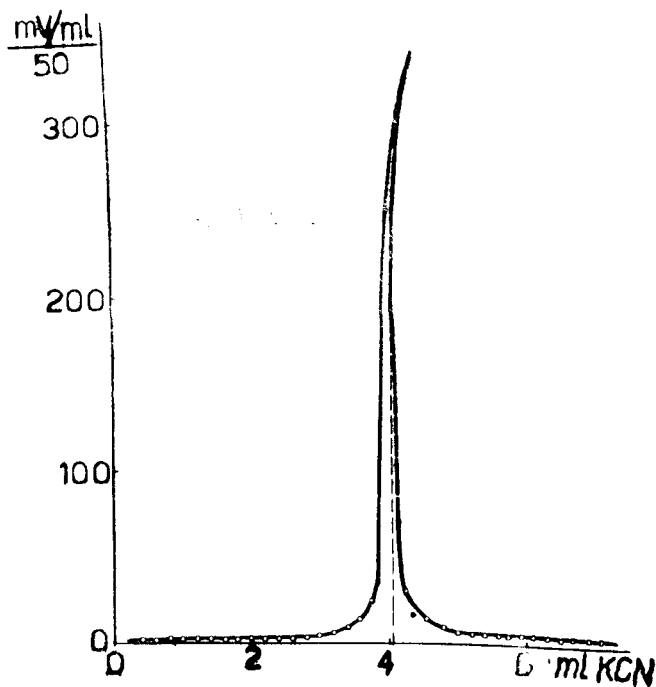
Sl. 2. — Potenciometrijska titracija 0,01 n rastvora  $\text{Ag}^+$  sa 0,01 n rastvorom  $\text{Br}^-$  u dimetilsulfoksidu (DMSO).

Kod  $\text{J}^-$  odnos je  $3,15 : 1,89 = 1,66$ . Prvi maksimum je najoštriji od dosada tretiranih slučajeva (mala topljivost  $\text{AgJ}$ ), ali je zato drugi puno manje izražen. Dobijeni odnos se još najlakše tumači kao 3 : 2, dakle taloži se  $\text{AgJ}$ , koji se vjerovatno topi kao  $\text{Ag}_2\text{J}^3$  ili možda u tom slučaju nastaje smješa različitih kompleksnih ionova.



Sl. 3. — Potenciometrijska titracija 0,01 n rastvora  $\text{Ag}^+$  sa 0,01 n rastvorom  $\text{J}^-$  u dimetilsulfoksidu (DMSO).

Poseban slučaj je kod titracije  $\text{Ag}^+$  sa  $\text{CN}^-$ , koja daje samo jedan, ali jako oštar skok potencijala, koji odgovara nastanku veoma stabilnog jona  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .



Sl. 4. — Potenciometrijska titracija 0,01 n rastvora  $\text{Ag}^+$  sa 0,01 n rastvorom  $\text{CN}^-$  u dimetilsulfoksidu (DMSO).

## ZAKLJUČAK

Ispitali smo primjenjivost  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrode za potenciometrijske titracije u dimetilsulfoksidu. Elektroda oštro pokazuje tačke ekvivalencije, koje odgovaraju stvaranju taloga ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$ ) ili kompleksa ( $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgBr}_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ). Neki kvantitativni aspekti, kao što su apsolutna reprodukcija elektrodnog potencijala, produkti topivosti i konstante instabiliteta su predmet tekućih istraživanja..

Napomene: Većinu ovdje publiciranih potenciometrijskih titracija izvršila je drugarica apsolutna hemije Mirjana Zorić.

Ovaj rad izvršen je uz materijalnu pomoć Republičkog ~~fonda~~ za naučni rad NR BiH, te se i ovom prilikom zahvaljujemo.

LABORATORIJ ZA FIZIČKU HEMIJU  
HEMIJSKI INSTITUT  
PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA  
SARAJEVO

## LITERATURA

- 1) T. Škerlak, B. Ninkov, saopštenje na IX Savjetovanju hemičara NR. Srbije, januara 1961.
- 2) H. L. Schläfer, W. Schaffernicht, *Angew. Chem.* **72** (1960) 618.
- 3) T. Škerlak, B. Škundrić, P. Dutina, *Glasnik Društva hemičara i tehnologa NR BiH* **11** (1962).
- 4) N. F. Hall, M. A. Jansen, S. E. Bäckstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **50** (1928), 2217, citirano prema I. M. Kolthoff i N. H. Furman, *Potentiometric Titrations 2<sup>nd</sup> Edition*. New York 1949. p. 120.
- 5) A. W. Davison, H. S. Van Klooster, W. H. Bauer, *Laboratory Manual of Physical Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, New York 1950. p. 183.

## SUMMARY

### The Application of the Silver Electrode in Dimethylsulphoxide I.

T. Škerlak and V. Milićević

The applicability of the  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  electrode for potentiometric titrations in dimethylsulphoxide has been investigated. The electrode sharply indicates equivalence points due to precipitation ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$ ) or complex formation ( $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgBr}_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ). Some quantitative aspects, such as the absolute reproducibility of the electrode potentials, solubility products and instability constants are subject of the present investigations.

Primljeno 4. marta 1963.

LABORATORY OF PHYSICAL-CHEMISTRY  
CHEMICAL INSTITUTE  
UNIVERSITY OF SARAJEVO

## KONCENTRACIJSKE ELEKTROMOTORNE SILE U DIMETILSULFOKSIDU

T. Škerlak, B. Škundrić i P. Dutina

### UVOD

Ispitali smo elektromotorne sile koncentracionih spregova rastvora  $\text{AgNO}_3$  različitih koncentracija u dimetilsulfoksidu, uz primenu srebro-srebrohloridnih elektroda. Ovakav put nam se činio najprostiji da bismo saznali:

1) Uspostavljaju li se reverzibilni elektrodni potencijali i da li uspostavljene elektromotorne sile odgovaraju termodinamički očekivanim;

2) Ako se uspostavlja reverzibilni elektrodni potencijal, u kojem vremenu se uspostavlja ravnotežna vrednost;

3) Da li je moguće eliminisati difuzione potencijale. U nevodnim sredinama je upravo eliminacija difuzionog potencijala često veoma teška.

Pošto se u dimetilsulfoksidu mnoge neorganske soli odlično rastvaraju, dokaz da se u jednom slučaju brzo uspostavljaju reverzibilne, termodinamički očekivane elektromotorne sile, otvara perspektivu ostvarenja čitavog niza različitih elektroda na bazi primene dimetilsulfoksida kao nevedenog rastvarača.

### EKSPERIMENTALNI DEO

Merenja elektromotorne sile su vršena na kompenzacionom »Precision Vernier Potentiometer«-u firme Pye, osetljivosti  $\pm 1$  mikrovolt. Kao nul-instrument upotrebljavali smo galvanometar firme »Radiometer«, tip GVM 22c, osetljivosti  $\pm 1$  mikrovolt.

Primjenjivane su polućelije prema opisu A. W. Davisona i saradnika<sup>1)</sup>. Njihovo povezivanje je vršeno prema istim autorima.

Elektrode su pripremane prema D. P. Shoemaker-u i C. W. Garland-u<sup>2)</sup>, s tim da je prevlačenje srebrom trajalo 3 sata, »starenje« posrebrenih elektroda barem 24 sata, a hloriranje između 2 i 3 mi-



nute, uz gustinu struje od 6 mA/cm<sup>2</sup>. Prije konačne upotrebe elektrode su puštene da »stare« najmanje 48 sati.

Primenjivan je dimetilsulfoksid tališta 18,35°C, dobiven iz tehničkog produkta prema Schläfer-ovom postupku prečišćavanja<sup>3</sup>). Upotrebljavane soli AgNO<sub>3</sub>, KClO<sub>4</sub> i NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> su bile p. a.

Kao elektrolitski ključ koristili smo 1,5 n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u dimetilsulfoksidu, odnosno 1,5 n KClO<sub>4</sub> u dimetilsulfoksidu.

Kao rastvarač upotrebljavali smo 1,5 n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, odnosno 1,5 n KClO<sub>4</sub> u dimetilsulfoksidu. Elektrolit »nosač« je smanjio otpor ćelija i time povećao tačnost merenja, te stvorio gotovo jednaku jonsku silu u oba rastvora. Visoka koncentracija tog stranog elektrolita, ista u obe polućelije, koja je prema Nernstu<sup>4</sup>) sama dovoljna za eliminaciju difuzionog potencijala, svakako je doprinela i toj svrsi, ukoliko sam elektrolitski ključ za to nije bio dovoljan.

Pojedine koncentracije dobili smo razblaživanjem najkoncentrovanijeg (0,1 n) rastvora, a ovaj vaganjem soli i razblaživanjem do 100 ml u normalnim sudovima.

Pravili smo serije od po 10 merenja, a rezultate tri takve serije donosimo u vidu tabela 1 do 3.

TABELA 1

Elektromotorne sile koncentracionih elemenata u dimetilsulfoksidu  
Odnos koncentracija AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-1</sup> : 10<sup>-3</sup>) mol/l, 20°C

Redni broj	A) Ključ 1,5 n NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		B) Ključ 1,5 n NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> uz uvođenje H <sub>2</sub>		C) Ključ 1,5 n KClO <sub>4</sub>	
	EMS (mV)	Δ (mV)	EMS (mV)	Δ (mV)	EMS (mV)	Δ (mV)
1.	60,3	+1,0	59,5	-0,3	59,8	-0,1
2.	59,8	+0,5	59,9	+0,1	61,1	+1,2
3.	59,7	+0,4	60,1	+0,3	60,2	+0,3
4.	59,2	-0,1	60,3	+0,5	59,6	-0,3
5.	58,7	-0,6	59,9	+0,1	59,1	-0,8
6.	58,2	-1,1	59,2	-0,6	60,6	+0,7
7.	58,9	-0,4	59,6	-0,2	59,6	-0,3
8.	59,7	+0,4	60,0	+0,2	60,3	+0,4
9.	59,1	-0,2	59,9	+0,1	59,2	-0,7
10.	59,5	+0,2	59,3	-0,5	59,6	-0,3
	Φ=59,3	Δ =0,5	Φ=59,8	Δ =0,3	Φ=59,9	Δ =0,5

U A, B i C »ključ« znači sastav elektrolitskog ključa i elektrolita nosača. Δ su odstupanja od srednje vrednosti Φ za elektromotornu silu, a |Δ| njihova prosečna apsolutna vrednost (u mV).

TABELA 2

Elektromotorne sile koncentracijskih elemenata u dimetilsulfoksidu  
Odnos koncentracija  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-2}$  :  $10^{-3}$ ) mol/l,  $20^\circ\text{C}$

Redni broj	A) Ključ 1,5 n $\text{NH}_4\text{NO}_3$		B) Ključ 1,5 n $\text{NH}_4\text{NO}_3$ uz uvođenje $\text{H}_2$		C) Ključ 1,5 n $\text{KClO}_4$	
	EMS (mV)	$\Delta$ (mV)	EMS (mV)	$\Delta$ (mV)	EMS (mV)	$\Delta$ (mV)
1.	58,1	-0,4	57,3	-1,0	58,6	-0,2
2.	59,0	+0,5	57,6	-0,7	58,4	-0,4
3.	59,0	+0,5	58,0	-0,3	60,6	+1,8
4.	59,3	+0,8	58,2	-0,1	60,2	+1,4
5.	58,4	-0,1	58,8	+0,5	60,2	+1,4
6.	58,0	-0,5	58,4	+0,1	57,8	-1,0
7.	58,4	-0,1	58,9	+0,6	57,6	-1,2
8.	57,9	-0,6	58,6	+0,3	58,3	-0,5
9.	58,6	+0,1	58,2	-0,1	58,5	-0,3
10.	58,4	-0,1	59,1	+0,8	58,1	-0,7
	$\Phi=58,5$	$ \Delta =0,4$	$\Phi=58,3$	$ \Delta =0,5$	$\Phi=58,8$	$ \Delta =0,9$

U A, B i C »ključ« znači sastav elektrolitskog ključa i elektrolita nosača.  $\Delta$  su odstupanja od srednje vrednosti  $\Phi$  za elektromotornu silu, a  $|\Delta|$  njihova prosečna apsolutna vrednost (u mV).

TABELA 3

Elektromotorne sile koncentracijskih elemenata u dimetilsulfoksidu  
Odnos koncentracija  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-1}$  :  $10^{-8}$ ) mol/l,  $20^\circ\text{C}$

Redni broj	A) Ključ 1,5 n $\text{NH}_4\text{NO}_3$		B) Ključ 1,5 n $\text{NH}_4\text{NO}_3$ uz uvođenje $\text{H}_2$		C) Ključ 1,5 n $\text{KClO}_4$	
	EMS (mV)	$\Delta$ (mV)	EMS (mV)	$\Delta$ (mV)	EMS (mV)	$\Delta$ (mV)
1.	119,4	+0,8	116,4	-0,8	116,2	0,0
2.	119,6	+1,0	116,8	-0,4	115,6	-0,6
3.	118,4	-0,2	117,2	0,0	116,7	+0,5
4.	118,2	-0,4	116,4	-0,8	117,6	+1,4
5.	117,7	-0,9	117,3	+0,1	118,2	+2,0
6.	118,4	-0,2	116,6	-0,6	112,9	-3,3
7.	119,0	+0,4	118,3	+1,1		
8.	118,7	+0,1	117,5	+0,3	116,6	+0,4
9.	118,1	-0,5	117,4	+0,2	116,0	-0,2
10.	118,8	+0,2	118,2	+1,0	116,1	-0,1
	$\Phi=118,6$	$ \Delta =0,5$	$\Phi=117,2$	$ \Delta =0,5$	$\Phi=116,2$	$ \Delta =0,9$

U A, B i C »ključ« znači sastav elektrolitskog ključa i elektrolita nosača.  $\Delta$  su odstupanja od srednje vrednosti  $\Phi$  za elektromotornu silu, a  $|\Delta|$  njihova prosečna apsolutna vrednost (u mV).

Nažalost su eksperimenti vršeni bez termostatiranja, ali uz merenje temperature koja se je kretala od 17 do 21°C. Rezultati merenja su uvek preračunani na temperaturu od 20°C.

Da bi se izbegao uticaj eventualno otopljenog kisika u dimetilsulfoksidu, vršena je serija merenja uz predhodno provođenje vodonika (oko 1/2 sata). Iz tabela se vidi da i ukoliko je prisutan, kisik u granicama naših eksperimentalnih grešaka ne utiče na vrednosti za elektromotornu silu.

Reverzibilni potencijal se uspostavlja praktično odmah. Merenje je u intervalu od 3 minuta do 20 sati i pri tome je bio konstantan u granicama od  $\pm 0,2$  mV.

## ZAKLJUČCI

1. Koncentracijske ćelije sa dimetilsulfoksidom kao rastvaračem dale su reverzibilnu, termodinamički očekivanu elektromotornu silu uz praktično eliminisani difuzioni potencijal.

2. Srebro-srebrohloridna elektroda u otopini  $\text{AgNO}_3$  u dimetilsulfoksidu ponaša se kao reverzibilna elektroda čiji potencijal se uspostavlja praktično odmah.

3. Eliminacija difuzionog potencijala uspela je, uz primenu 1,5 n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , odnosno 1,5 n  $\text{KClO}_4$ , u dimetilsulfoksidu, u elektrolitskom ključu i u samom rastvoru  $\text{AgNO}_3$ . Jesu li za tu svrhu dovoljni sami elektrolitski ključevi, treba da rasčiste daljnja istraživanja, koja su u toku.

4. Rastvori, koji su pripremljeni uz primenu 1,5 n  $\text{KClO}_4$ , 1,5 n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  na vazduhu i 1,5 n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  posle provođenja vodonika, pokazuju praktično istu elektromotornu silu.

5. Verovatno se može, uz primenu dimetilsulfoksida kao rastvarača, ostvariti i niz drugih reverzibilnih elektroda.

Napomena: Ovaj je rad izvršen uz materijalnu pomoć Republičkog fonda za naučni rad. Ujedno koristimo ovu priliku da se zahvalimo firmi Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G., Wesseling, koja nam je isporučila dimetilsulfoksid kao besplatni uzorak.

LABORATORIJ ZA FIZIČKU HEMIJU  
HEMIJSKOG INSTITUTA  
U SARAJEVU

## LITERATURA

1. A. W. Davison; H. S. van Klooster, W. H. Bauer, Laboratory Manual of Physical Chemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1950, p. 180—182.
2. D. P. Shoemaker, C. W. Garland, Experiments in Physical Chemistry, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1926, p. 445.
3. H. L. Schläfer, W. Schaffernicht, Angew. Chem. 72 (1960), 618.
4. S. Glasstone, An Introduction to Electrochemistry, Toronto, New York, London, 1954, p. 219.

## SUMMARY

### Electromotive Forces of Concentration Cells in Dimethylsulphoxyde

T. Škerlak, B. Škundrić and P. Dutina

Concentration cells of  $10^{-1}\text{m} : 10^{-2}\text{m}$ ;  $10^{-2}\text{m} : 10^{-3}\text{m}$  and  $10^{-1}\text{m} : 10^{-3}\text{m}$  silver nitrate solutions in dimethylsulphoxyde measured against silver — silver chloride electrodes show the thermodynamically expected reversible electromotive forces. The electrode potential is practically immediately established and does not change during 20 hours. 1.5 m ammonium nitrate and 1.5 m potassium perchlorate were used as supporting electrolyte and in the salt bridge. So the liquid junction potential could be practically eliminated. The solutions with  $\text{KClO}_4$  as electrolyte and the solutions with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  both without and with removing oxygen showed practically the same electromotive forces. Very probably it is possible to produce several other reversible electrodes in dimethylsulphoxyde solutions.

**Acknowledgment.** We are indebted to the »Fond za naučni rad NRBiH« for financial support and to the »Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G., Wesseling« for the delivery of dimethylsulphoxyde free of charge.

Primljeno 4. marta 1963.

LABORATORY OF PHYSICAL-CHEMISTRY  
CHEMICAL INSTITUTE  
UNIVERSITY OF SARAJEVO

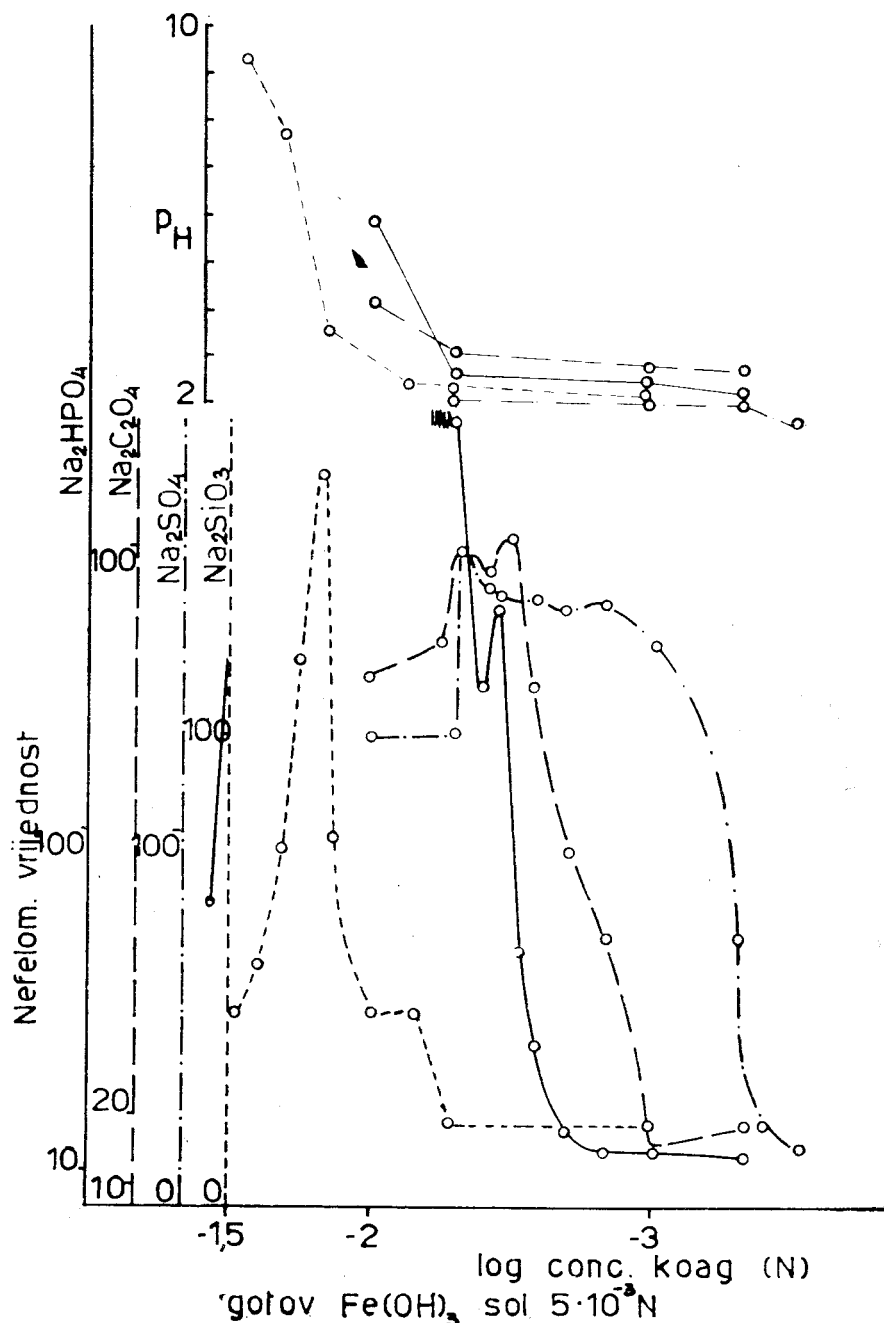
## ODREĐIVANJE FLOKULACIONIH VRIJEDNOSTI NEKIH DVOVALETHNIH ANIONA ZA POZITIVNI GOTOV I NASCENTNI SOL FERUMOKSIDHIDRATA

F. Krleža, N. Tramšek i S. Agić

Određivane su flokulacione vrijednosti silikata, sekundarnog fosfata, oksalata i sulfata dodanih u formi natrijevih soli za pozitivan gotov i nascentni sol ferumoksid-hidrata. Te su vrijednosti određene iz 10-minutnih nefelograma, ekstrapolacijom na najstrmijem dijelu krivulje. Na osnovu tih vrijednosti, uzevši u obzir stupanj hidrolize upotrebljenih soli, utvrđen je karakter ispitivanog sola. Ustanovljena su odstupanja od pravila Burton-Bishop-ove, kao i razlike između flokulacionih vrijednosti ispitivanih aniona za taj sol, s obzirom na njegov postanak.

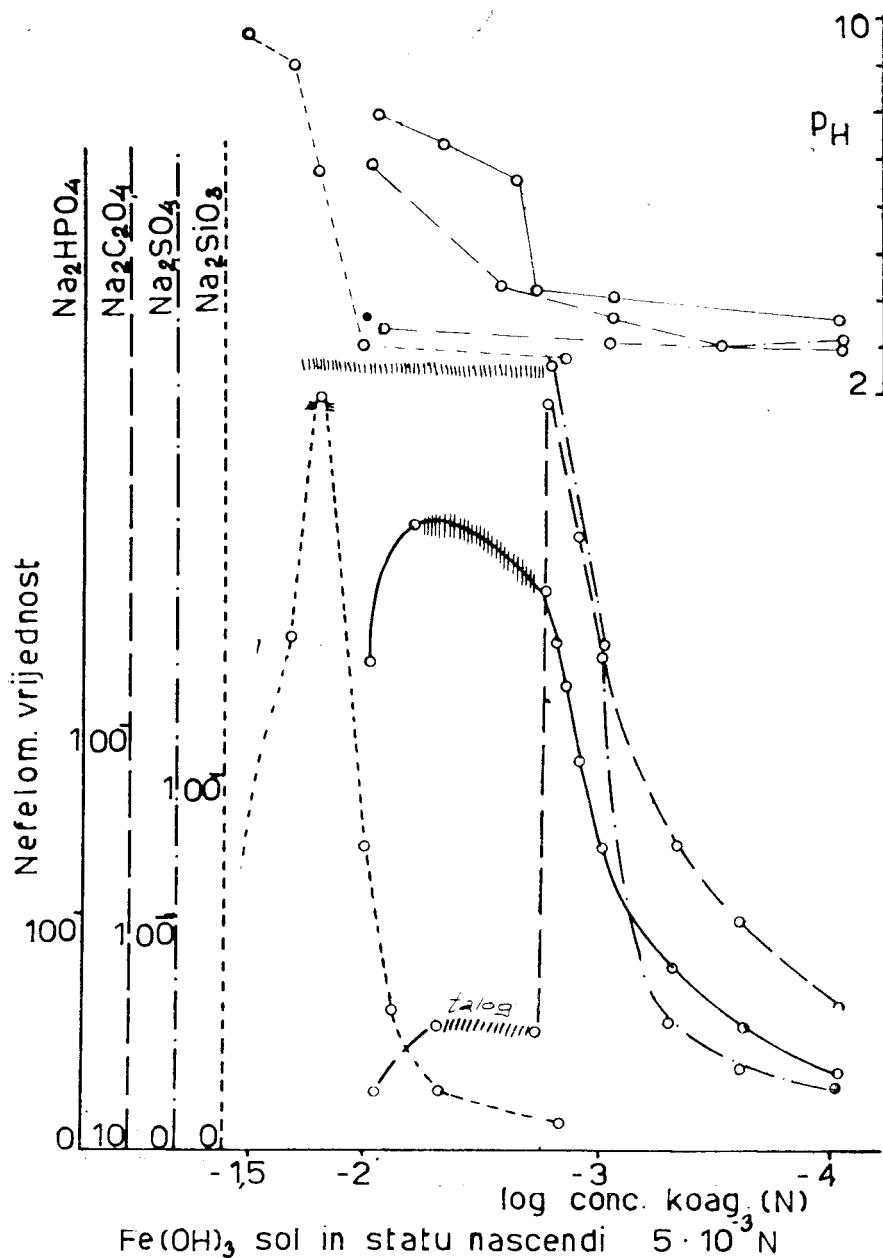
Flokulaciono djelovanje iona na hidrofobne solove određeno je pravilom valencije i pravilom Burton-Bishop-ove, koje je ustanovljeno promatranjem ovih pojava kod negativnih gotovih solova. Uzrok flokulacije je općenito uspostavljanje takovih uslova u sistemu, kod kojih koloidne čestice mogu međusobno privlačno djelovati. Čestice se, doduše, uslijed Brown-ovog gibanja, često sudaraju, ali radi faktora stabilizacije ne može doći do flokulacije. Zbog toga je potrebno utjecaj ovih faktora ukloniti. Kako hidrofobne solove stabiliziraju električni naboji, flokulaciju će uzrokovati elektroliti, koji smanjuju naboje koloidnih čestica i omogućuju njihovo slaganje u veće čestice. Prema ispitivanjima Freundlich-a<sup>1</sup>, elektroliti, koji imaju jako flokulaciono djelovanje, osjetno snižavaju zeta-potencijal. Oni jako smanjuju brzinu elektroforetskog kretanja koloidnih čestica. Za koagulaciju liofilnih solova uvijek su potrebne veće količine elektrolita nego li za koagulaciju hidrofobnih solova. Stabilitet hidrofilnih koloida uslovljen je i vodenim omotačem, pa bi se djelovanje određenog iona-koagulatora za hidrofilni sol baziralo na njegovoj sposobnosti, da odvlači molekule vode odnosno da razara vodene omotače oko hidrofilnih koloidnih čestica. Tu dolazi do konkurentnog djelovanja između sola i iona-koagulatora s obzirom na privlačenje molekula otapala, pa se ioni svrstavaju u liotropne redove prema stupnju svog djelovanja.

Prema razlici u veličini koagulacionih vrijednosti jednakovaleantnih različitih aniona za pozitivan sol, može se vidjeti da li je on hidrofilan ili hidrofoban. Ako, dakle, ne postoje velike razlike između flokulacionih vrijednosti jednakovaleantnih različitih aniona za neki sol, onda bi to značilo da je taj sol hidrofoban. Da bi ustanovili kakovi su odnosi kod ferumoksidhidrat-sola, određivali smo flokulacione vrijednosti silikata, sekundarnog fosfata, sulfata i oksalata za

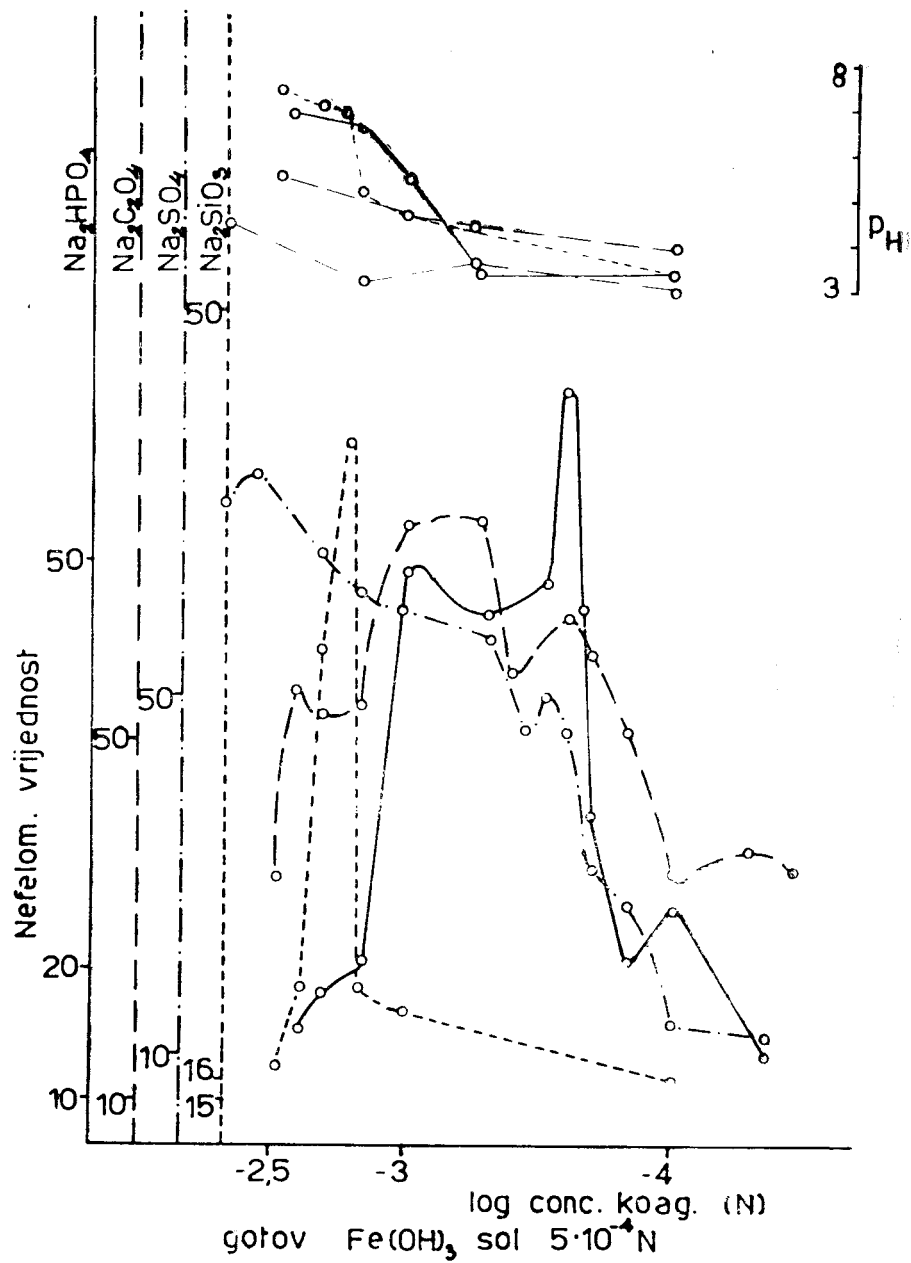


Graf. 1. — 10-minutni nefelogram za gotov Fe(OH)<sub>3</sub> sol koncentracije 5.10<sup>-3</sup> N.  
 — 10-Minuten Nephelogramm für fertiges Fe(OH)<sub>3</sub>  
 Sol bei Konzentration 5.10<sup>-3</sup> N.

gotov i nascentni sol, uz stalno praćenje pH-vrijednosti i naboja čestica. Gotov ferumoksidhidrat-sol priređen je po Krecku<sup>2</sup>. Mutnoće su određivane na Kolemanovom fotonefelometru primjenom nulmetode, a pH-vrijednosti na potenciometru »Radiometer« M 22. Naboji čestica određivani su elektroforetski na ultramikroskopu. Solnu komponentu držali smo stalnom, pa smo joj dodavali koagulator u gradientu. Za promatranje mutnoće u slučaju nascentnog sola mješali smo ferum (3) nitrat u stalnoj količini sa koagulatorom kome je bio dodan alkalijski hidroksid. U grafikonima 1. do 4. donosimo 10-minutne nefelograme iz kojih su određivane flokulacione vrijednosti.

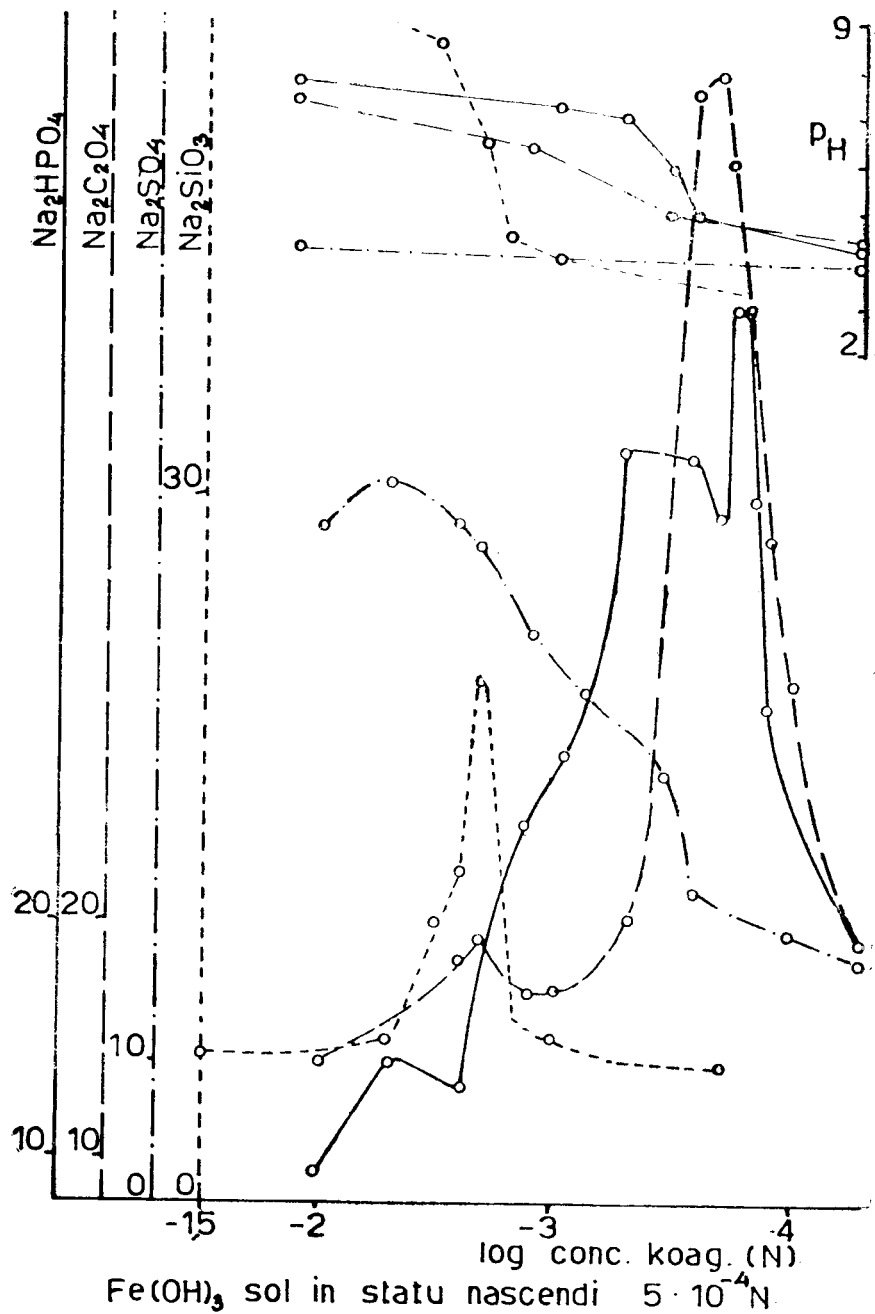


Graf. 2. — 10-minutni nefelogram za gotov Fe(OH)<sub>3</sub> sol koncentracije 5·10<sup>-4</sup> N.  
— 10-Minuten Nephelogramm für fertiges Fe(OH)<sub>3</sub>.  
Sol bei Konzentration 5·10<sup>-4</sup> N.



Graf. 3. — 10-minutni nefelogram za nascentni  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sol koncentracije  $5 \cdot 10^{-3}$  N. — 10-Minuten Nephelogramm für  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — Sol in statu nascenti bei Konzentration  $5 \cdot 10^{-3}$  N.





Graf. 4. — 10-minutni nefelogram za nascentni  $\text{Fe(OH)}_3$  sol koncentracije  $5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ . — 10-Minuten Nephelogramm für  $\text{Fe(OH)}_3$  — Sol in statu nascendi bei Konzentration  $5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ .

Iz grafikona (1.—4.) može se dobiti pregled flokulacionih vrijednosti upotrebljenih aniona za ispitivane solove (Tablica 1 i 2).

Tablica 1.

Flokulacione vrijednosti za gotov ferumoksidhidrat sol  
Flockungswerte für fertiges Ferrumoxydhydrat — Sol

Koagulator	Flokulaciona vrijednost za sol koncentracije Flockungswerte für Sol bei Konzentration	
	$5.10^{-3}$ N	$5.10^{-4}$ N
silikat	$1,2.10^{-3}$	$1,5.10^{-3}$
sek. fosfat	$3,0.10^{-3}$	$1,8.10^{-4}$
oksalat	$8,9.10^{-4}$	$3,9.10^{-5}$
sulfat	$4,7.10^{-4}$	$5,0.10^{-5}$

Tablica 2

Flokulacione vrijednosti za nascentni ferumoksidhidrat sol  
Flockungswerte für Ferrumoxydhydrat — Sol in statu nascendi

Koagulator	Flokulacione vrijednosti za sol koncentracije Flockungswerte für Sol bei Konzentration	
	$5.10^{-3}$ N	$5.10^{-4}$ N
silikat	$8,0.10^{-3}$	$1,3.10^{-3}$
sek. fosfat	$5,0.10^{-4}$	$1,1.10^{-4}$
oksalat	$4,0.10^{-4}$	$5,2.10^{-5}$
sulfat	$4,0.10^{-4}$	$5,0.10^{-5}$

Kako se vidi iz tablice 1. i 2., flokulacione vrijednosti ispitivanih dvovalentnih aniona, kako za gotov tako i za nascentni sol ferumoksidhidrata, rastu sa koncentracijom sola. To bi značilo odstupanje od pravila Burton-Bishop-ove. Izvjesna odstupanja od tog pravila ustanovili smo ranije i kod promatranja flokulacionih vrijednosti sulfata za sol aluminiumoksidhidrata<sup>3</sup>. Interesantno je da razlike između flokulacionih vrijednosti pojedinog aniona za nascentni i gotov sol iste koncentracije nisu velike, pa prema tome ne bi ovdje imao većeg uticaja način pripreme sola na veličinu koagulacionih vrijednosti. Inače su za nascentne solove dobivene u pravilu manje vrijednosti, osim za oksalat kod koncentracije sola  $5.10^{-4}$  N, za koju koncentraciju ovoga sola ima sulfat istu flokulacionu vrijednost bio sol nascentan ili gotov. Osim toga, flokulacione vrijednosti oksalata za gotov sol koncentracije  $5.10^{-4}$  N nešto su manje od flokulacionih vrijednosti sulfata. Flokulacione vrijednosti kod nascentnog sola

iste koncentracije jednake su za sulfat i oksalat, a to je skoro isto slučaj i za gotov sol koncentracije  $5 \cdot 10^{-4}$  N.

Kod promatranja flokulacionih vrijednosti ispitivanih aniona za sol određene koncentracije i određenog načina postanka treba uzeti u obzir i veličinu stupnja hidrolize (h) soli aniona-koagulatora uz molarnu koncentraciju (c) koja odgovara njegovoj flokulacionoj vrijednosti, a koja je izračunata prema jednadžbi:

$$h = \frac{-K_h + \sqrt{K_h(K_h + 4c)}}{2c}$$

Tablica 3.

Stupnjevi hidrolize u % za natrijev silikat i natrijev fosfat  
Hydrolysengrad in % für Na-silicate und Na-phosphat

	kod gotovog sola koncentracije		kod nascentnog sola koncentracije	
	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
sek. fosfat	1,104	4,23	2,54	5,68
silikat	65,40	86,70	68,70	89,60

Stupnjevi hidrolize za oksalat daleko su niži, na pr. kod gotovog sola koncentracije  $5 \cdot 10^{-3}$  N iznose 0,06%, pa kako se vidi iz podataka sadržanih u tablici 1 i 2, oni ne mogu imati veći uticaj na veličinu flokulacionih vrijednosti. Kad se uzmu u obzir i veličine stupnjeva hidrolize, vidi se da se flokulacione vrijednosti ispitivanih aniona za ferrumoksidhidrat sol malo razlikuju. S obzirom na realne forme ovih aniona izmjerene pak flokulacione vrijednosti potvrđuju pravilo valencije. Naboj čestica prolazom kroz maksimum mutnoće mijenja se na pozitivan. Sve ovo pokazuje kakovi su odnosi i kakav je karakter promatranog ferrumoksidhidrat sola.

Ovaj je rad izrađen uz materijalnu pomoć Fonda za naučni rad NRBiH u Sarajevu.

#### LITERATURA

1. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Bd., 125., Leipzig 1932.
2. J. Krecke, Prakt. Chem., 3., 286., cit. prema H. Thiele, Praktikum der Kolloidchemie, 15., Frankfurt/M 1950.
3. F. Krleža, Kolloid Z., Bd 169. (1960.), 131.

## ZUSAMMENFASSUNG

### **Die Bestimmung der Flockungswerte einiger zweiwertigen Anionen für das positive fertige Sol und für das nascente Ferrumoxyhydratsol**

F. Krleža, N. Tramšek und S. Agić

Die Flockungswerte von Silikaten, sowie sekundären Phosphaten, Oxalaten und Sulfaten, die als Natriumsalze zugegeben waren, wurden für das fertige positive sowie das in statu nascendi vorkommende Ferrumoxyhydratsol bestimmt. Gleichzeitig wurden pH-Werte und Ladung der Teilchen beobachtet (Graph. 1-4). Die Flockungswerte wurden aus 10-Minuten-Nephelogrammen durch Extrapolation auf den steilsten Teil der Kurve bestimmt (Tab. 1 und 2). Auf Grund dieser Werte und bei Berücksichtigung der Hydrolysegrade (Tab. 3) der verwendeten Salze wurden die Verhältnisse bei diesem Sol festgelegt. Die Abweichungen von der Burton-Bishop-Regel, sowie die Übereinstimmung mit der Valenzregel, konnte festgestellt werden. Gleichzeitig beobachteten wir wie stark die Entstehungsart des Sols die Flockungswerte der untersuchten Anionen beeinflusst. Mittels Elektrophorese konnten wir beweisen, dass sich die Teilchenladungen, nach Zugabe von einem bestimmten Koagulator, bei Durchgang durch das Trübungsmaximum, in's Positive verändert.

Primljeno 7. marta 1963.

LABORATORIUM FÜR ANALYTISCHE CHEMIE  
CHEMISCHES INSTITUT  
UNIVERSITÄT — SARAJEVO

## PRIMJENA DIMETILSULFOKSIDA ZA ODVAJANJE ELEMENATA PRVE ANALITIČKE GRUPE PAPIRNOM HROMATOGRAFIJOM

V. Miličević i V. Filipović

U svojim publikacijama H. L. Schläfer<sup>1)</sup> ukazao je na primjenu dimetilsulfoksida (DMSO) kao rastvarača za anorganske soli. Pri rastvaranju nastaju solvati sa DMSO, koji su bili u vidu kompleksnih jedinjenja u čistom stanju djelomično i izolovani. Uzimajući u obzir ovakve osobine DMSO-a, pokušali smo ispitati njegovu primjenjivost za papirnu hromatografiju anorganskih soli.

U svojim pokušajima da uvedemo DMSO u papirnu hromatografiju pošli smo od rada M. Čelapa i Ž. Radivojevića<sup>2)</sup>, koji su dali jedan novi način za odvajanje elemenata prve analitičke grupe. Pogodnim variranjem rastvarača navedeni autori su dobili najbolje razdvajanje pomoću rastvarača koji se sastojao od 60 ml metanola i 40 ml 11 N azotne kiseline (dobivene Rf vrijednosti: Ag<sup>+</sup>0,29, Tl<sup>+</sup>0,39, Pb<sup>++</sup>0,51 i Hg<sup>++</sup>0,75).

Kao rastvarač upotrebljavali smo azotnu kiselinu, apsolutni metanol i DMSO u raznim omjerima, što navodimo u tabelama. DMSO smo prečišćavali u rektifikacionoj koloni, uz smanjeni pritisak (cca 10 mm Hg), i uz provođenje CO<sub>2</sub>. Upotrebljavali smo produkt čija je tačka mržnjenja varirala u granicama 18,0—18,3°C.

Pri hromatografiranju služili smo se uzlaznom tehnikom, upotrebljavajući trake papira (2,5 × 24 cm) Whatman No 1.

Rastvor za hromatografiranje spravljali smo od nitrata elemenata u koncentraciji 0,1 M. Ovaj rastvor nanosili smo na traku mikropipetom, u vidu jedne linije na rastojanju 2,5 cm od donje ivice trake.

Razvijanje hromatograma vršeno je potapanjem osušenih traka u 2 N rastvor amonijumsulfida u vremenu od nekoliko minuta, tako da bi se izvršila neutralizacija zaostale azotne kiseline, poslije čega se pojavljuju obojene zone sulfida hromatografisanih elemenata. Srebro ima zelenkastu, talijum crvenu, olovo mrkožutu, a živa crnu nijansu.

Dobivene rezultate iznosimo u tabelama I, II i III.

TABELA I

Redni broj	Sastav rastvarača	Elementi u smjesi i njihove R <sub>f</sub> vrijednosti				Vrijeme razvijanja
		Ag+	Tl+	Pb+	Hg <sub>2</sub> ++	
1	36 ml HNO <sub>3</sub> 11 N 54 ml metanola 10 ml DMSO	0,50	0,50	0,70	0,86	3 h
2	34 ml HNO <sub>3</sub> 11 N 48 ml metanola 15 ml DMSO	0,50	0,40	0,71	0,87	3 h
3	32 ml HNO <sub>3</sub> 11 N 48 ml metanola 20 ml DMSO	0,54	0,43	0,75	0,88	4 h
4	30 ml HNO <sub>3</sub> 11 N 45 ml metanola 25 ml DMSO	0,58	0,47	0,77	0,89	4 h

Iz tabele I se vidi da Tl-jon ima istu, ili manju R<sub>f</sub> vrijednost od Ag-jona, što je u slučaju rastvarača koje su upotrebljavali Čelap i Radivojević<sup>2</sup> bilo uvijek obrnuto. Vrijeme razvijanja je dosta kratko: tri do četiri sata, pri čemu se rastvarač popne uz traku između 16 i 19 cm. Kao što se iz tabele vidi, razdvajanje navedenih elemenata je potpuno uz upotrebu rastvarača, koji su u tabeli I navedeni pod 2, 3 i 4.

TABELA II

Redni broj	Sastav rastvarača	Elementi u smjesi i njihove R <sub>f</sub> vrijednosti				Vrijeme razvijanja
		Ag+	Tl+	Pb+	Hg <sub>2</sub> ++	
1	40 ml HNO <sub>3</sub> 11 N 60 ml DMSO	0,79	0,56	0,91	0,97	7 h
2	50 ml DMSO 50 ml HNO <sub>3</sub> 11 N	0,77	0,60	0,91	0,97	7 h
3	40 ml HNO <sub>3</sub> konc. 60 ml DMSO	0,71	0,55	0,86	0,97	8 h

U tabeli II su izneseni rezultati gdje je kao rastvarač upotrebljavana azotna kiselina i DMSO. U sva tri slučaja smo dobili veliko odvajanje Ag- i Tl-jona dok su se Pb- i Hg-joni relativno slabije razdvajali. Kod ovakvih proba rastvarača se sporo penje uz traku, vjerovatno zbog velikog postotka (50—60%) DMSO.

TABELA III

Redni broj	Sastav rastvarača	Elementi u smjesi i njihove $R_f$ vrijednosti				Vrijeme razvijanja
		Ag <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Pb <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	
1	38 ml HNO <sub>3</sub> konc. 57 ml metanola 5 ml DMSO	0,34	0,46	0,56	0,76	3 h
2	36 ml HNO <sub>3</sub> konc. 54 ml metanola 10 ml DMSO	0,38	0,46	0,64	0,83	4 h
3	34 ml HNO <sub>3</sub> konc. 51 ml metanola 15 ml DMSO	0,41	0,40	0,66	0,86	4 h
4	32 ml HNO <sub>3</sub> konc. 48 ml metanola 20 ml DMSO	0,48	0,42	0,73	0,91	4 h
5	30 ml HNO <sub>3</sub> konc. 45 ml metanola 25 ml DMSO	0,50	0,40	0,75	0,91	4 h
6	28 ml HNO <sub>3</sub> konc. 42 ml metanola 30 ml DMSO	0,48	0,35	0,75	0,91	4 h

U slučajevima koji su navedeni u tabeli III, umjesto 11 N HNO<sub>3</sub> upotrebljavali smo koncentrovanu kiselinu. Najbolje razdvajanje se postiže u slučajevima 5 i 6, gdje smo, kako se iz tabele vidi, imali znatne postotke DMSO.

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da se DMSO može korisno upotrebiti kao jedna od komponenata rastvarača za hromatografsko kvalitativno odvajanje elemenata I analitičke grupe: talijuma, srebra, olova i žive.

HEMIJSKI INSTITUT  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
U SARAJEVU

## LITERATURA

- 1) H. L. Schläfer, W. S. Schaffernicht, *Angew. Chem.* **72** (1960) 618.
- 2) M. B. Čelap, Ž. M. Radivojević, *Glasnik hem. društva Beograd* (Bull. soc. chim. Beograd), **23—24** (1959) 59.

## SUMMARY

### **Application of Dimethylsulphoxide in the Separation of the Elements of the Analytical Group I by Paper Chromatography**

by V. Milićević and V. Filipović

The separation of the elements of the analytical group I (Tl, Ag, Hg and Pb) was carried out by the technique of paper chromatography. Solvent mixtures consisting of dimethylsulfoxide (DMSO), nitric acid and methyl alcohol were used in different ratios. (See Tables I, II and III).

The results obtained proved that DMSO can be efficiently used as one of the components of the solvent.

The developing of the chromatogram was done with 2 N ammonium sulphide solution. Ascending method was used with Whatman No 1 paper strips (2,5 × 24 cm).

Primljeno 11. marta 1963.

FACULTY OF SCIENCE  
INSTITUTE OF CHEMISTRY  
SARAJEVO



## DJELOVANJE ELEKTROLITA I PROTEINA NA APSORPCIONI SPEKTAR EVANSOVOG PLAVOG (T-1824) I TAČNOST PROCJENE VOLUMENA PLAZME

Z. Pujić, M. Vranešić, J. Kiersz\*), B. Perić i S. Jadrić

### UVOD

U dilucionim metodama za određivanja volumena plazme danas se upotrebljavaju radioaktivni izotopi (za markiranje određenih komponenata krvi) i obojene test-supstance (Vital red, Brilliant vital red, Congo red, Evans blue i dr.). Upotreba radioaktivnih izotopa, iako daje bolje rezultate, radi dosta skupe specifične opreme i malog broja opremljenih laboratorija za takva određivanja nije našla široku rutinsku primjenu. Znatno broj obojenih test-supstancija napušten je zbog brze eliminacije iz cirkulacije i drugih razloga koji su učinili ovo određivanje nepouzdanim.

Evansova plava boja, zbog svojih osobina (nije toksična, brzo se miješa sa krvlju, vaskularni sistem sporo napušta, lako se fotometrijski određuje, ne smetaju tragovi hemoglobina u plazmi i dr.) ima prednost nad drugim test-supstancijama. Iako je ova boja prvi put primjenjena 1935. godine<sup>1)</sup>, još uvijek nisu nađeni optimalni uslovi, kojim bi se greške kod mjerenja T-1824 svele na najmanju mjeru. Osnovne poteškoće proizlaze iz činjenice da se apsorpcioni spektar boje mijenja u zavisnosti od koncentracije i vrste elektrolita i proteina u plazmi, što je veoma čest izvor greške kod procjene volumena plazme. Godine 1937. Gregersen i Gipson<sup>2)</sup> su započeli opširnije studije uticaja različitih faktora na apsorpcioni spektar T-1824 u plazmi. Philips<sup>3)</sup> je našao smanjenje apsorpcije na 625 m $\mu$  sa povećanjem pH, pa je predložio da se T-1824 mjeri na talasnoj dužini 575 m $\mu$ . T. H. Allen i saradnici su konstatovali da se apsorpcioni spektri međusobno razlikuju u plazmi različitih životinja. Razlika može da iznosi oko 20%. Ovu pojavu autori objašnjavaju »vezivanjem« boje na albuminsku frakciju proteina u plazmi. T. H. Allen<sup>4,5)</sup> je, u želji da izbjegne postojeći fenomen, razradio metodu za ekstrakciju T-1824 iz plazme pomoću papirne vate i acetona. Na-

---

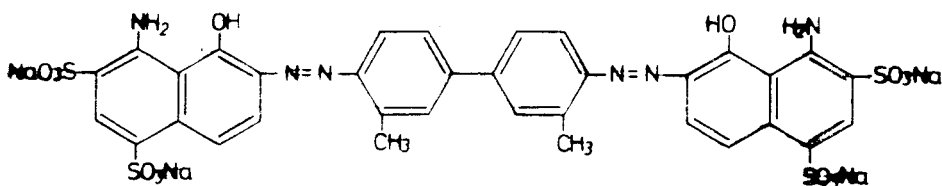
\*) Dr. Jan Kiersz, profesor Medicinskog fakulteta u Poznanu (Poljska).

žalost, predložena ekstrakciona tehnika je veoma spora i dosta složena, pa se teško može primijeniti na veći broj uzoraka.

Pošto određujemo, pored volumena plazme i krvi i volumene ekstracelularne i intracelularne, kao i ukupne tečnosti, uz upotrebu T-1824, uree, tiocianata, radioaktivnog fosfora i hroma, bilo je potrebno da se detaljnije ispita uticaj nekih supstancija na apsorpcioni spektar T-1824. Ova su ispitivanja bila utoliko nužnija, jer se vrši sinhrono davanje »koktela« pobrojanih test-supstanci, čija se dilucija pojedinačno određuje. Rezultati naših mjerenja su pokazali da se mjerenje boje T-1824 teško izvodi sa zadovoljavajućom tačnošću u sistemu T-1824 — plazma, pa smo odlučili da iznađemo mogućnost za ekstrakciju ove boje. Ovdje izloženi rezultati predstavljaju prvi dio eksperimenata neophodnih za izvođenje ekstrakcije boje T-1824.

### EKSPERIMENTALNI DIO

Evansova plava boja je spoj koji je nastao kondenzacijom 1 mol. o-tolidina (4:4'-Diamino-3:3'-dimethyl-diphenyl) sa 2 mol. 1,8-amino-naftol-2,4-disulfonske kiseline.



Struktura formula boje T-1824

Prisustvo relativno aktivnih grupa  $-NH_2$  u molekuli T-1824 daje mogućnost da dođe do vezivanja ovog spoja na kisele komponente bjelančevina u plazmi. Mogućnosti za promjene u apsorpcionom spektru postoje i zbog uticaja elektrolita na vezujuće elektrone grupa  $-N=N-$ ,  $-NH_2$  i  $-OH$ . Radi svega ovog izveli smo tri grupe ogleda.

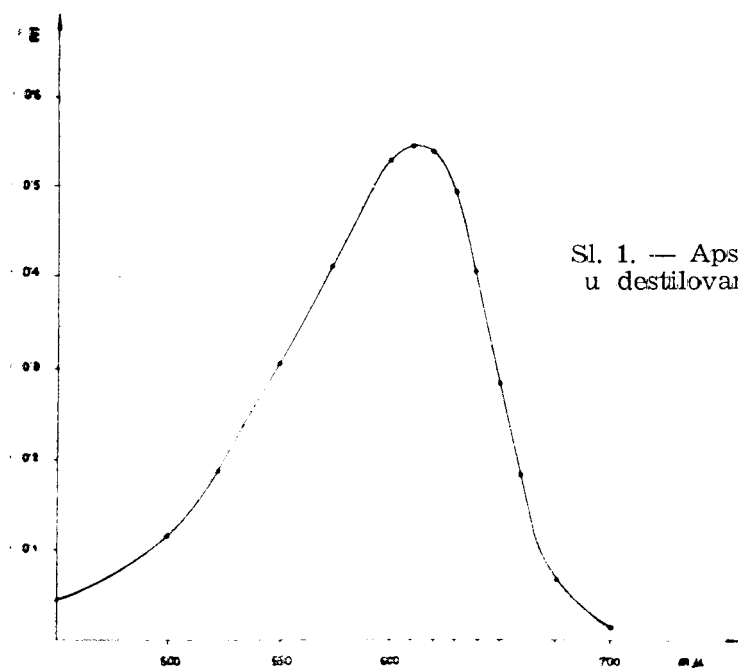
1. Snimili smo apsorpcioni spektar T-1824 u destilovanoj vodi i sa njime komparirali apsorpcione spektre boje uz prisustvo neelektrolita.

2. Upoređeni su spektri T-1824 dobiveni u prisustvu nekih elektrolita.

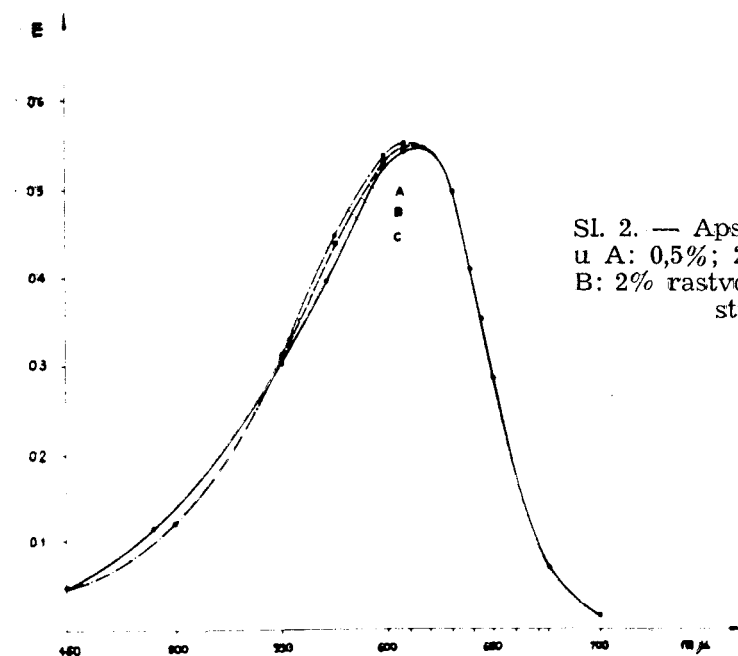
3. Dobiveni su spektri smješe T-1824 sa plazmom. Sva mjerenja su izvršena sa Beckman DU spektrofotometrom (Temperatura oko  $20^\circ C$ , debljina prosvjetljenog sloja 1 cm.).

### REZULTATI SA DISKUSIJOM

1. Uticaj neelektrolita na apsorpcioni spektar T-1824: Na slici br. 1. prikazan je apsorpcioni spektar boje, koncentracije 8  $\gamma/ml$ . Izraziti ekstincioni maksimum leži kod 610  $m\mu$ . Slika br. 2. pokazuje apsorpcioni spektar boje u rastvoru uree i glukoze (0,5%; 2%; 5%). Označene koncentracije slijede kao A, B, C. Uočljivo je da neelektroliti ne utiču na karakteristike apsorpcionog spektra T-1824. Ukoliko i postoje neke promjene, one su neznatne i javljaju se u području oko 580  $m\mu$ , koje nije od interesa za kvantitativna mjerenja.



Sl. 1. — Apsorpcioni spektar T-1824 u destilovanoj vodi koncentracija 8  $\gamma$ /ml.

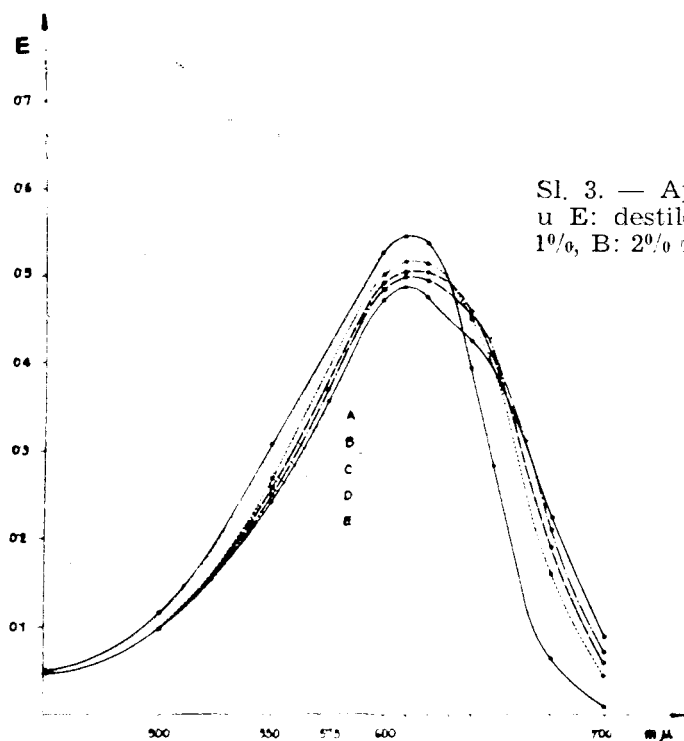


Sl. 2. — Apsorpcioni spektri T-1824 u A: 0,5%; 2% i 5% rastvoru uree, B: 2% rastvoru glukoze i C: 5% rastvoru glukoze.

2. Promjene izazvane elektrolitima: a) Evansova boja je rastvorena u 0,5%; 1%; 2%; i 5% vodenom rastvoru natrijeva klorida. Jedan sat nakon rastvaranja snimljeni su apsorpcioni spektri i upoređeni sa istom koncentracijom T-1824 u destilovanoj vodi (sl. 3.). Jasno se vidi da natrijev klorid utiče na oblik krive apsorpcionog spektra. Promjena se manifestuje u pomjeranju spektra na stranu

većih talasnih dužina uz znatno sniženje ekstincionog maksimuma. Naročito je intenzivna depresija maksimuma u koncentracijama od 0,5%, dok su od 0,5—2% promjene manje intenzivne. Natrijev klorid od 5% mijenja tipski izgled spektra u području od 620 do 680 m $\mu$ .

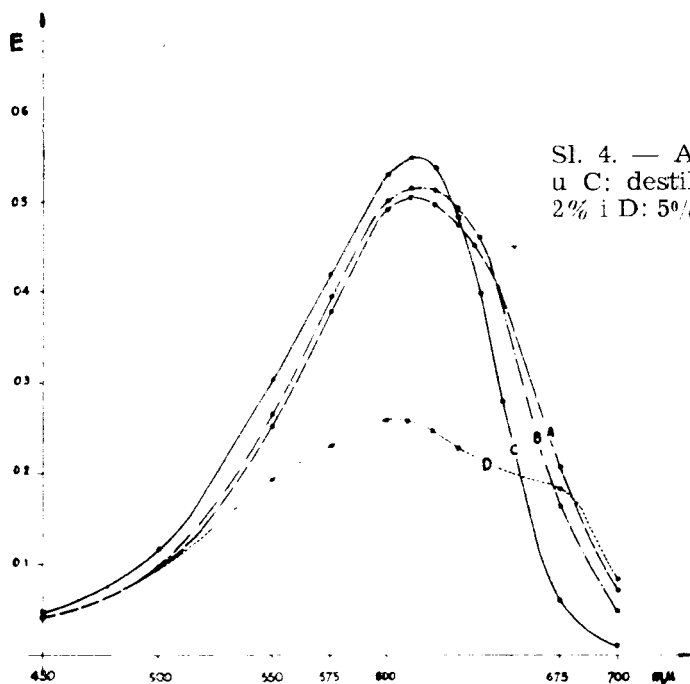
b) Evansova boja rastvorena u 0,5; 2 i 5% rastvoru kalijeva klorida, pa su jedan sat nakon rastvaranja snimljeni apsorpcioni spektri (sl. 4.). Promjene spektra T-1824, uz prisustvo kalijeva klorida su jače naglašene, ali su u suštini analogne promjenama izazvanim natrijevim kloridom sve do koncentracije od 2%. Međutim, u većim koncentracijama kalijeva klorida (5%) drastično opada ekstincioni maksimum i kod 600 m $\mu$  depresija iznosi cca 50% od ukupne vrijednosti ekstinkcije u destilovanoj vodi. Kod 650 m $\mu$  javlja se jedan novi plato. Snimanjem spektra T-1824 sa solima amonija utvrdili smo analognu činjenicu. U zaključku bi mogli reći, da soli jednovalentnih metala i amonija znatno deformišu tipski izgled apsorpcionog spektra T-1824. Moguće je da joni svojim električnim poljima utiču na energetski nivo  $\pi$ -elektronske veze u hromofornom dijelu molekule.



Sl. 3. — Apсорpcioni spektri T-1824 u E: destilovanoj vodi, D: 0,5% C: 1%, B: 2% i A: 5% rastvoru natrijuma klorida.

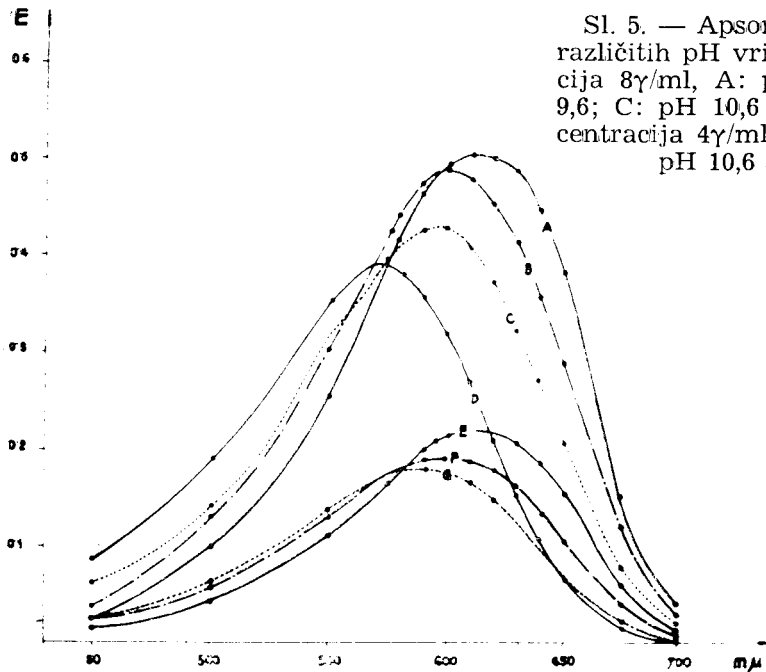
3. Uticaj pH na apсорpcioni spektar T-1824. — Pripremljeni su rastvori boje u koncentracijama 4 i 8  $\gamma$ /ml, a zatim je mijenjan pH od 6 do 12 i snimljeni apсорpcioni spektri (sl. 5.). Mjerenja su vršena kod pH 6,0; 7,4; 8,6; 9,6; 10,6; 11,6. Upotrebljen je bio fosfatni pufer. Molska koncentracija elektrolita u svim mjerenjima je konstantna, pa se rezultati promjena u apсорpcionom spektru T-1824

moraju pripisati uticaju  $H^+$  jona. Promjena pH od 6 do 8,6 nije uticala na promjenu apsorpcionog spektra. Tek od pH 8,6 pa na više, apsorpcioni maksimum se pomjera za 80 m $\mu$  ka manjim talasnim dužinama uz jednovremeno opadanje maksimuma ekstincije za oko 20%. Ove promjene su shvatljive, jer je pK za T-1824 oko 10.

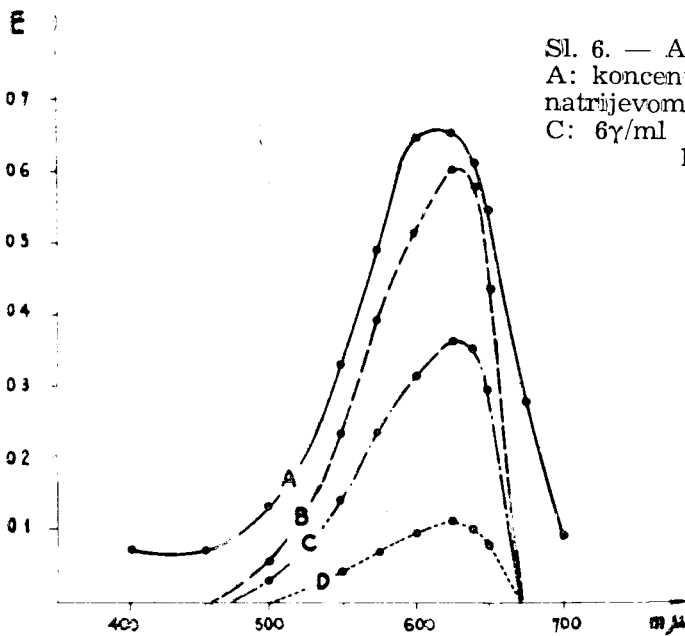


Sl. 4. — Apsorpcioni spektri T-1824 u C: destilovanoj vodi, B: 0,5%, A: 2% i D: 5% rastvoru kalijum klorida.

4. Uticaj bjelančevina plazme. — a) Čovječijoj plazmi (koja je sadržavala 5,9% bjelančevina) dodavana je boja do koncentracija 2, pa 6 i 8  $\gamma$ /ml plazme. Dobivenim rastvorima je dodavan natrijev i kalijev klorid, ali se nisu mogli postići nikakvi efekti na apsorpcioni spektar, vjerovatno radi vezivanja boje na albuminsku frakciju bjelančevina. Na slici 6. prikazani su tipski izgledi apsorpcionih kriva Evansove boje rastvorene u plazmi. Upoređenjem ovog spektra sa onim što ga daje boja u 1% natrijevom kloridu, uočava se da je došlo do promjene zbog prisustva bjelančevina. Promjena je drugačija od one dobivene djelovanjem soli i  $H^+$ -jona, jer se ne pomjera apsorpcioni maksimum ni na jednu stranu, nego postaje nešto niži i znatno uži. Maksimum je sada jasno istaknut kod 625 m $\mu$ . Upoređenjem apsorpcionih spektara T-1824 u ljudskoj i psećoj plazmi, uočava se singnifikantna razlika, naročito u području od 650 do 700 m $\mu$ . Komparirajući seriju apsorpcionih spektara u različitim ljudskim plazmama, dobili smo takođe razlike koje se javljaju kod raznih talasnih dužina (zavisno od slučaja), a i intenzitet promjene je različit i može da iznosi kod nekih mjerenja do 10%. Pouzdano smo utvrdili da lipemične plazme pokazuju karakteristična odstupanja, koja bi mogla biti uslovljena adsorpcijom boje T-1824 na fino raspršeni sistem masnih materija u plazmi.



Sl. 5. — Apsorpcioni spektri kod različitih pH vrijednosti. Koncentracija 8 $\gamma$ /ml, A: pH 6 do 8,6; B: pH 9,6; C: pH 10,6 i D: pH 11,6. Koncentracija 4 $\gamma$ /ml, E: pH 6 do 8,6; F: pH 10,6 i G: pH 11,6.



Sl. 6. — Apsorpcioni spektri T-1824, A: koncentracija 10 $\gamma$ /ml boje u 1% natrijevom kloridu, B: 10 $\gamma$ /ml boje, C: 6 $\gamma$ /ml boje i D: 2 $\gamma$ /ml boje u ljudskoj plazmi.

#### ZAKLJUČAK

1. Potvrđeno je da soli lakih metala, promjene pH vrijednosti i proteini upli-  
višu na tipski izgled apsorpcionog spektra T-1824.
2. Moguće je da postoje tri različite grupe efekata na deformacije apsorpcionog  
spektra T-1824 i to:
  - a) Promjene djelovanjem soli lakih metala.
  - b) Promjene izazvane različitim pH-vrijednostima.

- c) Promjene nastale vezivanjem boje na bjelančevine plazme.
3. Promjena pod c) je neovisna od koncentracije elektrolita u rastvoru, što bi se moglo objasniti nagomilavanjem boje T-1824 u polju hidrofилnih koloidnih čestica, gdje uticaj jona ne dolazi do punog izražaja.
4. Naši rezultati ukazuju da se direktnim mjerenjem boje T-1824 u plazmi, ne mogu dobiti u svim slučajevima pouzdani rezultati.

Zahvalni smo prof. dr M. Deželiću za korisne savjete o nekim osobenostima konstitucije Evans-ove plave boje.

Primljeno 12. marta 1963.

INSTITUT ZA BIOHEMIJU I FIZIOLOGIJU  
MEDICINSKI FAKULTET  
SARAJEVO

#### LITERATURA

1. M. I. Gregersen, I. G. Gibson, Am. J. Physiol., **113** (1935) 54.
2. M. I. Gregersen, I. G. Gibson, Am. J. Physiol., **120** (1937) 494.
3. R. A. Phillips, J. Exper. Med., **77** (1943) 421.
4. T. H. Allen, P. D. Orahovats, Am. J. Physiol., **154** (1948) 27.
5. T. H. Allen, Am. J. Physiol., **175** (1953) 227.
6. F. P. Chinard, H. A. Eder, J. Exper. Med., **87** (1948) 473.
7. H. A. Davis, T. Isenberg, J. Lab. Clin. Med., **41** (1953) 789.

#### SUMMARY

**The Influence of Electrolytes and Proteins on the Absorption Spectrum of the Evans Blue (T-1824) and the Degree of Accuracy of Calculating Plasma Volume.**

Z. Pujić, M. Vranešić, J. Kiersz and S. Jadrić

The influences of nonelectrolytes, sodium and potassium salts and proteins on the absorption spectrum of T-1824 were investigated. Different effects on the absorption spectrum were founded, as follows:

- a) Nonelectrolytes do not alter the spectrum pattern;
- b) Sodium and potassium salts, variations of pH-value and proteins provoke separate and specific changes from the point of view of T-1824 absorption spectrum.

Because of these effects, it is not possible under all conditions to determine directly the plasma volume by direct measurement of dye T-1824 in the plasma.

INSTITUTE OF BIOCHEMISTRY AND PHYSIOLOGY  
MEDICAL FACULTY  
UNIVERSITY OF SARAJEVO

## NEKI SPOJEVI PIROL-2-ALDEHIDA SA KISELINSKIM HIDRAZIDIMA

B. Bobarević, M. Deželić i V. Jovanović-Kapetanović

Priredili smo spojeve pirol-2-aldehida sa hidrazidima alifatskih i aromatskih monokarbonskih kiselina i sa dihidrazidima alifatskih dikarbonskih kiselina.

U nastavku rada o azometinima pirol-2-aldehida<sup>1,2,3,4</sup>), pristupili smo kondenzaciji pomenutog aldehida sa raznim kiselinskim hidrazidima. Poznato je da su hidrazidi sintetizirani mnogo ranije no što se ustanovilo tuberkulostatsko djelovanje hidrazida izonikotinske kiseline, koji se danas smatra jednim od najvažnijih tuberkulostatika sa jakim djelovanjem na Mycobacterium tuberculosis. Mnogi autori su ispitivali biohemijsko i farmakološko djelovanje ove supstancije<sup>5</sup>) upoređujući je sa mnogim drugim hidrazidima<sup>6</sup>). Ispitivani su i hidrazidi salicilne kiseline i njenih derivata<sup>7</sup>), te hidrazid p-aminosalicilne kiseline<sup>8</sup>). Ispitivanjem tuberkulostatske aktivnosti raznih hidrazida<sup>9</sup>) ustanovilo se da aktivnost slijedi ovaj redosljed:

Heterociklički > aromatski > alifatski spojevi.

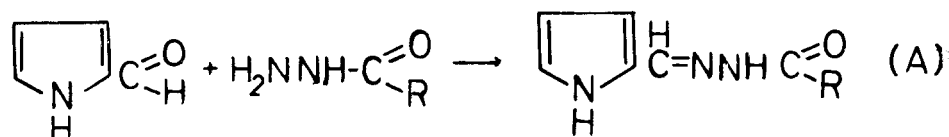
Ispitivani su i dihidrazidi dvobaznih kiselina na bacile tuberkuloze<sup>10</sup>). Priređeni su takođe derivati hidrazida izonikotinske kiseline: izonikotinoil-hidrazoni<sup>11,12</sup>) i drugi hidrazoni<sup>13,14</sup>). Svi izonikotinoil-hidrazoni bili su inhibitori Mycobacterium tuberculosis u koncentraciji 0,2—1,2  $\gamma$ /ml.

Kondenzirani su aldehidi i ketoni sa kiselinskim hidrazidima piridinske grupe<sup>15</sup>). Dalje su priređeni hidrazidi i hidrazoni akrilne kiseline<sup>16</sup>) i anisove kiseline<sup>17</sup>).

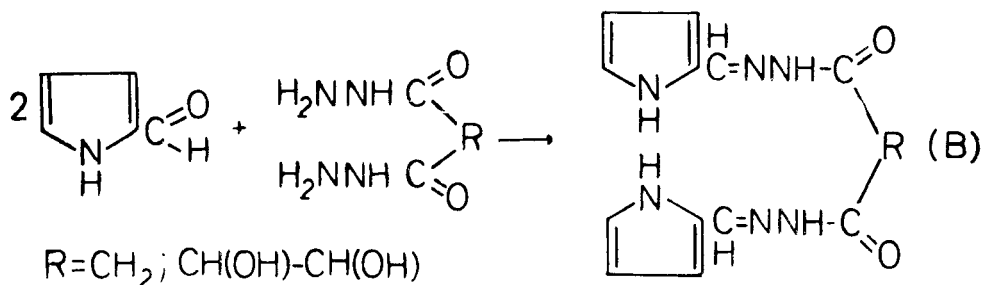
U literaturi smo našli opisan samo jedan spoj pirol-2-aldehida sa hidrazidom i to pirol-2-izonikotinoil-hidrazon<sup>18</sup>), pa nas to potaklo da priredimo još neke hidrazone sa tim aldehydom. Pokazalo se, da mnogi heterociklički hidrazidi, kao i njihovi kondenzacioni derivati sa aldehydima pokazuju tuberkulostatsku aktivnost.

Pirol-2-aldehyd reagirao je sa hidrazidima i dihidrazidima različitih kiselina, uz octenu kiselinu kao kondenzaciono sredstvo ili bez nje, u vodenom odnosu alkoholnom mediju prema shemi (A) i (B).





R=H; CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH; *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH; C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>



R=CH<sub>2</sub>; CH(OH)-CH(OH)

Hidrazide smo priredili djelovanjem hidrazinhidrata na estere kiselina služeći se literaturnim podacima<sup>12,19</sup>). Iz kiselinskih hidrazida priredili smo sa pirol-2-aldehidom hidrazone ili piral-kiselinske hidrazide, koji dobro kristaliziraju i stabilne su supstancije. Kod tih spojeva ne dolazi do hidrolitičkog cijepanja azometinske veze, kao kod običnih azometina, što smo ustanovili i sa polarografskim ispitivanjem<sup>3</sup>).

Pirol-2-aldehid kondenzira se sa hidrazidima monokarbon-skih kiselina u ekvimolekulskom odnosu, a sa hidrazidima dikarbon-skih kiselina u odnosu 2 mola pirol-2-aldehida sa 1 molom dihidra-zida. Priredili smo kondenzacione produkte pirolaldehida sa hidra-zidima slijedećih kiselina: mravlje, octene, oksalne, malonske, vin-ske, benzojeve, *p*-oksibenzojeve, salicilne i gentizinske kiseline.

Dobiveni spojevi su kristalizirane supstancije bezbojne, žute i svijetlo smeđe boje dobro se otapaju u etanolu, a ne otapaju se u vodi.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Pirol-2-aldehid priredili smo iz pirola, uvođenjem aldehidske grupe sa dimetilformamidom uz fosforoksiklorid, prema modificiranom postupku Vils-meiera<sup>22,23</sup>). Kiselinske hidrazide priredili smo iz estera kiselina i hidrazinhi-drata prema metodi Curtiusa<sup>19</sup>). Tališta su određivana sa Koflerovim mikro-skopom sa stolićem za zagrijavanje.

**Mravlja kiselina-piralhidrazid, Piral-2-formilhidrazon.** — Pirol-2-alde-hid (0,19 g = 2 mM) otopi se u 5 ml destilovane vode i toj otopini doda hidra-zida mravlje kiseline (0,12 g = 2 mM) i jedna kap glacijalne sirćetne kiseline. Reakciona smjesa zagrijava se na vodenoj kupelji 15 minuta. Hlađenjem i stajanjem u frižideru kristaliziraju svijetložuti kristali. Iz etanola kristalizi-rajaju bijeli kristali. Prinos 0,24 g (85,5%). T. t. 168—170° C. Kristali su sušeni u vakumu iznad CaCl<sub>2</sub> kod sobne temperature.

Anal.:  $C_6H_7ON_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (146,10) rač.: C 49,23%, H 5,52%  
nađ.: C 49,64% H 5,25%

**Octena kiselina-pirahidrazid, Piral-2-acetilhidrazon.** — Pírol-2-aldehid (0,19 g = 2 mM) otopi se u 10 ml etanola, u ovu otopinu doda se hidrazid octene kiseline (0,15 g = 2 mM) i grije na vodenoj kupelji 1/2 sata. Iz koncentrirane etanolne otopine hlađenjem kristalizira u obliku pločica. Prekristalizacijom iz vrućeg etanola dobiveni su bijeli kristali. Prinos 0,30 g (99,2%). T. t. 193°. Supstancija je sušena u vakuumu iznad  $CaCl_2$ .

Anal.:  $C_7H_9ON_3$  (151,17) rač.: C 55,61%, H 6,01%  
nađ.: C 55,38%, H 6,22%

**Benzojeva kiselina-pirahidrazid, Piral-2-benzoilhidrazon.** — Pírol-2-aldehid (0,19 g = 2 mM) i hidrazid benzojeve kiseline (0,27 g = 2 mM) otope se u 10 ml vode uz blago zagrijavanje na vodenoj kupelji. Dodatkom sirćetne kiseline izdvaja se žuti talog. Nakon stajanja talog se filtrira i prekristalizira iz etanola. Dobiveni su svijetloželeni kristali. Prinos 0,41 g (88,7%). T. t. 186° C. Sušeni su u vakuumu iznad  $CaCl_2$  kod sobne temperature.

Anal.:  $C_{12}H_{11}ON_3 \cdot H_2O$  (231,23) rač.: C 62,31%, H 5,67%  
nađ.: C 62,40%, H 5,90%

**Salicilna kiselina-pirahidrazid, Piral-2-salicilhidrazon.** — Hidrazid salicilne kiseline (0,152 g = 1 mM) otopi se u 10 ml destilirane vode uz blago zagrijavanje na vodenoj kupelji. Otopini se doda pírol-2-aldehid (0,095 g = 1 mM). Nakon 15 minuta počinju se izdvajati žuti kristali. Dobro se otapaju u etanolu, a ne otapaju se u vodi. Prekristalizacija je vršena iz etanola i vode (2 : 1). Dobiveno je 0,115 g (50,3%). T. t. 234° C. Kristali su sušeni u vakuumu iznad  $CaCl_2$  kod sobne temperature.

Anal.:  $C_{12}H_{11}O_3N_3$  (229,23) rač.: N 18,32%  
nađ.: N 18,00%

**p-Oksibenzojeva kiselina-pirahidrazid, Piral-2-p-oksibenzoilhidrazon.** — Hidrazid p-oksibenzojeve kiseline (0,152 g = 1 mM) otopi se blagim zagrijavanjem u 10 ml destilovane vode i toj otopini doda pírol-2-aldehida (0,095 g = 1 mM). Odmah se izdvajaju smeđi kristali. Prekristalizacija je vršena iz etanola, u kome se kristali dobro otapaju, uz dodatak vode. Iskorištenje 0,145 g (63,3%) T. t. 230° C. Sušeni u vakuum eksikatoru iznad  $CaCl_2$  kod sobne temperature.

Anal.:  $C_{12}H_{11}O_3N_3$  (229,23) rač.: N 18,32%  
nađ.: N 18,19%

**Gentizinska kiselina-pirahidrazid, Piral-2-gentizinhidrazon.** — Hidrazid gentizinske kiseline (0,168 g = 1 mM), otopi se u 10 ml destilovane vode i vodenoj otopini doda pírol-2-aldehida (0,095 g = 1 mM). Nakon 10 minuta kuhanja na vodenoj kupelji počinju da se izdvajaju kristali boje puti. Do potpunog izdvajanja kristala dolazi nakon stajanja u frižideru. Prinos 0,125 g (50,8%). Prekristalizirani iz etanola, uz dodatak vode, dobiveni su svijetliji kristali sa T. t. 257° C. Sušeni u vakuum eksikatoru iznad  $CaCl_2$ .

Anal.:  $C_{12}H_{11}O_3N_3 \cdot 2H_2O$  (281,23) rač.: N 14,94%  
nađ.: N 14,80%

**Oksalna kiselina-bis-pirahidrazid, Dipiral-2-oksalilhidrazon.** — Pírol-2-aldehid (0,19 g = 2 mM) otopi se u 10 ml vode i toj otopini doda dihidrida oksalne kiseline, (0,09 g = 1 mM). Uz blago zagrijavanje na vodenoj kupelji otopina poprima žutu boju i odmah se izdvaja intenzivno žuti praškasti talog.

Vrlo se slabo otapa u vrućem etanolu. Iskorištenje 0,25 g (81%). Iz etanola su dobiveni kristali koji se raspadaju i ugljene kod 312—315° C. Supstancija je sušena u vakuumu iznad CaCl<sub>2</sub> kod sobne temperature.

Anal.: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O (308,27) rač. C 46,74%, H 5,24%  
nad. C 46,58%, H 5,43%

**Malonska kiselina-bis-piralhidrazid, Dipiral-2-malonilhidrazon.** — Otopini pirol-2-aldehida (0,19 g = 2 mM) u 10 ml destilovane vode doda se hidrazida malonske kiseline (0,13 g = 1 mM) i zagrijava na vodenoj kupelji 1/2 sata. Uz dodatak jedne kapi glacijske sićetne kiseline otopina požuti i taloži se žuti amorfni prah. Otsisani talog se prokuha sa etanolom pri čemu pobijeli. T. t. 243° C. Supstancija je sušena u vakuum eksikatoru iznad CaCl<sub>2</sub>. Iskorištenje 0,23 g (80,4%). Otapa se u acetonu, a ne otapa u vodi i alkoholu.

Anal.: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (286,28) rač.: C 54,54%, H 4,93%  
nad.: C 54,90%, H 5,19%

**Vinska kiselina-bis-piralhidrazid, Dipiral-2-tartaril-hidrazon.** — Otopini hidrazida vinske kiseline (0,178 g = 1 mM) u 10 ml destilovane vode doda se pirol-2-aldehida (0,19 g = 2 mM) i blago zagrijeva 10 minuta na vodenoj kupelji. Izdvajaju se kristali u obliku dugih bijelih iglica. Supstancija je pre-kristalizirana iz smjese etanol-veoda (1:2). Dobiveni kristali 0,245 g (73,8%) imaju talište pri 217° C, otapaju se u etanolu. Sušeni u vakuumu iznad CaCl<sub>2</sub>.

Anal.: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> (332,32) rač. N 25,29%  
nad.: N 25,18%

Mikroanalize su izvršile Dr. Anica Repaš i dipl. chem. Krunoslava Dur-sun-Grom na čemu im srdačno zahvaljujemo.

HEMIJSKI INSTITUT MEDICINSKOG FAKULTETA U  
SARAJEVU

#### LITERATURA

1. M. Deželić, G. Dolibić, Glasnik Društva hem. i tehnol. NRBiH, **6** (1957) 11.
2. M. Deželić, B. Bobarević, Glasnik Društva hem. i tehnol. NRBiH, **7**, (1958) 5.
3. M. Deželić, A. Lacković, M. Trkovnik, Croat. Chem. Acta, **32** (1960) 31.
4. M. Deželić, B. Bobarević, Glasnik društva hem. i tehnol. NRBiH, **10** (1961) 5.
5. G. Majella Bijos, Rev. quim. farm. **17** (1952) 327—36.
6. V. Nitti, Atti Soc. Lombarda Sci. med. e biol. **7** (1952) 72—3, cf. C. A. 8906. h (1953).
7. S. Kakimoto, I. Sekikawa, K. Yamamoto, J. Pharm. Soc. Japan **72** (1952) 1646—48. cf. C. A. 2936 i (1953).
8. L. Eidus, R. Lanyi, Z. Tuberk. **102** (1953) 193—6 cf. C. A. 8902 g (1953).
9. T. Kametani, Y. Yamamura, H. Uehida, J. Pharm. Soc. Japan **72** (1952) 1093—6. cf. C. A. 1226 b (1953).
10. Y. Takata, K. Yamamoto, Y. Takata, J. Pharm. Soc. Japan **73** (1953) 774—5. cf. C. A. 10619 a (1953).

11. G. Cavallini, E. Massarani, F. Mazzuchi, F. Ravenna, Pharm. Sci. e tec. (Pavia) **7** (1952) 397—404. cf. C. A. 8015 d (1953).
12. M. Deželić, L. Likar, Croatica Chem. Acta **30** (1958) 237—42.
13. D. Barković, Acta Pharmaceutica Jugoslavica, **5** (1955) 4.
14. H. Y. Yale, K. Losse, J. Martins, M. Holsing, F. M. Perry, J. Bernstein, Am. Chem. Soc. **75** (1953) 1933—42.
15. S. Kakimoto, K. Yamamoto, Pharm. Bull. (Japan) **4** (1956) 4—6 cf. C. A. 3594 b (1957).
16. J. W. Kern, Th. Hucke, R. Holländer, R. Schneider, Makromol. Chem. **22** (1957) 31—38. cf. C. A. 6555 (1957).
17. F. Khisamutdinova, M. J. Garyaev, Trudy Ins. Klin. Eksp. Khirurgii, Akad. Nauk Kazahk. SSR **4** (1958) 122—9. cf. C. A. 380 d (1960).
18. H. C. Byerman, J. S. Bontekol, W. J. van der Burg, W. L. C. Veer, Rev. trav. Chim. Nederl. **73** (1954) 109.
19. Th. Curtius i saradnici, B. **26** (1893) 275; **51** (1895) 180, 183; **64** (1901) 461, 419;
20. A. J. Vogel, Practicall Organic Chemistry, London 1956 395.
21. H. Henecka, P. Kurtz, Carbonsäurehydrazide, Houben-Weyl: Methoden der org. Chem. Bd. 8. s 676.. Stuttgart 1952.
22. A. Vilsmeier, A. Haack, B. **60** (1927) 121.
23. M. Deželić, K. Grom-Dursun, Glasnik Društva hem. i tehn. NR BiH, **9** (1960) 49.

#### ZUSAMMENFASSUNG

#### Einige Verbindungen des Pyrrol-2-aldehyds mit Säurehydraziden

B. Bobarević, M. Deželić und V. Jovanović-Kapetanović

Pyrrol-2-aldehyd wurde mit verschiedenen Säurehydraziden kondensiert. Es wurden folgende Hydrazone und Dihydrazone dargestellt: Pyrrol-2-formylhydrazon,  $C_4H_5ON_2 \cdot 1/2 H_2O$ , aus Äthanol hellgelbe Kristalle, F. 168—170°. — Pyrrol-2-azetylhydrazon,  $C_7H_9ON_2$ , aus Äthanol weisse Plättchen, F. 193°. — Pyrrol-2-benzoylhydrazon,  $C_{12}H_{11}ON_2 \cdot H_2O$ , aus Äthanol-Wasser gelbe Kristalle, F. 186°. — Pyrrol-2-salicylhydrazon,  $C_{12}H_{11}O_2N_2$ , aus Äthanol-Wasser gelbe Kristalle, F. 234°. — Pyrrol-2-p-oxybenzoylhydrazon,  $C_{12}H_{11}O_2N_2$ , aus Äthanol braungelbe Kristalle F. 230°. — Pyrrol-2-gentisinhydrazon,  $C_{12}H_{11}O_3N_2 \cdot 2H_2O$ , aus Äthanol-Wasser hellrosa Kristalle, F. 257°. — Dipyrrol-2-oxalylhydrazon,  $C_{12}H_{13}O_3N_4 \cdot 2H_2O$ , aus Äthanol-Wasser gelbes Pulver, F. 312-315° (unter Zersetzung). — Dipyrrol-2-malonylhydrazon,  $C_{13}H_{14}O_3N_4$ , aus Wasser durch Zugabe von Eisessig gelbe Kristalle die sich in Äthanol gekocht verfärbten und weiss wurden, F. 243°. — Dipyrrol-2-tartarylhydrazon,  $C_{14}H_{16}O_4N_4$ , aus Äthanol-Wasser weisse lange Nadeln, F. 217°. —

Die erhaltenen Hydrazone sind stabile, kristallisationsfreudige Substanzen. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Koflerschen heizbaren Mikroskop ermittelt.

CHEMISCHES INSTITUT  
MEDIZINISCHE FAKULTÄT  
SARAJEVO

# Problemi nastave i kadrova

## **PROFILI KADROVA U KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**

**Inž. STJEPAN IVIĆ**

**Viši predavač Tehnološkog fakulteta u Tuzli**

### **Uvodne napomene**

Komora za rudarstvo, industriju, građevinarstvo i saobraćaj NR Bosne i Hercegovine obrazovala je — među ostalim — i komisiju za izradu elaborata: Utvrđivanje osnovnih profila kadrova u kemijskoj industriji. Elaborat je izrađen, naišao je uglavnom na razumijevanje i odobravanje zainteresovanih predstavnika kemijske industrije i predložen je kao prilog rješavanju ovog problema u općejugoslovenskim razmjerima.

Suština stavova u elaboratu sastoji se u slijedećem:

- Ranije utvrđen broj zanimanja u kemijskoj industriji, određen uglavnom prema radnim mjestima — iako nepotpun — velik je. Organizirati posebno školovanje za svako zanimanje nije moguće.
- Postojeća, ranije utvrđena zanimanja, valjalo je svesti u nekoliko odgovarajućih grupa i za njih predložiti orijentacioni program školovanja. Programom školovanja treba osigurati i perspektivna moguća radna mjesta u novoj industriji.
- Stručno školovanje radnika, i za kemijsku industriju, opravdano je zasnovati jedino na osam-godišnjem osnovnom školovanju. Time je osiguran kvalitet školovanja i stečenog zvanja, osiguran temelj za stručnu nadogradnju i specijalizaciju na radnom mjestu. Omogućeno je, dakle, sticanje radom najviših zvanja temeljenih na sistematskom školovanju.
- Razlikovali smo bazičnu i veliko-kemijsku industriju od prerađivačke tzv. »lake« kemijske industrije. U veliko-kemijskoj industriji preovladava briga o uslovima za dobro odvijanje procesa, briga o fizičkom i mehaničkom stanju materijala u procesu i sredstvima za proizvodnju. U »lakoj« kemijskoj industriji kemijske promjene predstavljaju primaran problem. Odatle se razvila i potreba odvojenog promatranja stručnih kadrova: poznavalaca operacija i aparata kemijske industrije na jednu stranu i — poznavalaca brojnih tehnološko-kemijskih, finijih procesa na drugu. Uz ovo trebaju nam i laboranti za kontrolu i eksperimente.
- Naši školovani kadrovi stručna su lica. Omogućen je napredak do visokog zvanja (npr. visoko-kvalificirani radnik, stariji industrijski tehnolog-tehničar i sl.) samim radom i stručnim ispitima. Za njih ne postoji daljnje redovno školovanje. Međutim, mogu s vremenom — kao izvanredni studenti — ovladavati određenim programima redovnih



škola-fakulteta, polagati ispite i tako sticati i akademska zvanja. S druge strane na tehničkim i prirodno-matematičkim fakultetima — kemijskim odsjecima — gimnazijalci ne bi mogli biti izvanredni studenti.

- Dva su osnovna profila naših kadrova: školovan (kvalificiran) kemijski radnik jedne od osam različitih struka i industrijski tehnolog (tehničar) školovan u anorganskom, organskom ili analitičkom smjeru tehnološke škole. Prvi neposredno rukovode operacijom ili užitim procesom, drugi objedinjuju sve vanjske faktore potrebne za proces. U obadva slučaja radi se o već uvedenim procesima.
- Inicijativa unapređenja svakog postojećeg procesa potiče od ovih kadrova. Oni imaju potrebno osnovno znanje, imaju i odgovarajući tehnički izraz i znaju kazati šta hoće. Danas, nažalost, to često nije slučaj.
- Stečeno više zvanja u određenoj industriji (odnosi se i na inženjere) ne vrijedi ni u jednoj drugoj, pa makar i istovrsnoj, privrednoj organizaciji. Smatramo to opravdanim zbog razlike u specifičnostima sredine, postavljanja osnovnih objekata, stanja objekata i organizacije rada. Nismo kazali za koje vrijeme je moguće ponovno steći više zvanje, ali bi ga se moralo sticati ponovnim ispitom. Ovo smo postavili zbog odnosa spram rada, produbljanja određenog znanja i specijalnosti, sigurnosti radnika i privredne organizacije s obzirom na fluktuaciju.
- Osnovno stručno školovanje stvar je društva a interes privrednih organizacija. Društvo se brine za opći kvalitet, a privredne organizacije omogućuju postizavanje specijalnosti. Privredne organizacije, prema svojoj snazi, osiguravaju materijalnu bazu stručnog školovanja.

### **Struktura stručnog školskog centra za kemijsku industriju**

U našim republičkim prilikama lako možemo zamisliti jedan potpun školski centar za kemijsku industriju. Imamo i tehnološki fakultet lociran u kraju s već jakom i potencijalnom kemijskom industrijom. U tom centru imali bismo tri vrste škole. To bi trebalo da budu:

1. **I n d u s t r i j s k a   š k o l a** (u mjestu samo jedna) sa slijedećim odsjecima:
  - Odsjek toplinskih operacija,
  - Odsjek mehaničkih operacija,
  - Odsjek plino-tekućinskih operacija.

U prednjim odsjecima školuju se radnici za bazičnu i veliko-kemijsku industriju.

- Odsjek anorganske preparativne kemije,
- Odsjek organske preparative kemije,
- Odsjek elektrokemijskih procesa,
- Odsjek mikrobioloških procesa — i
- Odsjek laborantske struke.

U prva tri odsjeka težište je na operacijama kemijske industrije, a u slijedeća četiri na odgovarajućim tehnologijama; a laboranti se bave pogonskim analizama i eksperimentalnim radom.

Zamislili smo da bude u ovoj industrijskoj školi trogodišnje školovanje. Smatramo to zadovoljavajućim, jer ozbiljno računamo sa znanjem stečenim praktičnim radom, budući da iz industrijske škole proizlaze najneposredniji rukovodioci pojedinim operacijama. I sticanjem najvišeg zvanja oni su to, ali na jednom primjerno visokom nivou. Ovi školovani radnici sa završenim drugim stepenom fakulteta (naročito strojarskog), i uz predviđenu praksu, predstavljali bi najkvalitetnije specijaliste za operacije koje su bile njihov predmet usmjeravanja.

Posebno se podvlači važnost predmeta preko kojih se stiče opća i tehnička kultura učenika: materinski i strani jezik; matematika, fizika i opća kemija; tehničko crtanje i mašinski elementi. Oni treba da garantiraju zadovoljavajući opće-kulturni i tehnički izraz.

### **Program rada tehnološke škole**

Ova škola treba da dađe profil kadrova koji mora biti odraz dužnosti onih koji objedinjuju sve faktore potrebne jednom tehnološkom procesu. To su kao dosadašnji poslovođe—smjenovođe u fabrikama kemijske industrije na savremenom, zadovoljavajuće stručnom nivou.

Budući da je djelatnost ovih kadrova šire zasnovana, to se javlja veći broj predmeta. Predvidjeli smo da školovanje traje četiri godine. I ovo školovanje je zasnovano na osmogodišnjem osnovnom školovanju.

I ovdje imamo predmete opće i opće-tehničke kulture: srpskohrvatski jezik, strani jezik, matematiku, fiziku, opću kemiju, tehničko crtanje i mašinske elemente. U ovoj školi smo razdvojili Razvoj društva i privredni sistem FNRJ i Organizaciju proizvodnje, jer je potrebno i vremenski omogućeno.

Anorgansko- i organsko-tehnološki smjer imaju još i sljedeće predmete: anorgansku (organsku) kemiju, tehnološke operacije, anorgansku (organsku) tehnologiju, analitičku kemiju, osnove mehanike, elektrotehniku i termodinamiku.

Analitički smjer ima sljedeće posebne predmete: anorgansku kemiju, organsku kemiju, analitičku kemiju, elektrokemiju i instrumentalne metode u analitici.

### **Program rada I stepena Tehnološkog fakulteta**

Kako smo I stepen predvidjeli samo za školovane — kvalificirane radnike, i to kao izvanredne studente, to smo ostavili mogućnost, da bismo ovaj studij I stepena identificirali s pojmom više industrijske dvogodišnje škole. Ovime se svakako stiče zvanje više stručnosti, bez zapreke da to bude i zvanje pogonskog inženjera ili rukovodioca tehnološke operacije. Ovime, dalje, nije isključeno i sticanje visoko-kvalificiranog stručnjaka. S ovim stepenom, odnosno školom, stručni radnici — uz minimalan diferencijalni ispit, mogu nastaviti školovanje od V semestra II stepena fakulteta, što — razumljivo — nije slučaj s visoko-kvalificiranim radnicima.



Program je praktički isti, izuzev predmeta srpskohrvatskog jezika, kao i u industrijskoj školi s tim, da je nivo predmeta u punom smislu akademski. To garantira studij matematike i fizike, kao i kemije kroz sva 4 semestra. Predmet uže struke je glavni predmet i treba da apsorbira praktički polovinu cjelokupnog vremena.

Nov predmet mogao bi biti tek: organizacija proizvodnje, opet — po mogućnosti — na najvišem nivou.

Strani jezik se dalje nastavlja i predviđeno je potpuno ovladavanje njime: govor i korespondencija.

Ovo školovanje na I stepenu ili višoj industrijskoj školi treba da daje zaokruženo akademsko znanje. Ostavljeno je dovoljno široko područje, unutar kojeg svršeni studenti, zahvaljujući znanju matematike i fizike, mogu potpuno samostalno da stvaraju tražeći, novo i primjenjujući sve što je najsavremenije. Ukoliko su to tehnološke operacije, ovo su u tom pogledu vodeći kadrovi bazične i veliko-kemijske industrije. Ukoliko se opet radi o procesima preparativne kemije, elektro-kemije ili mikrobiologije, to su vodeći poznavaoци najsuptilnijih tehnoloških detalja. Dakle, rješenje procesa u detaljima ne može dati niko bolje od ovih kadrova.

### **Program rada tehnološkog fakulteta — II stepen**

Računa se, da će studenti tehnološkog fakulteta biti svršeni učenici gimnazija i naši tehnolozi iz industrije — odnosno tehnoloških škola nakon prakse.

Program fakulteta treba da bude na višem nivou već utvrđenog programa za tehnološke škole. To znači da i na fakultetu računamo sa osnovna tri smjera: anorganskim, organskim i analitičkim.

Tehnologija, odnosno analitika, s ekonomikom i organizacijom rada i preduzeća trebaju da dadnu pravi karakter svršenim kadrovima.

Predmeti opće-tehničke kulture trebaju imati također osobitu važnost. To su matematika i fizika. Znanje kemije je pretežno ono kojoj pripada smjer, jer se podrazumjeva da će programom biti osigurano ovladavanje osnovnim elementarnim znanjem kemije.

Smatramo dalje, da bi trebalo organizirati na fakultetu učenje još jednog stranog jezika — i ovladavanje njim — pod pretpostavkom da pri upisu studenti već dobro vladaju jednim stranim jezikom.

Ovdje se svakako objektivno ističe sam po sebi jedan vrlo ozbiljan problem. Naime, gimnazijalci i naši tehnolozi, u stručnom pogledu nemaju praktički ništa zajedničkog. Dok su prvi pravi početnici, drugi bi morali biti već oformljeni stručnjaci. Dok prvi zaista tek trebaju početi s osnovama struke, drugi tačno znaju šta pred njima stoji. Očito je, da to teško ide zajedno.

To je sasvim razumljivo, jer sigurno nije potrebno isto vrijeme sticanja rutine u tehničko-tehnološkom radu i mišljenju na određenom višem nivou za jedne i druge. S druge strane vanredni studij tehnologa samoj privredi uveliko olakšava obavljanje svojih poslova s tim, što nije u opasnosti da periodično s radnog mjesta gubi kvalitetan kadar. I druš-

tveno je vrlo skup način periodičnog školovanja ljudi. Nama radna mjesta i najkonkretniji život izgledaju najpovoljnijom tribinom školovanja odraslih. Školski centri su za njih tek oni, koji daju odgovarajući potreban sistem, po kojem treba raditi.

Gimnazijalci su također zbog svog sistema školovanja i konačnog usmjeravanja posebna i karakteristična vrijednost. U razdiobi rada i dužnosti različiti su vidovi potreba kod kompletnog organiziranja proizvodnje. Normalno treba očekivati potrebu i korist jednog šireg općeg obrazovanja. Četverogodišnje sistematsko i besprekidno, redovno stručno školovanje može osigurati i zadovoljavajuću tehničku kulturu i usmjeravanje, da se konačno dobije zaokružen stručnjak, sposoban za specijalizaciju na radnom mjestu, za saobraćaj s najneposrednijim proizvođačima kao i svim poslovnim partnerima.

### **Program rada na kemijskom odsjeku Prirodno-matematičkog fakulteta — II stupnja**

Drugi stupanj nastave na prirodno-matematičkom fakultetu upisuju kao redovni studenti, po pravilu, svršeni gimnazijalci i svršeni učenici odgovarajućih srednjih škola sa prijemnim ispitom.

Program na kemijskom odsjeku utvrđen je statutom fakulteta. Na Prirodno-matematičkom fakultetu u Sarajevu postoje na II stupnju dva smjera: nastavnički smjer (kemija s fizikom) u kojem je težište na izobrazbi budućih srednjoškolskih profesora i laboratorijsko-industrijski smjer (kemija i tehnologija). U oba ta smjera studenti treba da dobiju temeljita znanja iz glavnih disciplina kemije, fizike i matematike. Oni studenti, koji upisuju smjer kemije sa tehnologijom uče opću i anorgansku kemiju, organsku kemiju i biokemiju, analitičku i fizičku kemiju, te kemijsku tehnologiju, tehničko crtanje i mašinske elemente. Uz teoretska predavanja, koja se još produbljuju u 7. i 8. semestru sa specijalnim kursevima, osobita se važnost polaže na praktične vježbe iz svih spomenutih predmeta. Nakon položenih propisanih ispita studenti izrađuju diplomski rad koji ih uvodi u naučno istraživanje. Nakon odbrane diplomskog rada stiču diplomu II stupnja.

### **Prilagođavanje postojećeg stanja na predloženi sistem školovanja kadrova**

#### **Sticanje kvalifikacije priučenih radnika**

Priučeni radnici, koji se nalaze pred sticanjem kvalifikacije, trebaju biti razvrstani po ovako predloženim odsjecima, a na šta će nas uputiti njegovo radno mjesto. Programi odsjeka kad budu doneseni, trebaju biti osnov prema kojemu valja ispitivati radnike. Ispiti se mogu obavljati sukcesivno po grupama predmeta, vodeći računa o logičnoj postupnosti. Potrebno znanje može se sticati na prigodnim tečajevima.

(organizira ih fabrički centar ili mjesni centar za više interesenata — privrednih organizacija) ili sasvim samostalnim radom. I tečajevi se, kao i samostalan rad, odvijaju isključivo u slobodnom vremenu radnika. Ne misli se, da jedan tečaj odmah donese čitavo znanje. Ako bi trebalo praviti izuzetak od programa, moglo bi se razmišljati samo o stranom jeziku. S drugim svim valja zadovoljavajuće ovladati.

### **Visoka kvalifikacija**

Viša industrijska škola ili I stepen na fakultetu daju akademsko zvanje na osnovu stečenog znanja. Ova visoka kvalifikacija je za razliku od I stepena — po našem mišljenju — stvar najviše moguće obučenosti u radu, najveća specijalnost za izvršenje operacije. Radnik iz industrijske škole za to zvanje ima školsku spremu, ali nije stekao potrebnu obučenost. Radi toga je potreban rad (npr. od 5 godina) u jednoj određenoj industriji, čak i određenoj privrednoj organizaciji, da bi se stekla potrebna obučenost, a samo poseban ispit pred fabričkom komisijom i inspekcijom rada, daje radniku visoku kvalifikaciju. Način polaganja ispita može biti npr. u obrani jednog samostalnog tehničkog rješenja na radnom mjestu. Problem treba zadati tako, da se na njemu ponovi i ponovno provjeri znanje iz škole, pri čemu posebno treba voditi računa o pravom tehničkom izrazu (t. j. matematskom izrazu i lakoći izražavanja crtanjem). To bi svakako trebala da bude garancija, da dobre ideje radnika za unapređenje proizvodnje i operacije ne propadaju zbog toga što ne mogu biti dorečene tj. izražene.

Prema tome svaki ispit za visoku kvalifikaciju realno može biti korak na unapređenju rada i proizvodnje.

Ukoliko visoku kvalifikaciju stižu radnici, koji su već danas kvalificirani, a po svom znanju se nikako ne mogu uklopiti u ovakvo školovane kadrove, to je ovo sticanje visoke kvalifikacije vrlo zahvalna prilika da se ipak stekne potrebno znanje. Nije nimalo slučajno, da se je prilikom diskusije o ovim koncepcijama isticala i potreba školovanja visoko-kvalificiranih radnika. Očito je, da i najmanje upućeni osjećaju potrebu da se barem nekad ipak dadne sistematsko školovanje. Mi to također naglašavamo i predlažemo, da to bude upravo u vrijeme kad ljude treba općenito školovati t. j. u industrijskoj ili tehnološkoj školi, a obogaćenje znanja je najviše stvar rada i praktičnog života. Dodatni ispiti potvrđuju samo brigu o sistematskom prilaženju stvarima. Vrlo skupo je organizirati škole — redovne škole — na nekoliko različitih nivoa i u nekoliko vremenskih perioda, s gledišta jednog individua. Stručna literatura, program, sistem i pomoć na radnom mjestu, to je realno, to je moguće i to može potpuno zadovoljiti. Upravo zbog svega toga naš osnovni program izgleda tako ozbiljan i temeljit.

### **Položaj pomoćnog priučenog radnika**

Svakako nam je cilj, da takvih radnika što prije nestane. Tek tada ćemo imati širom otvorena vrata potpunoj mehanizaciji i automatizaciji.

Kako skladno će napredovati naše objektivne mogućnosti sa automatizacijom (razvitak proizvođača automatizirane opreme) i nestajanje pomoćne radne snage njenim ozbiljnim okvalificiranjem, to je sada teško predskazati. Danas je nažalost stanje takvo da imamo mnogo pomoćnih i vrlo malo dorašlih za automatizaciju. Svakako postojanje velikog broja pomoćne radne snage činjenica je, pred kojom ne treba zatvarati oči. Ta snaga treba za sada da bude rukovođena školovanim kadrovima.

## **Napredovanje u struci i zvanju i položaj ovih profila u industriji**

### **Pomoćni radnici**

Postojeći i budući pomoćni radnici steći će kvalifikaciju ovladavanjem ovdje predviđenih programa. Prethodno zaokružuju osmogodišnje školovanje ukoliko ga nemaju. Mi ne smatramo da je to lako i jednostavno. Vrijeme za ovladavanje ovim programom nikako ne može biti kratko. Sve to iziskuje sistematski i temeljit rad. Svaki drugi put bio bi polovično rješenje, koje ne bi danas predstavljalo radikalno zahvatanje problema i koje bi značilo status quo. Stalno će ipak trebati razlikovati pojam priučavanja na rad i školovanje radnika. Ne smatramo, da će nestati priučavanja, jer i školovanog radnika treba priučiti. Nekad pak možda i nije nužno priučenog radnika — školovati; to posebno treba da traži priroda posla. Međutim, sigurno je, da će se u perspektivi sa modernizacijom proizvodnje ovi odnosi između školovanih i priučenih ozbiljno pomaknuti u korist školovanih.

### **Visoke kvalifikacije**

Iskusnog, školovanog radnika, u čiju samostalnost u rukovanju operacijom ne treba sumnjati, valja razlikovati od radnika koji na datoj operaciji ima još da nauči. Za ovu razliku potrebno je vrijeme i trud. Nakon minulog vremena i pokazanog truda, stepen samostalnosti valja ozvaničiti. To se čini ispitom, koji je moguće i potrebno bliže definirati, a koji se polaže u vlastitom kolektivu u prisustvu predstavnika inspekcije rada. To smatramo sticanjem visoke kvalifikacije.

### **Rukovodilac operacije**

Ovo bi bio naziv svršenih studenata više industrijske škole ili I stepena fakulteta. U višu industrijsku školu idu radnici iz naše industrije koji svojim radom pokazuju naročiti smisao i volju za napredovanjem. Za upis je potreban prijemni ispit koji — po našem mišljenju — treba biti vrlo ozbiljan. Taj studij po pravilu, trebao bi da bude vanredan. Program i odgovarajući udžbenici s pregledom inostrane literature su obaveze školskih institucija prema ovim studentima. Predviđeni su također centri za vanredni studij i održavanje tečajeva sa pojedinim stručnim predmetima. Stečena stručna sprema je viša stručna sprema.

## Dalje školovanje rukovodilaca operacije

Izrazito sposobni studenti iz više industrijske škole mogu nastaviti učenje — nakon određenog broja godina prakse — na II stepenu fakulteta počevši s V semestrom. Ovdje je potrebno takode položiti prijemni ispit, koji u sebi uključuje razliku I stepena i prvog dijela II stepena. Vrijeme potrebno za pripremu je vrijeme obavezne prakse poslije I stepena.

Bitno što ovdje treba naglasiti, jeste to, da studenti odsjeka operacija idu na mašinski fakultet, a ostali na tehnološki fakultet s tim, da su već svi usmjereni: anorganičari i elektrokemičari u anorganski smjer tehnološkog fakulteta, organičari i mikrobiolozi na organski, a laboranti u analitički smjer. Ovako školovani tehnolozi ili strojari na fakultetu s neminovnom praksom sigurno predstavljaju visoki domet i optimum potrebnog znanja za kemijsku industriju. Ovaj nastavak studija može, i ne mora, imati karakter vanrednog studiranja.

## Industrijski tehnolozi

Iz tehnološke škole proizlaze nadzornici cjelovitih tehnoloških procesa. Priučeni na proces predstavljaju kadar sposoban da uistinu i samostalno rukovodi proizvodnjom. Prema organizaciji privrednih organizacija kemijske industrije mogu postojati različita rukovodna mjesta na različitim nivoima. Sve te potrebe, s obzirom na ustaljenu — ugodanu proizvodnju i procese, podmiruju se kadrovima iz tehnološke škole. Upravo zbog toga mišljenja smo, da treba razlikovati mladeg tehnologa, industrijskog tehnologa, i starijeg industrijskog tehnologa. Ne predviđa se nikakvo dopunsko školovanje. Ali se predviđa rad trajno u jednoj istoj privrednoj organizaciji, jer se polažu ispiti za industrijskog tehnologa (npr. poslije 5 godina prakse) i starijeg industrijskog tehnologa (npr. nakon daljnjih 3 godine prakse) u istoj privrednoj organizaciji. Položeni ispiti u određenoj privrednoj organizaciji ne mogu vrijediti u drugoj bez određene dodatne prakse. Sadržaj ispita treba da osvježi stručno znanje iz škole.

Uz uobičajene poslove organizacije rada, tehnolozi posebno vode računa o cjelovitim pogonskim knjigama t. j. dokumentima trajne vrijednosti i primjeni svih iskustava, kao i o rukovođenju svih eksperimenata, a u ime odjeljenja koje se isključivo bavi unapređenjem proizvodnje.

## Daljnje školovanje industrijskih tehnologa

Industrijski tehnolozi mogu studirati na tehnološkom fakultetu. Pretpostavlja se da se lako daje organizirati vanredni studij, jer kriterij u pogledu predavanja i vježbi nikako ne može biti isti za naše svršene tehnologe i učenike iz gimnazije. Učenici iz gimnazije ne mogu vanredno studirati, jer se ranije nisu mogli intimnije saživiti sa strukom (kroz vježbe i praksu) i njihov program na fakultetu je ipak bitno drugačiji.

## Postdiplomski studij

Ovaj studij, treba, konačno, da do maksimuma produbi jedno vrlo usko područje kemijske tehnologije. Na tehničkim fakultetima mi ne plediramo za matematsko-fizičko- ili kemijsko fundamentalno bavljenje nego upravo za primijenjenost ovih fundamentalnih naučnih disciplina. Smatramo da ovdje ima mjesta postdiplomskom studiju. Kad je riječ o tehnolozima, zar se oni uopće — i na najvišem mogućem nivou — mogu nečim baviti što odmah nije i konkretna primjena. Uzevši sada u obzir sve tehnološke operacije i sve kemijsko-tehnološke procese, vidi se kako je široko područje, koje se može i mora unapređivati. Zbog toga je — po našem mišljenju — iluzorno postdiplomsko studiranje bez prakse koja je nametnula problem za post-diplomski studij.

Na prirodno-matematičkim fakultetima organiziran je postdiplomski studij u specijalnim područjima kemijskih disciplina uz fundamentalna naučna istraživanja (magistarski rad). Zato su potrebni posebni kursevi iz užih specijalnosti na najvišem nivou.

U pogledu udžbenika dali smo dosta smionu ideju, da se angažiraju vodeći stručnjaci naše zemlje na ovom poslu. Svaki udžbenik treba da bude pisan tako, da to odmah bude i praktički priručnik.

Radikalno je nova i naša koncepcija školskih centara kao nastavničko-stručne cjeline; a nastavni kadar, da bi uistinu bio najkvalitetniji, treba da bude angažiran onaj sa dovoljno prakse. Tako bi i fundamentalni predmeti oživjeli u većoj mjeri i u samom toku školovanja.

Konačno, prilažemo i shemu školovanja kadrova za kemijsku industriju, u kojoj su sažete naše osnovne koncepcije (vidi str. 86).

# Novosti iz naše struke

## INERTNI PLINOVI GRADE POSTOJANE SPOJEVE

### Ksenon i radon spajaju se s fluorom

Z. Knežević

Stručnjake širom svijeta nedavno je uzбудilo kratko saopćenje 17 naučnika iz Argonne laboratorija u Illinois-u<sup>1</sup>). Oni su u časopisu »Science« svoj rad rezimirali ovako: ksenon i fluor lako se spajaju. Ksenonov tetrafluorid je bezbojna kristalna supstanca, postojana na sobnoj temperaturi. Demonstrirana je egzistencija bar još jednog fluorida i dva oksifluorida. Najteži »plemeniti plin«, radon, takođe reaguje s fluorom i gradi spoj manje isparljiv od ksenonovog tetrafluorida.



Postojanje u atmosferi skupine plinova inertnijih od dušika uočio je još Cavendish 1785. godine. Ali, sistematsko proučavanje, koje je dovelo do njihovog izdvajanja i upoznavanja sobina, započelo je izolacijom argona, koju su izveli Raighly i Ramsay 1894. godine. Za plinove: helij, neon, argon, kripton, ksenon i konačno radon, glavno zajedničko kemijsko svojstvo bilo je da kemijski ne reaguju.

Kad se došlo do zamisli o valencijama, zasnovanoj na rasporedu elektrona u putanjama u atomu, inertni plinovi sa svojim popunjenim ljuskama igrali su važnu ulogu. Ali, najnovija zapažanja unijeće bitne izmjene u dosadašnje koncepcije.

Za više inertnih plinova bilo je povremeno objavljivano da grade neke spojeve. Tako je, na primjer, pri nekim ranijim ogledima, trakasti spektar u električnom pražnjenju ukazivao na prisustvo eventualnih XeO i KrO.

Krajem dvadesetih godina objavljeno je da je otkriven spoj  $HgHe_{10}$ , a ubrzo zatim i  $Pt_3He$ .

Booth i Willson su 1935. godine utvrdili termo-analizom sistema argon — bor trifluorid, između  $-127^{\circ}$  i  $-133^{\circ}C$  i pod pritiskom od 40 atmosfera, postojanje spoja  $A(BF_3)_x$ , gdje je  $x = 1, 2, 3, 6, 8$  i  $12$ , ali Wiberg i Karbe 1948. godine nisu mogli da to potvrde.

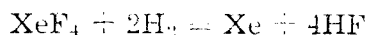
Pravljeni su hidrati i deuterati komprimiranjem inertnih plinova sa vodom i sa  $D_2O$ , pa su nastajale kombinacije kao npr.  $Xe \cdot 6H_2O$ .

Nikitin je 1940. godine uspio da dobije spoj ksenona sa fenolom,  $Xe(C_6H_5OH)_2$ , izomorfan sa  $H_2S(C_6H_5)_2$ .

Bilo je i drugih sličnih pokušaja, ali se odreda radilo o slabo postojanim spojevima ili spojevima čija egzistencija nije pouzdano potvrđena<sup>2</sup>).

U junu 1962. godine Bartlett je javio o kemijskoj reakciji između ksenona i platinahexafluoridnih para, što je ukazivalo na to da je  $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$  najvjerojatniji sastav žutog praha nastalog u toj reakciji.

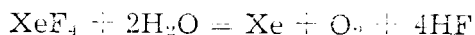
Na osnovu ovih zanimljivih podataka Classen, Selig i Malm odlučili su da ispituju mogućnost neposredne reakcije između ksenona i fluora. Poslije grijanja ove plinske mješavine (u kojoj je fluor bio u malom višku) tokom jednog sata na  $400^\circ\text{C}$  i zatim hlađenja do  $-78^\circ\text{C}$ , iznenađeni su utvrdili da nije preostalo neizreagovanog ksenona. Produktat je bila bezbojna kristalna supstanca, postojana na sobnoj temperaturi. Formula  $\text{XeF}_4$  izvedena iz odnosa ksenona i fluora koji su utrošeni, bila je potvrđena u reakciji nastale supstance sa vodikom



i analizom dobijenih produkata.

Maseno-spektrografska mjerenja sa supstancom koja je nastala spajanjem ksenona sa čistim fluorom pokazala su postojanje i nižih fluorida ( $\text{XeF}_3$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}$ ), dok su u reakciji vođenoj sa običnim fluorom (sa primjesom nekoliko desetina od procenta kisika) nađene jonske mase koje odgovaraju većem broju spojeva:  $\text{XeF}$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_3$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeO}$ ,  $\text{XeOF}$ ,  $\text{XeOF}_2$ ,  $\text{XeOF}_3$ ,  $\text{XeOF}_4$ . Dva posljednja oksifluorida slabo su isparljivi, slično  $\text{XeF}_2$ , odnosno  $\text{XeF}_4$ , pa su prilično postojani.

Ksenonov tetrafluorid u razblaženom rastvoru natrijevog hidrokida ili u vodi polako se rastvara i daje bistar blijedožut rastvor. Sav fluor iz polaznog spoja je u formi fluorida. Pri hidrolizi razvija se nešto ksenona i kisika, ali znatno manje nego što bi se očekivalo od potpune hidrolize prema jednačini



Ovaj rastvor se može pod infracrvenom lampom upariti do suva, bez gubitka ksenona. Međutim, ako je rastvor prethodno zakiseljen, ksenon se gubi pri uparavanju. Sve ovo pokazuje da je hidroliza ksenonovog tetrafluorida složena i da ksenonov spoj može postojati i u vodenom rastvoru.

Ksenonov tetrafluorid nerastvoran je u n-perfluoroheptanu, a rastvoran — uz reakciju — u benzolu. Lako se rastvara u anhidrovanom fluorovodiku, bez znakova reakcije.

Uzroci ksenonovog tetrafluorida nisu pokazali nikakve znakove reagovanja ili raspada čak ni poslije šest nedjelja držanja na sobnoj temperaturi, u sudovima od Pyrex-stakla.

Prilikom rukovanja sa ksenonovim spojevima dolazi do brojnih malih eksplozija. One se naročito odigravaju u ispiralicama sa tekućim dušikom, koje štite vakuum-pumpe i to kad se te ispiralice po završetku postupka zagriju na sobnoj temperaturi. To može biti zbog reakcije fluorirajućih supstanci sa tragovima organskih materija ili sa nestabilnim oksidima, slično kao kod rada sa klornim trifluoridom.

Rezultati sa ksenonom naveli su da se ispita i reaktivnost radona i pri tome se došlo do sličnih nalaza.



Uz ovo novo i značajno otkriće u kemiji zanimljivo je pomenuti da su i dvije grupe jugoslovenskih naučnika u institutima »Jožef Stefan« u Ljubljani i »Ruder Bošković« u Zagrebu bile u tolikoj mjeri u toku proučavanja plemenitih plinova, da su odmah po pojavi publikacije u »Science«-u potvrdili u svojim laboratorijama sintezu ksenonovog tetrafluorida, objavili niz eksperimentalnih detalja, kao i magnetskih i maseno-spektrografskih mjerenja<sup>3,4,5</sup>).

Za vrijeme slaganja ovog članka objavila je ista grupa autora<sup>6</sup>) da im je fluoriranjem ksenona uspjelo dobiti spoj  $\text{XeF}_8$ .



Inertni plinovi su zbog pretpostavljane nereaktivnosti zauzimali izolovan položaj u periodnom sistemu, različit od svih drugih elemenata. Otkriće da bar dva od tih elemenata lako izgrađuju postojeane spojeve, učiniće da se ova skupina mnogo prsnije poveže sa ostalim skupinama elemenata i da se iz osnova izmjene mnoge koncepcije u klasičnoj zgradi kemije.

Zahvaljujem prof. dr M. Deželiću i predavaču V. Miličeviću za neke savjete uz ovaj članak.

#### LITERATURA

1. C. L. Chernick, H. H. Claassen, P. R. Fields, H. H. Hyman, J. G. Malm, W. M. Manning, M. S. Matheson, L. A. Quarterman, F. Schreiner, H. H. Selig, I. Sheft, S. Siegel, E. N. Slath, L. Stein, M. H. Studier, J. L. Weeks, M. H. Zirin, *Science* **138** (1962) 136.
2. R. B. Heslop, P. L. Robinson, *Inorganic Chemistry*, Amsterdam 1960, p. 239.
3. J. Slivnik et al., *Croat. Chem. Acta* **34** (1962) 187.
4. S. Maričić, Z. Vekšli, *Croat. Chem. Acta* **34** (1962) 189.
5. J. Marsel, V. Vrščaj, *Croat. Chem. Acta* **34** (1962) 191.
6. J. Slivnik, B. Volovšek, J. Marsel, A. Šmalc B. Frlec i Z. Zemljič, *Croat. Chem. Acta* **35** (1963) 81.

Redakcija završena 15. marta 1963.

---

Izdaje: Savez hemičara i tehnologa NR Bosne i Hercegovine — Glavni i odgovorni urednik: prof. dr. Mladen Deželić — Štampa: Novinsko preduzeće »Oslobođenje«, Sarajevo — Za štampariju: Pero Grinfelder