

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

# GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE

12

SARAJEVO 1963.

**BULLETIN OF THE CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL  
SOCIETY OF BOSNIA AND HERZEGOVINA**

Sarajevo, Yugoslavia

Volume 12 (1963)

---

**REDAKCIONI ODBOR — EDITORIAL BOARD**

Glavni urednik — Editor

**Mladen Deželić**

Pomoćni urednik — Assistant Editor

**Zvonko Knežević**

Članovi odbora — Members of the Editorial Board

**Bora Jovanović, Franjo Krleža i Tibor Škerlak**

Adresa redakcije — Editorial Office

**REDAKCIJA GLASNIKA HEMIČARA I TEHNOLOGA BiH**

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta  
Sarajevo, Maršala Tita 114.

## SADRŽAJ — CONTENTS

### Radovi — Papers

	Strana
F. Krleža i V. Đurkin: Fotonefelometrijsko određivanje međusobnog taložnog djelovanja nascentnih solova ferumoksihidrata i silicijske kiseline (Photonephelometrische Bestimmung der Flockungseffekte zwischen Eisenhydroxydsol und Kieselsäuresol in statu nascendi)	5
M. Deželić, M. Trkovnik und M. Zovko: Über die Absorptionsspektren der Cumarine (O apsorpcionim spektrima kumarina)	17
M. Deželić i B. Nikolin: O nekim kompleksnim spojevima nikotina i njihovom insekticidnom djelovanju (Über einige Komplexverbindungen des Nikotins und deren Insektizidwirkung)	45
M. Deželić, J. Grujić—Vasić i S. Ramić: Sastav nikotinskih spojeva sa alifatskim kiselinama određivan stalagometrijskom metodom (The Composition of Some Compounds of Nikotine with Aliphatic Acids Determined by means of the Stalagmometric Method)	53
M. Savić: Kompleksi prostih amina s indikatorom brom-timol-plavim (Complexes des amines simples avec l'indicateur du bleu de bromo-thymol)	59
M. Savić: Određivanje jonskih stanja indikatora brom-timol-plavo i brom-fenol-plavo u jako kiselim sredinama metodom »pravca« (Determination des états ioniques des indicateurs du bleu de bromo-thymol et de bromo-phenol dans les milieux fortement acides par la methode de »ligne droite«)	67
Z. Pujić i Z. Knežević: Određivanje Po-210 u duvanu, Polonij u uzorcima iz životne sredine (Po-210 Amount in Tobacco, Determination of Polonium in the Environment)	75
Z. Knežević, Z. Pujić i S. Marić: Određivanje Sr-85, Ru-106, Cs-137 i Ce-144 iz kompleksnog gama spektra njihovih mješavina primjenom simultanih jednačina (Determination of Sr-85, Ru-106, Cs-137 and Ce-144 by Gamma Spectroscopy of their Mixtures using Simultaneous Equations)	81
T. Škerlak and A. Papo: Enantiotropy of a New Complex of Dimethyl Sulphoxide with Silver Perchlorate, Ag(DMSO)ClO <sub>4</sub> (Enantiotropija kompleksa srebrnog perhlorata sa dimetilsulfoksidom, (Ag(DMSO)ClO <sub>4</sub> ))	89

T. Škerlak, B. Ninkov i V. Šišlov: Termički raspad nekih jednostavnih kompleksnih soli sa dimetilsulfoksidom (Thermic Decomposition of Some Simple Complex Salts with Dimethylsulphoxide) . . . . .	93
B. Škundrić i T. Škerlak: Sinteza i osobine redukovanih silikomolibdenskih kiselina (Darstellung und Eigenschaften reduzierter Silikomolybdänsäuren) . . . . .	101
D. Murko i V. Milović: O mogućnosti primjene otpadnog luga iz tvornica sulfitne celuloze za proizvodnju štavni materija (Über die Anwendungsmöglichkeit der Sulfitablauge für die Gerbstoffmittelproduktion) . . . . .	103
B. Bobarević, M. Deželić i V. Milović: Kondenzacioni derivati pirolketona sa aldehidima (Kondensationsprodukte von Pyrrolketonen mit Aldehyden) . . . . .	111
M. Deželić, M. Trkovnik, R. Ivanović i J. Grujić—Vasić: O nekim derivatima 3-amino-4-hidroksikumarina (Über einige Derivate des 3-Amino-4-hydroxycumarins) . . . . .	117

**Prilog — Appendix**

Z. Knežević i Ž. Pujić: Specifičnosti radiokemijskih određivanja aktiviteta niskog nivoa . . . . .	121
--	-----

## FOTONEFELOMETRIJSKO ODREĐIVANJE MEĐUSOBNOG TALOŽNOG DJELOVANJA NASCENTNIH SOLOVA FERUMOKSIDHIDRATA I SILICIJSKE KISELINE

Prilog poznavanju taložnih pojava boksitnih komponenata II\*)

**F. Krleža i V. Durkin**

Laboratorij za analitičku hemiju, Hemijski institut, Univerzitet u Sarajevu

Fotonefelometrijskim putem ispitan je međusobni flokulacioni uticaj nascentnih solova ferumoksidhidrata i silicijske kiseline u različitim koncentracijama komponenata i uz dodatak solne kiseline. U svim slučajevima praćena je promjena pH-vrijednosti kao i naboj čestica. Ustanovljen je koncentracioni interval u kome nastaju najveće mutnoće i kad dolazi do stvaranja taloga. Konstatirano je kako se apsolutna vrijednost mutnoće mjenja sa promjenom koncentracije reaktanata. U taložnom maksimumu redovno je došlo do skoka pH-vrijednosti, koji je praćen promjenom naboja čestica.

### UVOD

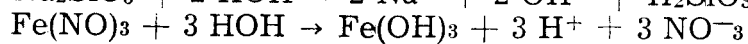
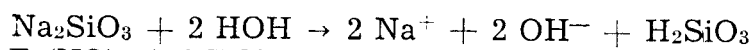
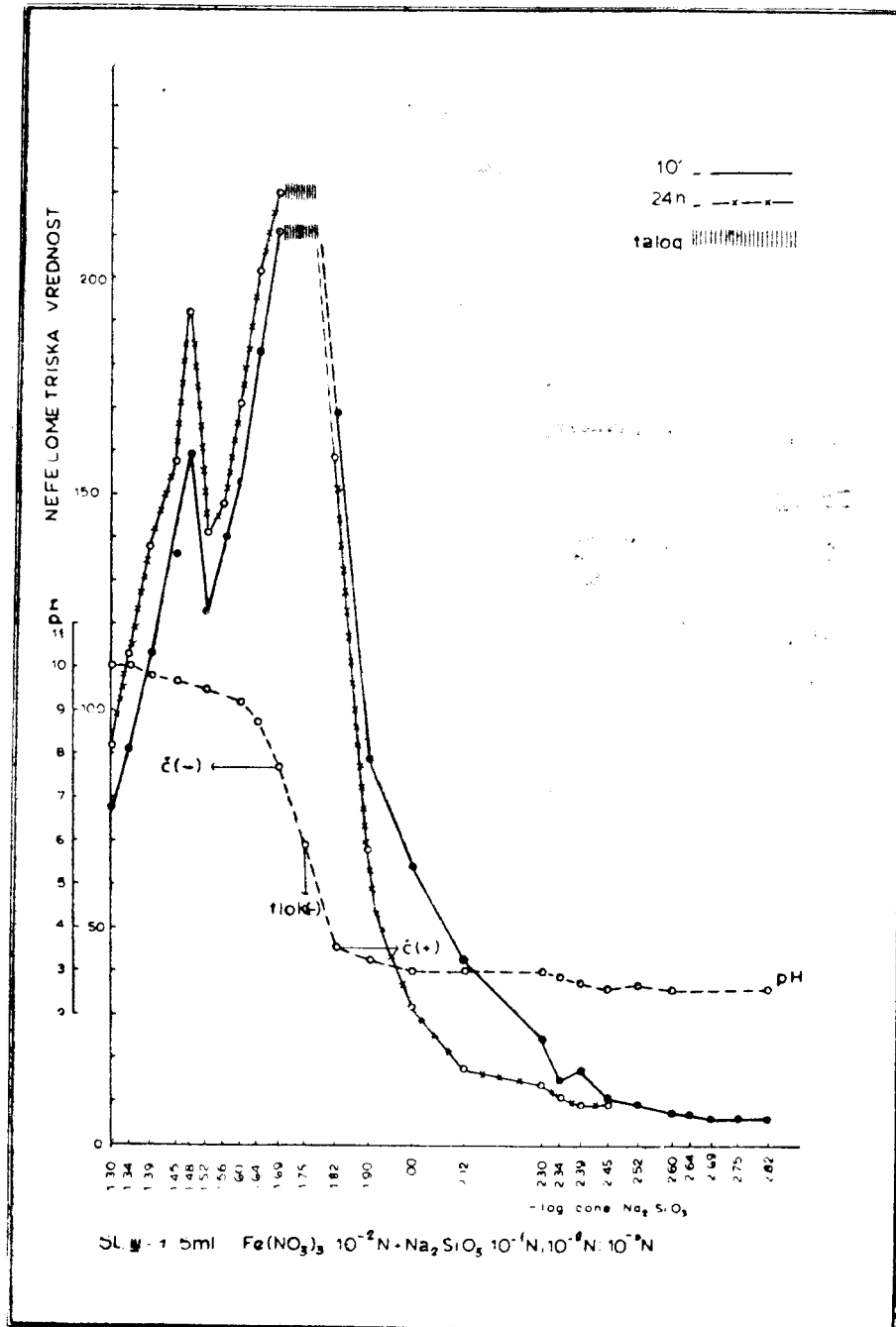
Nastavljajući ranije započete radove<sup>1</sup> o međusobnom flokulacionom djelovanju nascentnih i gotovih slova silicijske kiseline, aluminijumoksidhidrata i ferumoksidhidrata, kao najglavnijih komponenata boksita, prišli smo ispitivanju uzajamnog djelovanja sola ferumoksidhidrata i sola silicijske kiseline. Za mjerenje mutnoća poslužili smo se Kolemanovim fotonefelometrom i, primjenom nulmetode, pratili promjene koje nastaju međusobnim djelovanjem navedenih solova. Uz to smo pratili pH-vrijednosti sistema i naboj čestica.

---

\*) Referirano na XI međunarodnom kolokviju za spektroskopiju u Beogradu, oktobra 1963.

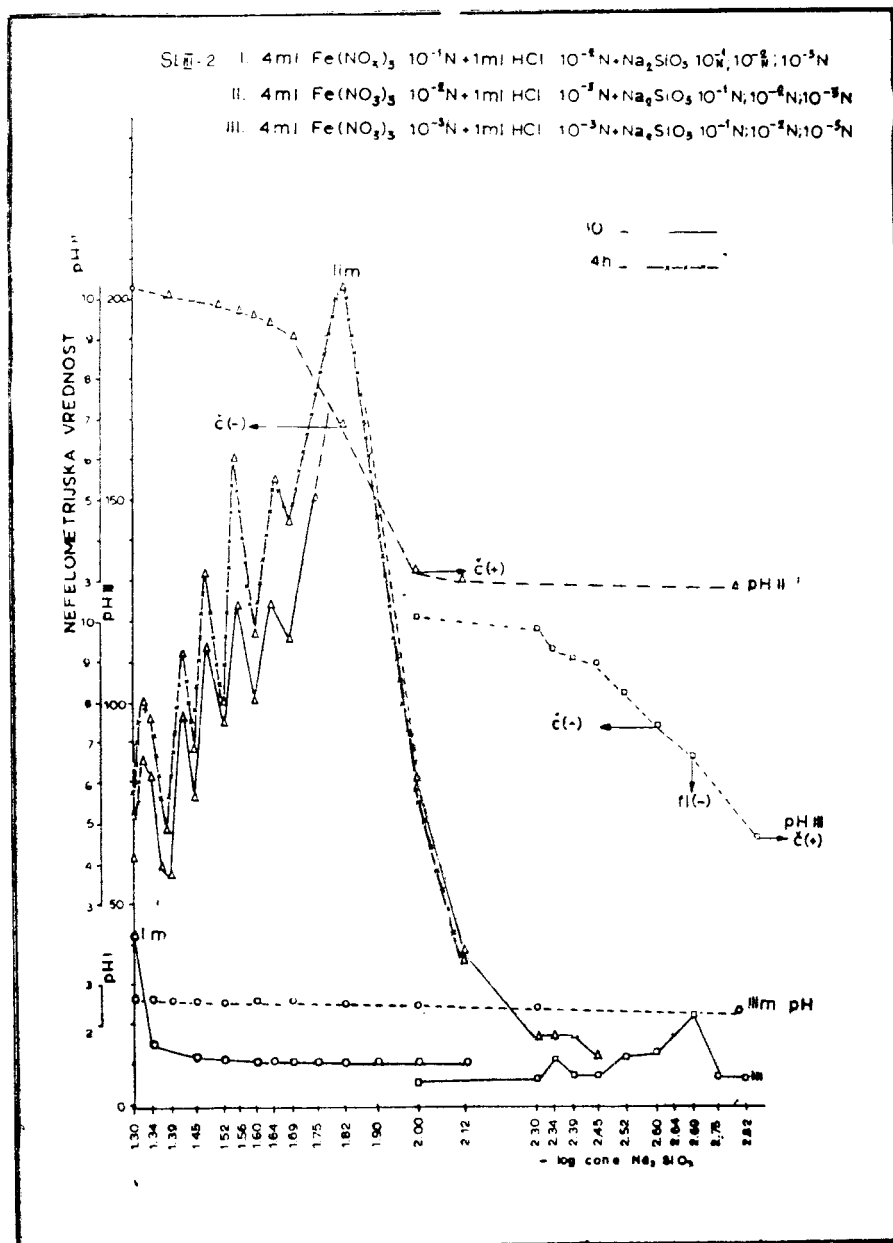
## EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI

U vodenoj otopini natrijev silikat i ferum(3)-nitrat hidroliziraju. Kod toga nastaju silicijska kiselina i ferum(3)-hidroksid, djelomično u koloidnom stanju. Reakcije se zbivaju na ovaj način:



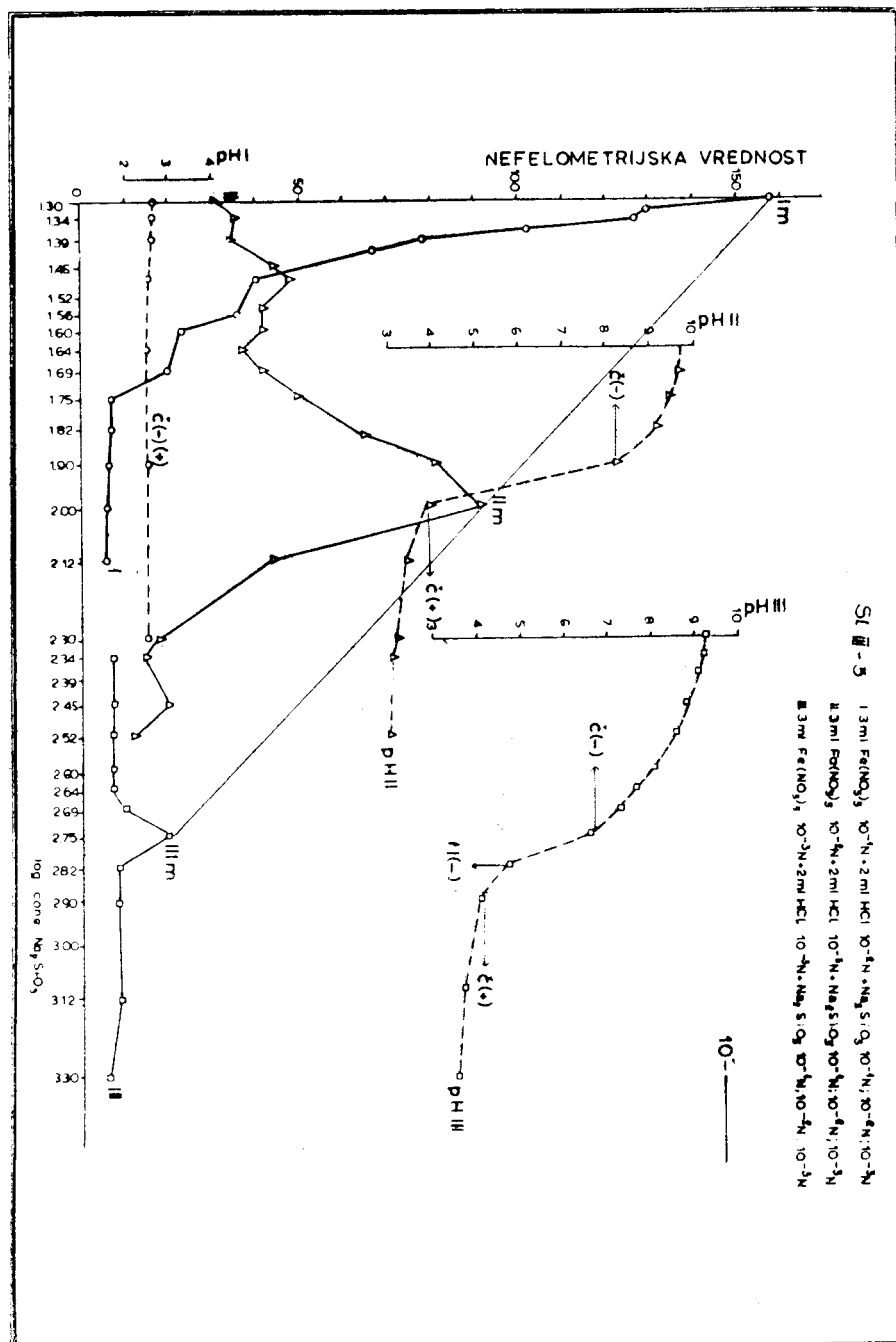
Medusobnim djelovanjem dva ovako nastala sola, koji nose suprotan naboj, pod određenim uslovima dolazi do flokulacije. Da bismo

mogli pratiti međusobno flokulaciono djelovanje ovih solova, kao i uticaj dodanog elektrolita na koagulacionu vrijednost, veličinu mutnoće i položaj maksimuma u ispitivanim sistemima, priredili smo takve sisteme u kojima koncentracija jedne od komponenata varira unutar koncentracije  $5 \cdot 10^{-2}N$  do  $5 \cdot 10^{-5}N$ , dok je koncentracija druge komponente stalna i mjenja se od serije do serije prema nižim



koncentracijama. Pojednim serijama sistema dodavali smo određene količine solne kiseline koncentracije  $10^{-1}N$ ,  $10^{-2}N$ ,  $10^{-3}N$  — a koja je količina u svakoj od ispitivanih serija držana konstantnom — pa smo vidjeli uticaj povećanja kiselosti na međusobno flokulaciono djelovanje ispitivanih nascentnih solova suprotnih naboja.

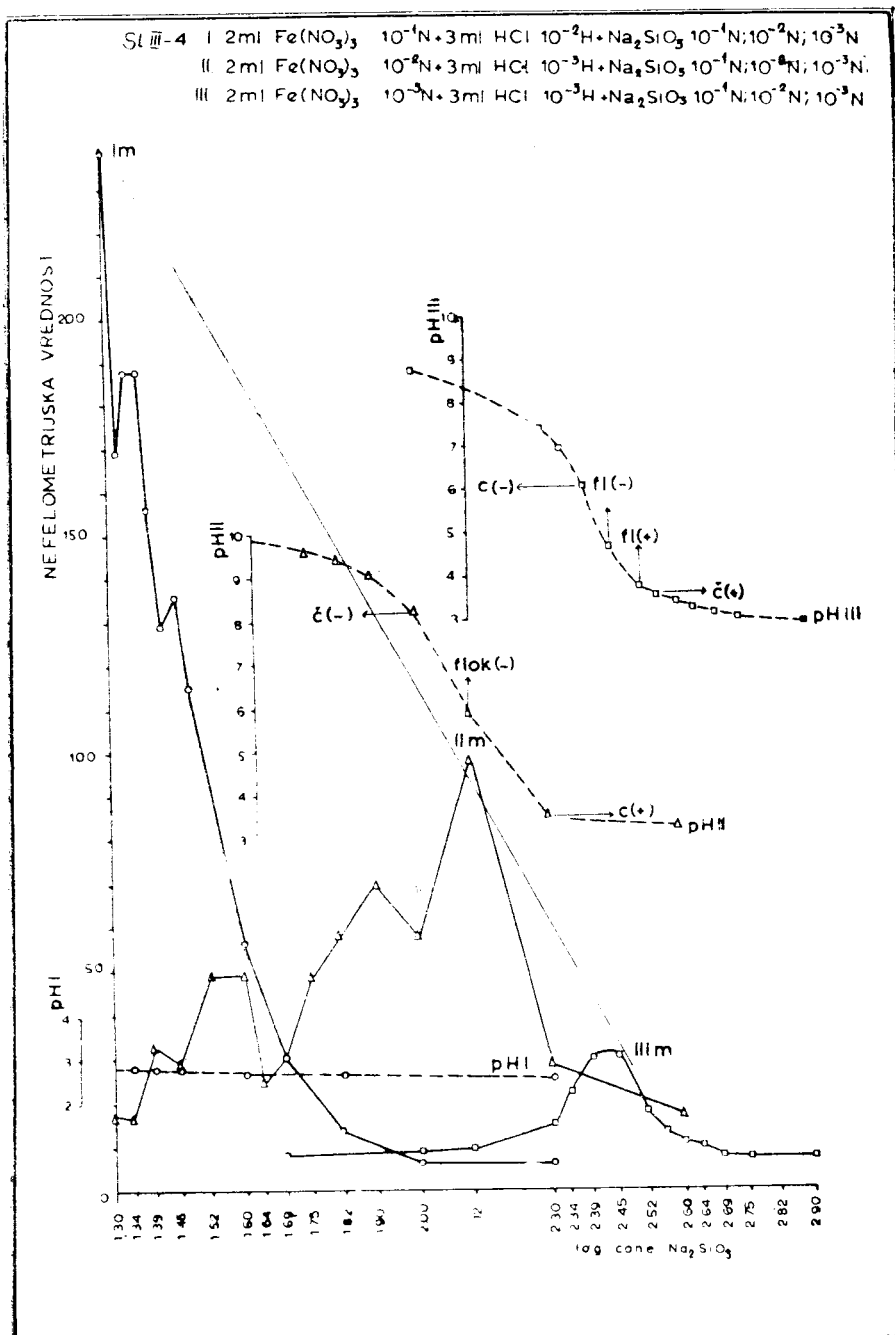
Sistem za mjerenje priređivali smo tako, da smo u određeni broj kiveta pipetirali po 5 ml ili 4 ml ili 3 ml ili 2 ml otopine  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  koncentracije  $10^{-1}\text{N}$ ,  $10^{-2}\text{N}$  ili  $10^{-3}\text{N}$ , a zatim u iste kivete dodavali 0 ml, 1 ml, 2 ml ili 3 ml solne kiseline određenog normaliteta, dok smo u isti broj epruveta pipetirali otopinu natrijeva silikata, čija se



koncentracija mjenjala od  $5 \cdot 10^{-1}\text{N}$  do  $5 \cdot 10^{-5}\text{N}$  u gradientu. Zatim smo dodali redistirane vode toliko ml, da nakon mješanja ukupni volumen sistema bude 10 ml, što odgovara optimalnoj količini otopine u imerzionoj kiveti nefelometra.



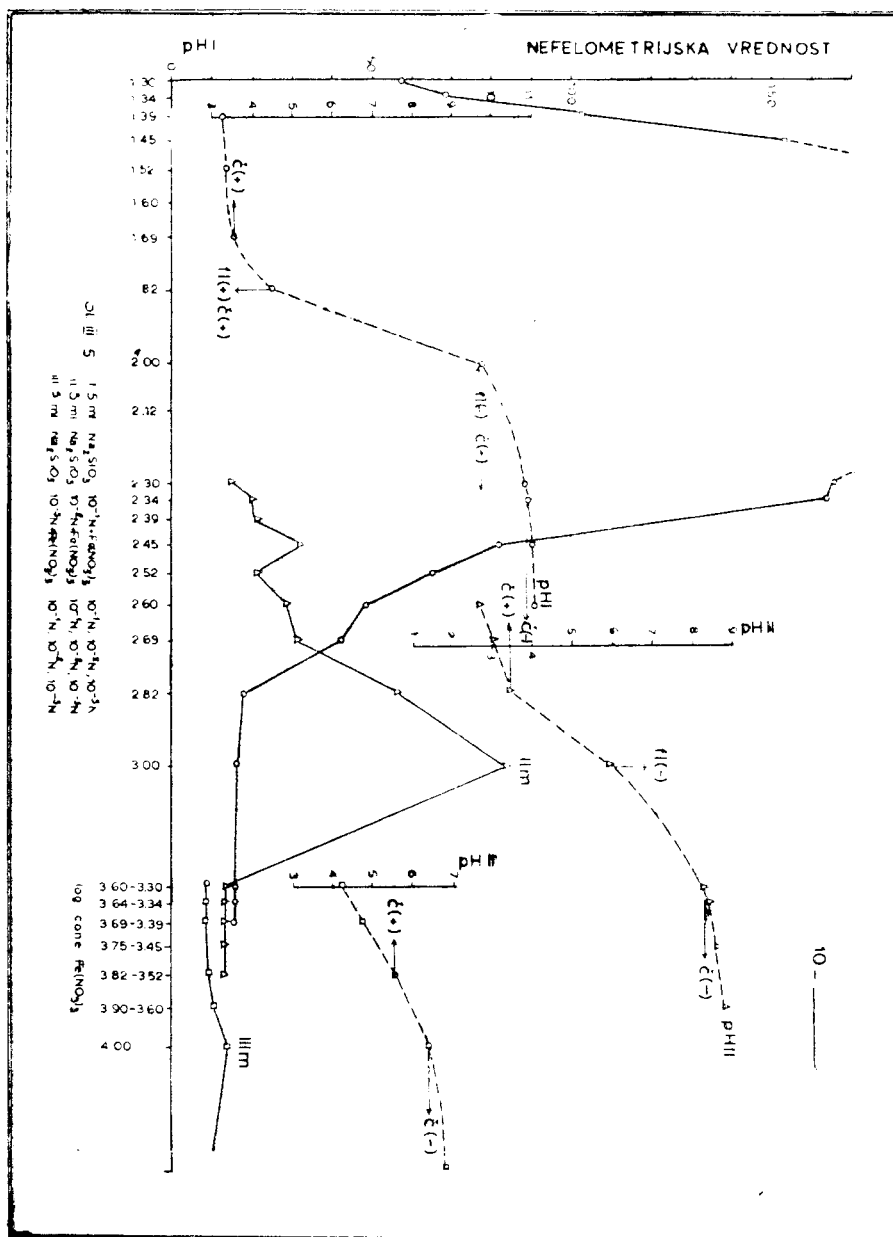
Druga varijanta pripreme sistema za mjerenje sastojala se u tome, da je količina otopine natrijeva silikata određene koncentracije bila konstantna, dok je varirao sadržaj otopine ferum(3)-nitrata. Daljni je postupak identičan. Rezultati mjerenja prikazani su na grafikovima (sl. 1—8). Na sl. 1 grafički je prikazana promjena mutnoće



u sistemu bez solne kiseline. Do taloženja dolazi odmah uz koncentraciju  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $5 \cdot 10^{-3}\text{N}$  i  $1,75 \cdot 10^{-2}\text{N}$   $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , dok se mutnoća sistema čitave serije u toku 24 sata mjenjala gotovo neznatno. Promjena naboja čestica u izoelektričnom maksimumu i skok pH-vrijed-

nosti od 4 pH jedinice omogućuju nam da izvedemo nekoliko zaključaka:

1. U području u kome se koncentracija  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kreće između  $5 \cdot 10^{-2}\text{N}$  i  $2 \cdot 10^{-2}\text{N}$  obje komponente ostaju koloidno otopljene. S obzirom na relativno visoku pH-vrijednost ( $\text{pH} > 8$ ), koja je uzrokovana suviškom  $\text{OH}^-$  iona koji su nastali hidrolizom natrijeva sili-

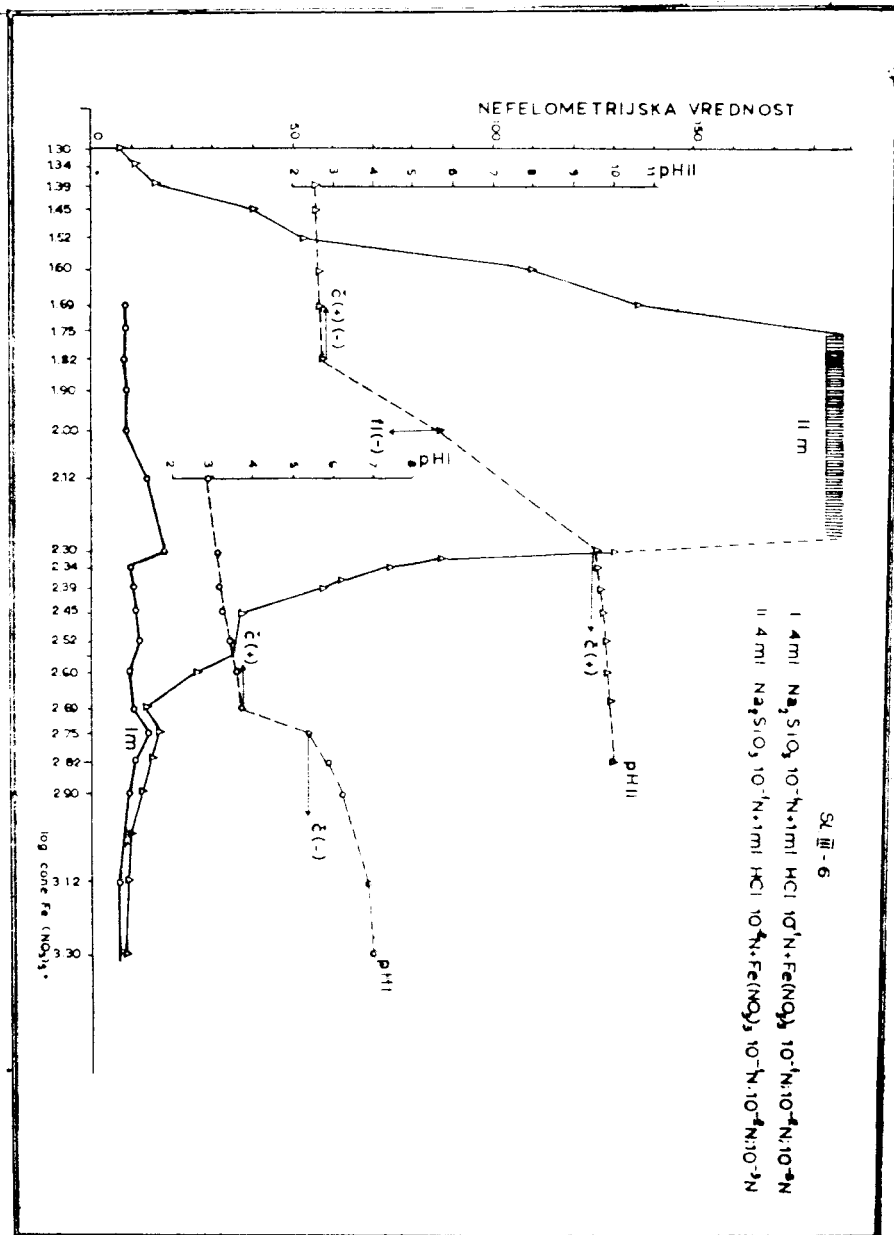


kata, koloidni ferumoksidhidrat stabiliziran je hidroksidnim ionima i naboj čestica je negativan.

2. Maksimum mutnoće karakteriziran je stvaranjem taloga, a flokule, promatrane pod ultramikroskopom, nose negativni naboj. U maksimumu pH iznosi 5,9 i odgovarao bi stvaranju ferum(3)-hidrok-sida, pa kako je i sam talog smeđe boje, može se pretpostaviti da su

se negativno nabijene čestice silicijeve kiseline adsorbirale na površini koloidnog ferumoksidhidrata, uslijed čega je došlo do neutralizacije njegovog naboja i do stvaranja taloga.

3. Područje desno od maksimuma ima  $\text{pH} < 3,5$ . Naboj čestica je pozitivan i vjerojatno imamo samo čestice ferum(3)-hidroksida koje



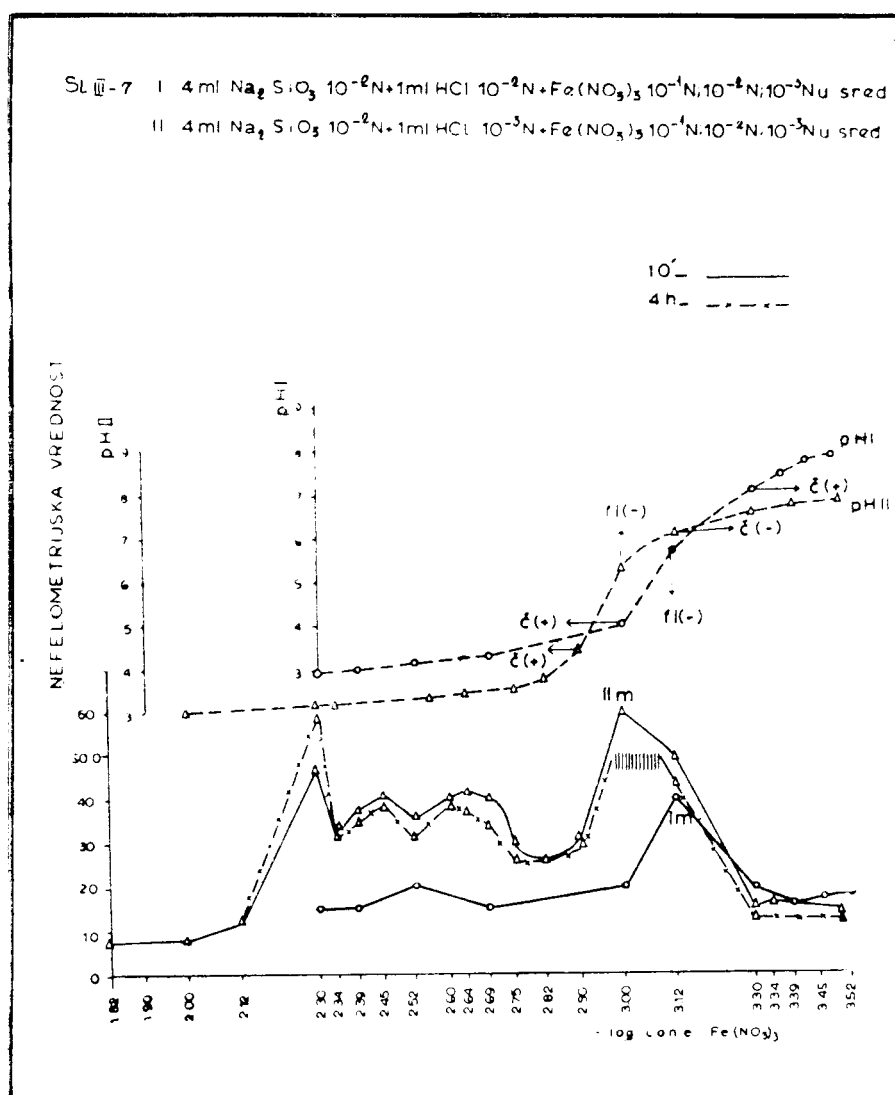
su stabilizirane trovalentnim ferum-ionom. Koncentracija  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ovdje je mala u odnosu na koncentraciju ferum(3)-nitrata.

Grafikoni 2, 3 i 4 prikazuju kako opada koagulaciona vrijednost natrijeva silikata sa smanjenjem koncentracije ferum(3)-nitrata i uz solnu kiselinu deset puta manjeg normaliteta u odnosu na koncentraciju ferum(3)-nitrata izuzev kod koncentracije  $10^{-4} \text{N}$ , gdje su istog normaliteta, a koja je dodavana u količinama navedenim na

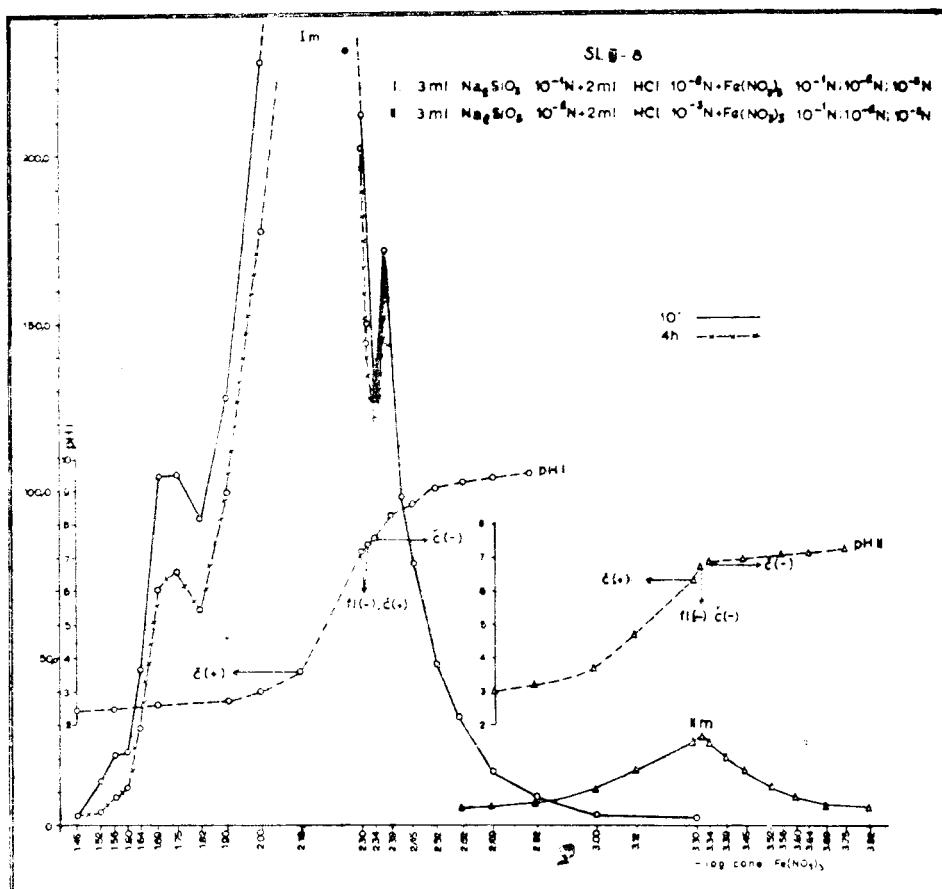
grafikonima. U tablici I date su koagulacione vrijednosti  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  za nascentni sol ferumoksidhidrata u promatranim slučajevima:

Tablica I

Konc. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Konc. $\text{HCl}$	Konc. $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$-\log$ konc $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
$4 \times 10^{-2}\text{N}$	$1 \times 10^{-3}\text{N}$	$4,30 \times 10^{-2}\text{N}$	1,36
$3 \times 10^{-2}\text{N}$	$2 \times 10^{-3}\text{N}$	$3,50 \times 10^{-2}\text{N}$	1,45
$2 \times 10^{-2}\text{N}$	$3 \times 10^{-3}\text{N}$	$2,25 \times 10^{-2}\text{N}$	1,64
$4 \times 10^{-3}\text{N}$	$1 \times 10^{-4}\text{N}$	$7,50 \times 10^{-3}\text{N}$	2,12
$3 \times 10^{-3}\text{N}$	$2 \times 10^{-4}\text{N}$	$6,00 \times 10^{-3}\text{N}$	2,22
$2 \times 10^{-3}\text{N}$	$3 \times 10^{-4}\text{N}$	$4,25 \times 10^{-3}\text{N}$	2,37
$4 \times 10^{-4}\text{N}$	$1 \times 10^{-4}\text{N}$	$1,60 \times 10^{-3}\text{N}$	2,79
$3 \times 10^{-4}\text{N}$	$2 \times 10^{-4}\text{N}$	$1,32 \times 10^{-3}\text{N}$	2,87
$2 \times 10^{-4}\text{N}$	$3 \times 10^{-4}\text{N}$	$2,50 \times 10^{-3}\text{N}$	2,60



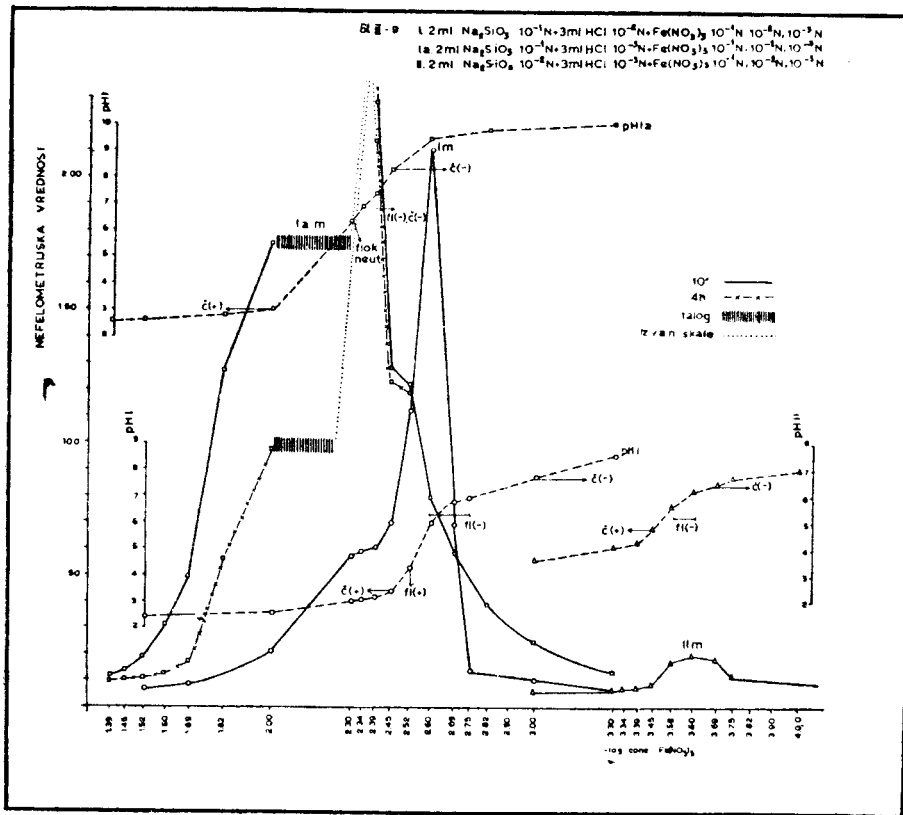
Sa smanjenjem koncentracije ferum(3)-nitrata uz istu promjenu koncentracije  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , maksimum se takođe pomiče na desno, prema nižim koncentracijama  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , dok istovremeno veličina nefelometrijske vrijednosti u maksimumu opada. Maksimumi koji odgovaraju pojedinim koncentracijama ferum(3)-nitrata leže na pravcu (sl. 3. i 4.). Maksimalno povećanje mutnoće u svim slučajevima praćeno je promjenom naboja čestica i skokom pH-vrijednosti, koji je tim veći što je koncentracija sistema veća.



Sl. 5 je grafički prikaz sistema u kome je koncentracija  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  konstantna, a koncentracija  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  varira u gradientu. Ovdje 10-minutni nefelogrami za koncentracije  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  od  $5 \cdot 10^{-2}\text{N}$  do  $5 \cdot 10^{-4}\text{N}$ , jasno pokazuju tendenciju opadanja mutnoće i pomak maksimuma sa smanjenjem koncentracije  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Uticaj solne kiseline na veličinu i položaj maksimuma prikazan je na grafikonima od sl. 6—9. Što je koncentracija solne kiseline veća to je apsolutna nefelometrijska vrijednost izoelektričnog maksimuma manja i maksimum je pomaknut u desno prema nižim koncentracijama natrijevog silikata. Tabela II sadrži podatke iz kojih se vide koagulacione vrijednosti  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  za nascentni sol silicijske kiseline u prisustvu solne kiseline i bez nje u ispitivanim sistemima:

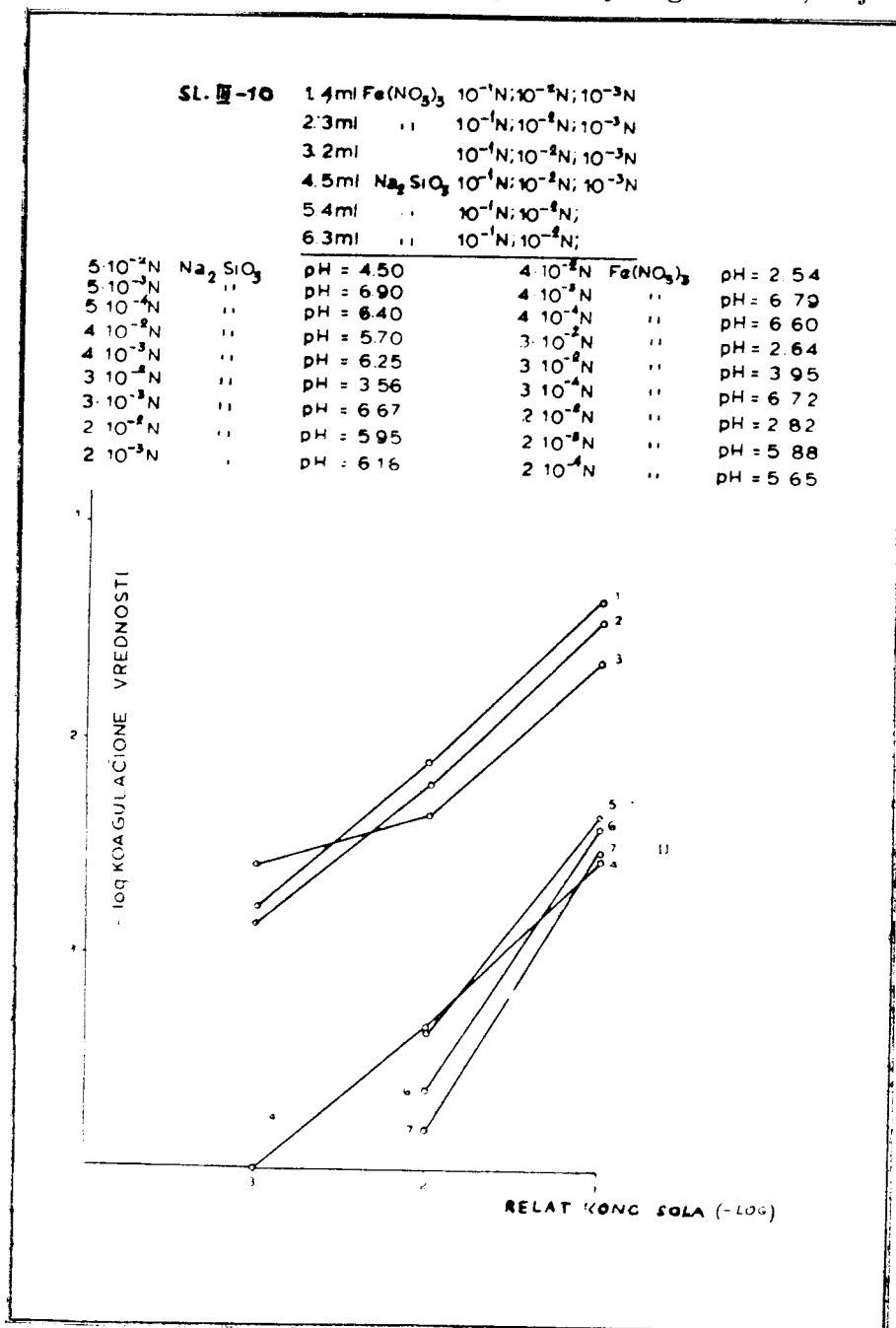
Tablica II

Konc. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Konc. $\text{HCl}$	Konc. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$-\log.$ konc $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
$5 \times 10^{-2}\text{N}$	—	$2,60 \times 10^{-3}\text{N}$	2,57
$4 \times 10^{-2}\text{N}$	$1 \times 10^{-3}\text{N}$	$4,30 \times 10^{-3}\text{N}$	2,36
$3 \times 10^{-2}\text{N}$	$2 \times 10^{-3}\text{N}$	$3,90 \times 10^{-3}\text{N}$	2,40
$2 \times 10^{-2}\text{N}$	$3 \times 10^{-3}\text{N}$	$1,90 \times 10^{-3}\text{N}$	2,72
$5 \times 10^{-3}\text{N}$	—	$4,50 \times 10^{-4}\text{N}$	3,34
$4 \times 10^{-3}\text{N}$	$1 \times 10^{-4}\text{N}$	$4,25 \times 10^{-4}\text{N}$	3,37
$3 \times 10^{-3}\text{N}$	$2 \times 10^{-4}\text{N}$	$2,25 \times 10^{-4}\text{N}$	3,64
$2 \times 10^{-3}\text{N}$	$3 \times 10^{-4}\text{N}$	$1,50 \times 10^{-4}\text{N}$	3,82
$5 \times 10^{-4}\text{N}$	—	$1,00 \times 10^{-4}\text{N}$	4,00



Odnos koagulacione vrijednosti i relativne koncentracije sola za sve navedene sisteme prikazan je na grafikonu 10. Koagulaciona vrijednost opada sa smanjenjem relativne koncentracije sola, koja je ovisna o stupnju hidrolize reaktanata. U prvoj skupini pravaca (I) prikazani su sistemi kod kojih se koncentracija  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  unutar pojedinih sistema nije mijenjala, dok druga grupa (II) odgovara sistemima, gdje je koncentracija  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  konstantna. Iz položaja pravaca možemo uočiti razliku u sposobnosti koagulacije za nascentne solove ferumoksidhidrata i silicijske kiseline. Što je koagulaciona vrijednost

veća, sposobnost koagulacije je manja, pa je prema tome sposobnost koagulacije sola silicijske kiseline manja od koagulacione sposobnosti sola ferumoksidhidrata. Koncentracije natrijevog silikata, koje odgo-



varaju koagulacionim vrijednostima, kreću se između  $2,5 \cdot 10^{-3}\text{N}$  do  $4,3 \cdot 10^{-2}\text{N}$  za koncentraciju otopine  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  od  $2,0 \cdot 10^{-4}\text{N}$  do  $4,0 \cdot 10^{-2}\text{N}$ , dok su koncentracije otopine  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  u području koagulacije znatno manje i kreću se od  $1,0 \cdot 10^{-4}\text{N}$  do  $2,6 \cdot 10^{-3}\text{N}$  za koncentraciju natrijevog silikata od  $5,0 \cdot 10^{-4}\text{N}$  do  $5,0 \cdot 10^{-2}\text{N}$ . Veća koagulaciona vrijednost sola silicijske kiseline u odnosu na koagulacionu vrijednost ferumoksidhidrata, uslovljena je manjom gustoćom naboja na česticama silicijske kiseline.

## ZAKLJUČAK

Ispitujući uslove pod kojima dolazi do međusobne flokulacije nascentnih solova silicijske kiseline i ferumoksidhidrata, koji nastaju hidrolizom njihovih odgovarajućih soli, zaključili smo:

1. Pozitivno nabijeni nascentni sol ferumoksidhidrata i negativno nabijeni nascentni sol silicijske kiseline međusobno reagiraju uz povećanje mutnoće i stvaranje taloga pod određenim uslovima.

2. Apsolutna vrijednost mutnoće u maksimumu zavisi od koncentracije sola i mijenja se sa promjenom koncentracije reaktanata.

3. U izoelektričnom maksimumu redovno dolazi do promjene pH-vrijednosti i naboja čestica. Skok pH-vrijednosti u maksimumu je veći što je koncentracija sola veća.

4. Smanjenjem koncentracije sola smanjuje se i koagulaciona vrijednost otopine koja vrši koagulaciju.

5. Dodatak solne kiseline utiče na veličinu i položaj maksimuma. Što je koncentracija kiseline veća to je nefelometrijska vrijednost u maksimumu manja i maksimum je pomaknut u odnosu na položaj maksimuma kod nižih koncentracija kiseline.

## LITERATURA

1. F. Krleža, V. Đurkin, J. Radojković i O. Mastilović, Glasnik Društva hem. NRBiH. 9 (1960) 29.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Photonephelometrische Bestimmung der Flockungseffekte zwischen Eisenhydroxydsol und Kieselsäuresol in statu nascendi

F. Krleža und V. Đurkin

Die gegenseitigen Flockungseffekte von Eisenhydroxydsol und Kieselsäuresol in statu nascendi wurden photonephelometrisch in folgenden Konzentrationen der Komponenten untersucht:

a)  $(2,3,4) \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  N  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  +  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  N HCl mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  im Gradient von  $10^{-3}$  N bis  $5 \cdot 10^{-2}$  N

b)  $(2,3,4) \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  N  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  N HCl mit  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  im Gradient von  $10^{-4}$  N bis  $5 \cdot 10^{-2}$  N

c)  $5 \cdot 10^{-3}$  N  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  im Gradient von  $2,5 \cdot 10^{-3}$  N bis  $5 \cdot 10^{-2}$  N

d)  $5 \cdot (10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4})$  N  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  im Gradient von  $5 \cdot 10^{-5}$  N bis  $5 \cdot 10^{-2}$  N.

Durch Hydrolyse in wässriger Lösung entstandene Wasserstoff bzw. Hydroxylionen vervollständigen die Reaktion so, dass sich beim Mischen von Natriumsilikat mit Eisen (3)-nitrat in günstigen Konzentrationen, das Hydrolysegleichgewicht zu Gunsten von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  verschiebt. Weiterhin wurde der Einfluss der Acidität auf diese Erscheinungen untersucht.

Die maximale Flokulation entsteht bei der Konzentration von  $2,5 \cdot 10^{-2}$  N bis  $4,3 \cdot 10^{-2}$  N Natriumsilikat für Eisennitrat in Konzentration von  $2 \cdot 10^{-4}$  N bis  $4 \cdot 10^{-2}$  N und bei der Konzentration von  $10^{-4}$  N bis  $2,6 \cdot 10^{-3}$  N Eisennitrat für Natriumsilikat in Konzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  N bis  $5 \cdot 10^{-2}$  N.

In allen Systemen sind auch die pH-Werte und Solteilchenladungen bestimmt. Die Messungen zeigen die Änderungen der Teilchenladungen beim Übergang der Flockungsmaximum sowie einen Sprung der pH-Werte.

Primljeno 10. 9. 1963.

LABORATORIUM FÜR ANALYTISCHE CHEMIE  
CHEMISCHES INSTITUT-UNIVERSITÄT SARAJEVO



## ÜBER DIE ABSORPTIONSSPEKTREN DER CUMARINE

M. Deželić, M. Trkovnik und M. Zovko

Laboratorium für organische Chemie und Biochemie, Chemisches Institut,  
Universität — Sarajevo

Die UV-Absorptionsspektren einer grösseren Anzahl Cumarinderivate, besonders von 4-Hydroxycumarinen, die wir teilweise selbst synthetisierten, wurden im Bereich zwischen 200 m $\mu$  und 400 m $\mu$  aufgenommen. Die Abhängigkeit zwischen UV-Absorption und der Struktur des Cumarinsystems wird besprochen. Vorliegende Arbeit befasst sich besonders mit der Absorption nach 300 m $\mu$  die von der lokalisierten C = C-Doppelbindung in 3,4-Stellung des Cumarinsystems hervorgerufen wird.

### EINLEITUNG

Schon früher beobachteten Godwin und Pollock<sup>1)</sup>, dass das Cumarin und die Cumarinderivate eine charakteristische Absorptionsbande nach 300 m $\mu$  besitzen, die aber durch Wasserstoffaddition in 3,4-Stellung des Cumarinsystems verschwindet. Wir konnten diese Feststellung bestätigen und auch durch Messung des Absorptionsspektrums von 3,4-Dibromcumarin noch bekräftigen. Dadurch wurde bewiesen, dass die Absorptionsbande nach 300 m $\mu$  durch  $\pi$ -Elektronen die in 3,4-Stellung des Cumarinsystems lokalisiert sind, hervorgerufen wird.

Wir fanden aber auch eine andere interessante Abhängigkeit die zwischen der Cumarinstruktur und der Lichtabsorption im Ultraviolett besteht, nämlich, dass durch Stabilisierung oder Aromatisierung des Laktonringes im Cumarinsystem die charakteristische Absorption nach 300 m $\mu$  verschwinden kann, was mit einer teilweisen oder vollkommenen Lokalisierung von  $\pi$ -Elektronen in 3,4-Stellung anhängt.

Mangini und Pesserini<sup>2)</sup> unter Mitarbeit von A. und B. Pullman erklären mittels eines molekularen Diagramms den molekularen Zustand des Cumarins. Nach diesen Autoren ist der molekulare Zustand des Cumarins durch ein mesomeres System charakterisiert. In diesem System sind neben den Kovalenten auch die polaren Strukturen von halbaromatischen und aromatischen Typ vertreten. Die polaren Strukturen sind im Grundzustand ziemlich ausgeprägt und sie werden im photoerregten (photoexzitierten) Zustand noch vergrößert.

Wir nehmen an, dass im Aufbau der Cumarinmoleküls die aromatische Struktur keine wesentliche Rolle spielt, wenn doch ein gewisser Anteil dieser Struktur besteht, sowie auch die polaren Strukturen, besonders im photoerregten Zustand sicher vorkommen. Für diese Annahme sprechen die Additionsreaktionen sowie die polarographische Aktivität des Cumarins. Unsere polarographischen Untersuchungen<sup>3)</sup> bestätigen, dass die Aktivität des Cumarins durch  $\pi$ -Elektronen in 3,4-Stellung hervorgerufen wird. Diese Vorstellung bestätigen auch die Versuche von Berson<sup>4)</sup> über die UV-Absorption des Pyrons und Cumarins. Dieser Autor nimmt an, dass für den Grundzustand des Cumarins die kovalente Struktur charakteristisch ist.

Durch Einführung der Hydroxylgruppe in 4-Stellung des Cumarins verändert sich dessen Zustand wesentlich, da jetzt die Möglichkeit besteht, dass sich synanionische Polarstrukturen bilden. So kommt es zur Cumarin-Chromon-Tautomerie.<sup>5)</sup> Diese Erscheinung ist durch teilweise Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen, die primär in 3,4-Stellung vorkommen, hervorgerufen. Dadurch kommt es zu grösserer Stabilisierung des Cumarinsystems. Diese Veränderung wird auch am UV-Absorptionsspektrum des 4-Hydroxycumarins sichtbar. Die breite Bande nach 300  $m\mu$  des Cumarins verschwindet und es ist nur ein scharfes Maximum bei 305  $m\mu$  zu sehen. Die Verschiebung der Absorption zum kurzwelligen Bereich, sowie auch die Verschiebung des Halbstufenpotentials am Polarogramm zu negativeren Werten<sup>2)</sup> sprechen für eine grössere Stabilität des 4-Hydroxycumarins im Vergleich zu dem Cumarin selbst und seinen Alkyl und Aryl-Derivaten. Das scharfe Maximum an der Absorptionskurve bei 305  $m\mu$  spricht für die partielle Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in 3,4-Stellung und für die teilweise Aromatisierung dieses Systems. Die Zustände welche im 4-Hydroxycumarinmolekül entstehen können wir als Resonanzstrukturen, zwischen tautomeren Formen IIa und IIb, vergegenwärtigen. Diese innere Resonanz erhöht die Stabilität des Cumarinsystems beträchtlich.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE UND DISKUSSION

Die untersuchten Verbindungen sind nach Konstitution und Form der UV-Absorptionsspektren in folgende Gruppen eingeteilt:

1. Cumarin und seine Derivate: a) Cumarin, 4-Hydroxycumarin und 4-Hydroxy-6-bromcumarin; b) 3,4-Dihydrocumarin und 3,4-Di-

bromcumarin; c) Derivate des Cumarins mit Substituenten im Benzolkern.

2. 4-Hydroxycumarin und seine Derivate: a) Kondensationsderivate mit Aldehyden (Typ des Dicumarols); b) Derivate mit  $\alpha,\beta$ -unge-sättigten Ketonen (Typ des Warfarins); c) Derivate mit Monocarbon- und Dicarbon-säuren.

3. 4-Hydroxy-6-bromcumarin und seine Derivate: a) Kondensa-tionsprodukte mit Aldehyden; b) Kondensationsprodukte mit Mono-carbonsäuren.

4. Das 4-Hydroxy-6, 7-benzocumarin und seine Derivate: a) Kondensationsprodukte mit Aldehyden (Typ des Dicumarols); b) Kondensationsprodukte mit Carbonsäuren.

### 1. Absorptionsspektren von Cumarin und seinen Derivaten

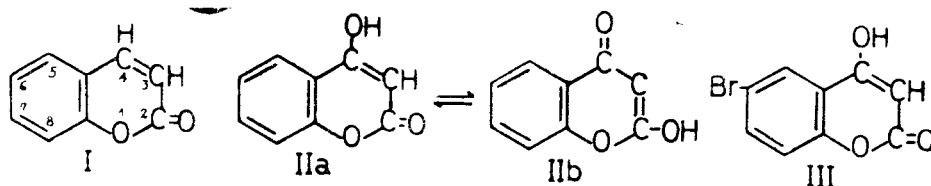
Das UV-Absorptionsspektrum des Cumarins wurde von mehre-ren Forschern untersucht<sup>1), 6-9)</sup> und das UV-Absorptionsspektrum vom 4-Hydroxycumarin war auch schon früher aufgenommen,<sup>10-15)</sup> während das Spektrum des 4-Hydroxy-6-bromcumarins, das wir synthetisierten, früher noch nicht aufgenommen war.

a) **Cumarin, 4-Hydroxycumarin und 4-Hydroxy-6-bromcumarin** (Abb. 1). — Auf der Absorptionskurve des Cumarins (I) sind zwei Maxima zu sehen, das erste bei 275 m $\mu$  welches wahrscheinlich der Phenylgruppe entspricht, und das zweite breite zwischen 300—320 m $\mu$ , welches der Doppelbindung zwischen 3,4-Stellung entspricht.

Das UV-Spektrum des 4-Hydroxycumarins (II) besitzt drei Ma-xima: bei 280 m $\mu$ , 288 m $\mu$  und 305 m $\mu$ . Durch die Substitution der Hydroxylgruppe in 4-Stellung des Cumarinsystems tritt auffallende Änderung des Spektrums ein. Die Absorption des 4-Hydroxycuma-rins zeigt leichte schwingungsstruktur. Das Maximum bei 305 m $\mu$  ist besser ausgeprägt.

Auf der UV-Absorptionskurve des 4-Hydroxy-6-bromcumarins (III) sind kleine Abweichungen von 4-Hydroxycumarin zu beo-bachten. Alle drei Maxima sind erhalten, doch etwas nach dem lang-welligeren Bereich verschoben.

Es ist anzunehmen, dass diese Änderung beim 4-Hydroxycu-marin und 4-Hydroxy-6-bromcumarin mit der schon von F. Arndt und Mitarbeitern beschriebenen Cumarin-Chromon-Tautomerie zu deuten ist. Die Verschiebung der Banden nach 300 m $\mu$  spricht für eine schwache Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung zwischen 3,4-Stellung, die durch die genannte Tautomerie hervor-gerufen wird. Diese teilweise Delokalisierung und Aromatisierung des Cumarinsystems ruft die grössere Stabilität dieses Systems hervor. Diese Annahme konnten wir mit polarographischen Unter-suchungen bekräftigen: Das Halbstufenpotential des 4-Hydroxycu-marins ist negativer als dasjenige des Cumarins, was für die etwas grössere Stabilität des ersteren spricht.<sup>3)</sup>



Die Carbonylgruppe in 2 oder 4-Stellung des Cumarins bzw. Chromons gibt, unter den angeführten Bedingungen, keine charakteristische Absorption. Das ist im Einklang mit der Theorie von Thakor und Shah<sup>16)</sup> die auf Grund der Elektroneneinteilung im Cumarinsystem schliessen konnten, dass die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in 2-Stellung des Cumarins fast gleich Null ist.

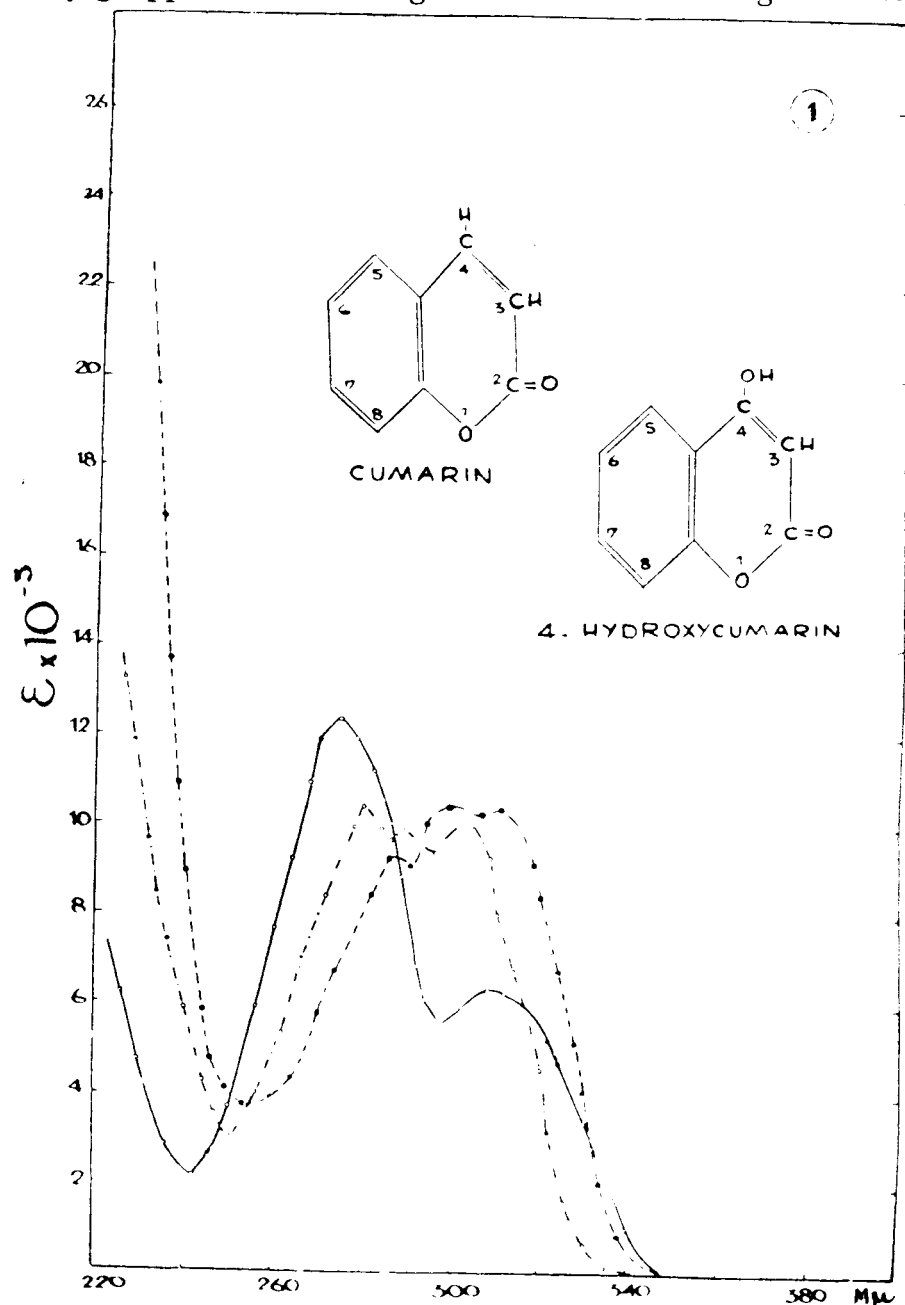


Abb. 1.— Absorption von Cumarin ———, 4-Hydroxycumarin - - - - - und 4-Hydroxy-6-bromocumarin - · - · - in Äthanol

Desswegen konnten wir diese Gruppe weder spektrophotometrisch noch polarographisch beobachten, auch nicht bei Konzentrationsänderung der untersuchten Substanzen und bei Extinktionsmessungen von Null ab angefangen.

b) **3,4-Dihydro- und 3,4-Dibromcumarin** (Abb. 2). — Die Absorptionskurven von 3,4-Dihydrocumarin und 3,4-Dibromcumarin sind vollkommen anders als bei allen anderen Cumarinen. Das charakte-

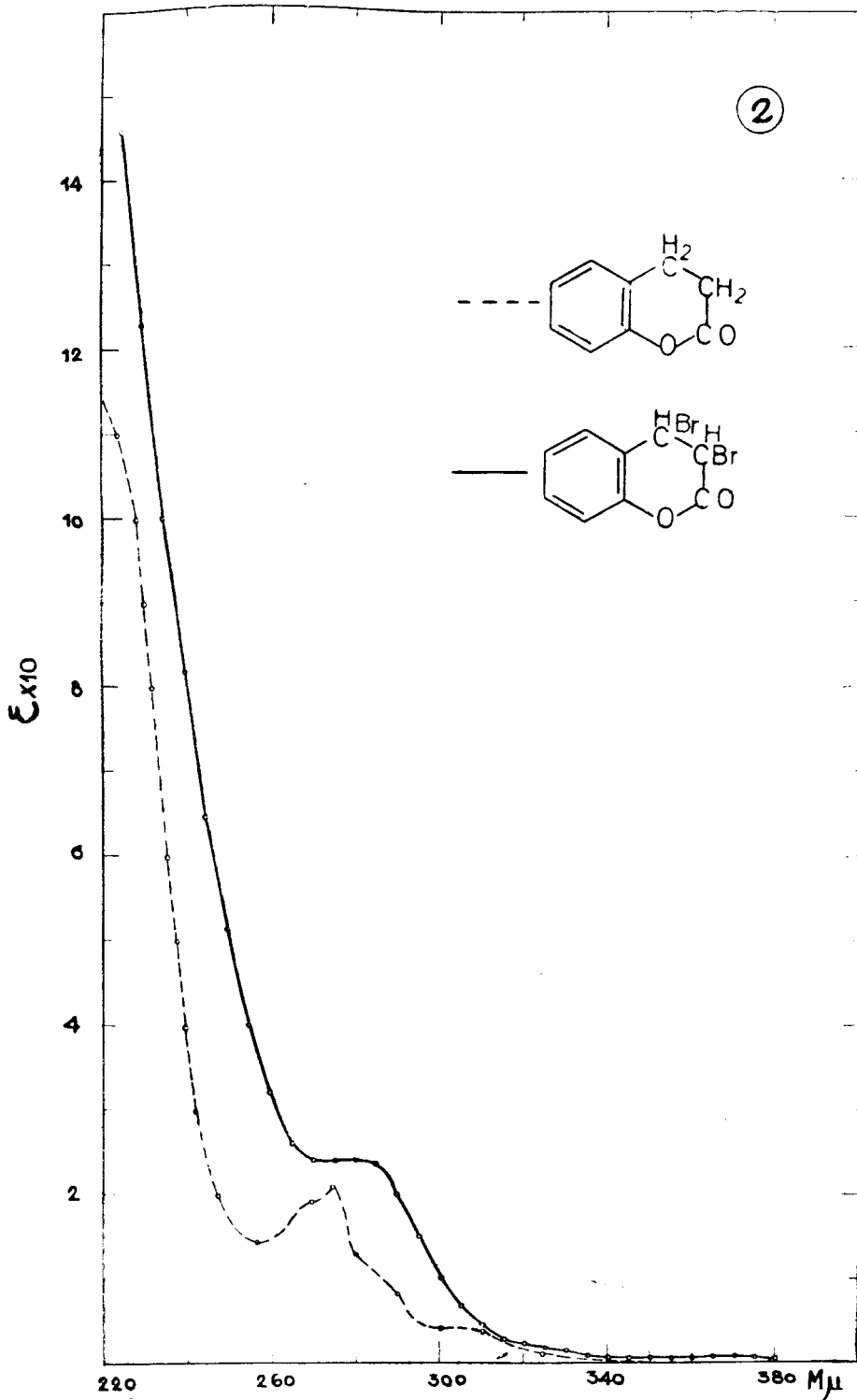


Abb. 2.— Absorption von 3,4-Dibromcumarin ——— und 3,4-Dihydrocumarin - - - - in Äthanol

ristische Maximum nach 300 m $\mu$  verschwindet. Durch Sättigung der Doppelbindung die primär in 3,4-Stellung vorkommt ist die Konjugation der Carbonylgruppe mit dem Benzolkern abgebrochen. Die zweite Absorptionsbande bekam eine für die Carbonylbande charakteristische Absorption im Bereich bei cca 300 m $\mu$ , aber sie ist von schwacher Intensität. Beim Cumarin und seiner Derivaten, die eine

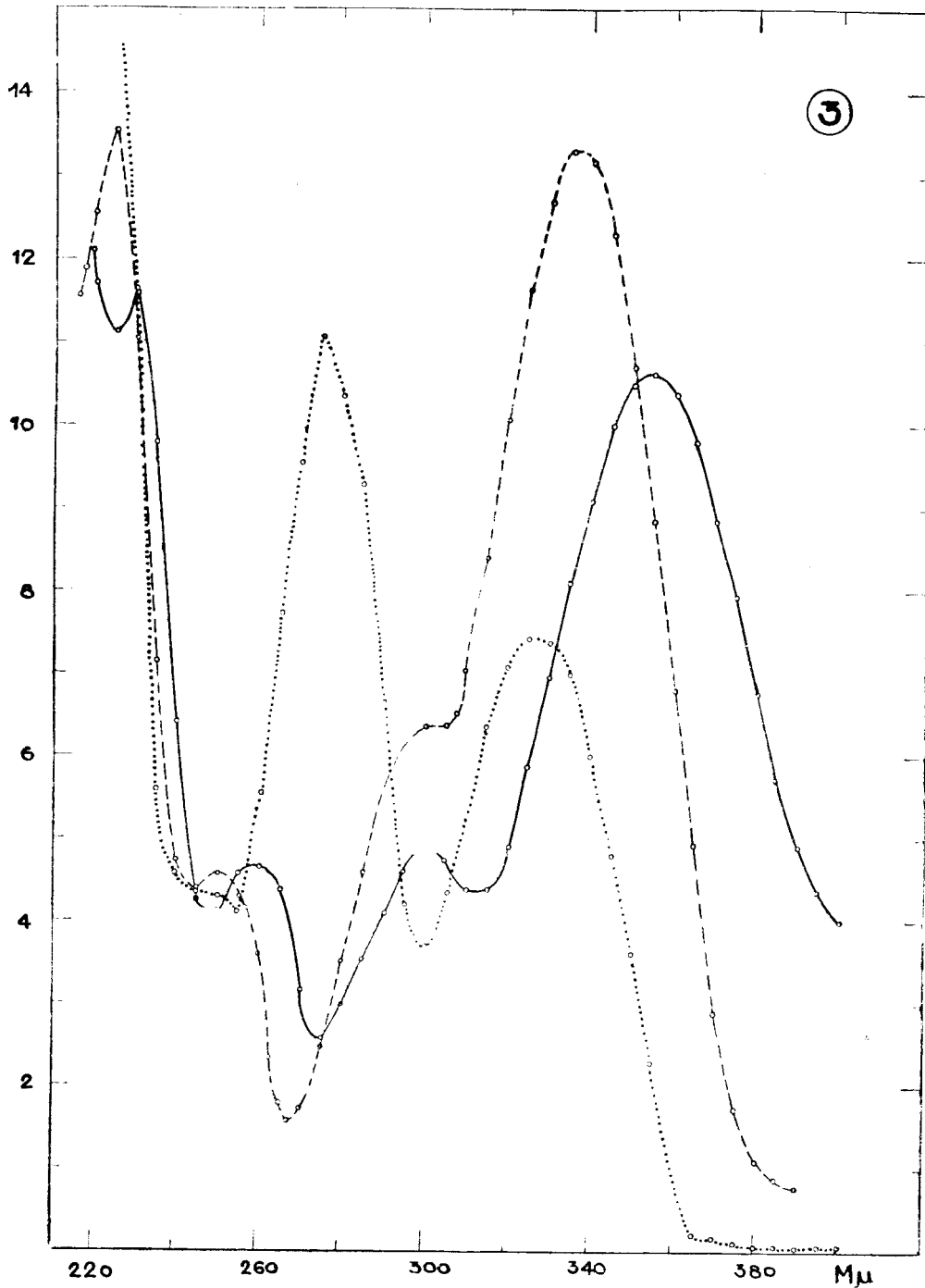


Abb. 3.— Absorption von Askulin — — — —, Askuletin ———— und Askulin-pentaacetyl ..... in Äthanol

lokalisierte  $\pi$ -Bindung im Laktonring besitzen, wird diese Bande durch eine stärkere Bande die von der Doppelbindung in 3,4-Stellung herrührt, überlagert. Auch in diesem Fall ist die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe der 3,4-Dihydrocumarins sehr schwach. Dies konnten wir auch durch polarographische Messungen bestätigen. Diese Substanz ist in ungepufferten sowie auch in gepufferten Lösungen polarographisch indifferent.<sup>3)</sup> Am UV-Spektrum sieht man starke Verminderung der Absorption nach 300 m $\mu$ . Doch stärker ist das beim 3,4-Dibromcumarin zu beobachten, bei welchen diese Bande überhaupt verschwindet. Auf der Absorptionskurve von 3,4-Dihy-

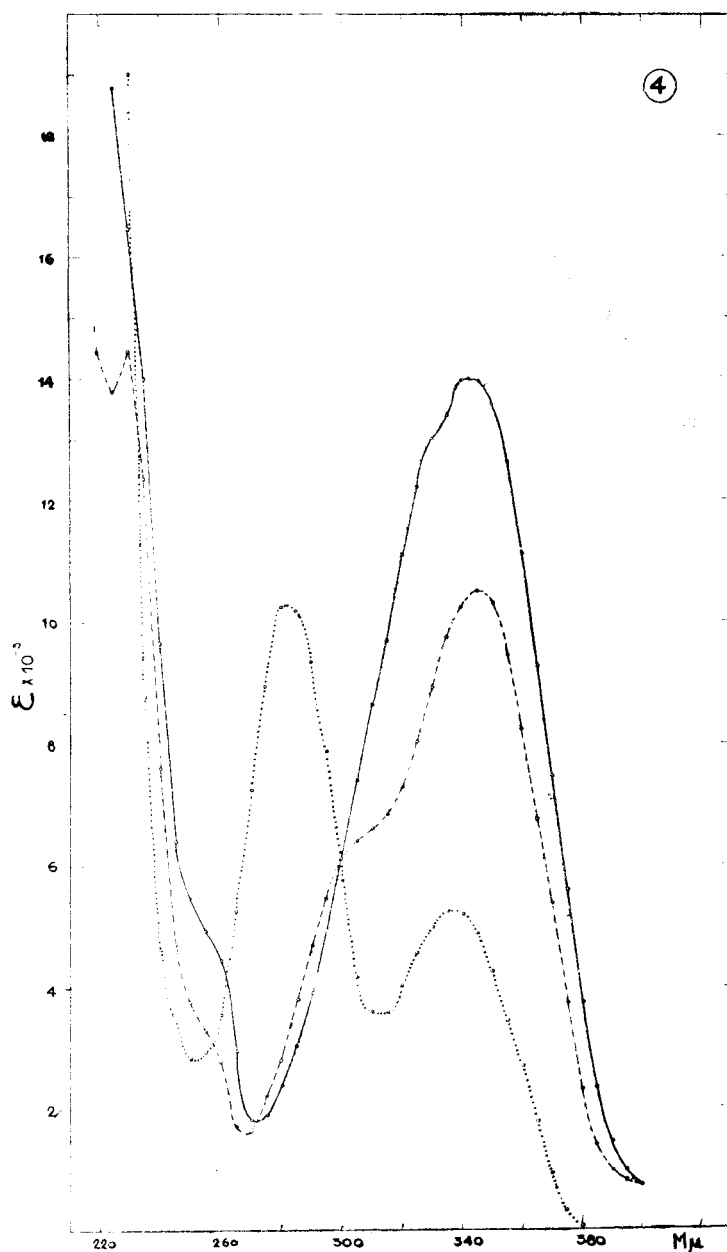


Abb. 4.— Absorption von Fraxin — · — · —, Fraxetin ——— und Fraxinpen-taacetyl · · · · · in Äthanol

drocumarin ist nur die Phenylbande bei 275 m $\mu$  zu sehen, während beim 3,4-Dibromcumarin kein Maximum, sondern nur die konstante Absorption im Bereich von 265—285 m $\mu$  zu sehen ist.

c) **Derivate des Cumarins mit Substituenten im Benzolkern** (Abb. 3 und 4). Die Abbildung 3 zeigt die Absorptionskurven von Äskulin (6-Glucosido-7-hydroxycumarin), Äskuletin (6,7-Dihydroxycumarin) und Pentaacetyläskulin. Äskulin und Äskuletin haben ähnliche Spektren nur ist die Absorption beim Äskuletin etwas nach Rot verschoben. Das Pentaacetyläskulin hat aber ein Absorptionsspektrum welches dem des Cumarins ähnlich ist. Daraus können wir schliessen, dass die freien Hydroxylgruppen im Benzolkern des Cumarins eine starke Wirkung auf die Lichtabsorption haben. Besonders bemerkenswert ist der bathochromer Effekt bei Cumarinderivaten die eine Hydroxylgruppe in 6-Stellung besitzen. Etwas schwächer ist dieser Effekt bei Derivaten die eine Hydroxylgruppe in 7-Stellung haben.<sup>12)</sup> Beim Äskuletin wo zwei Hydroxylgruppen in 6 und 7 Stellung vorkommen, ist ein noch stärkerer bathochromer Effekt bemerkbar als bei Äskulin, d.h. hier wird die Absorption noch mehr zum roten Bereich verschoben.

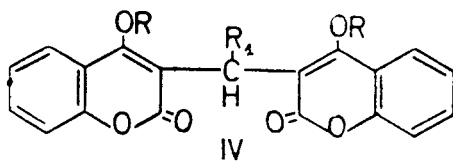
Alle drei Substanzen haben eine charakteristische Bande nach 300 m $\mu$ , welche durch lokalisierten  $\pi$ -Elektronen in 3,4-Stellung hervorgerufen ist. Beim Pentaacetyläskulin sind alle Hydroxylgruppen blockiert und deswegen hat das UV-Absorptionsspektrum dieser Substanz den Habitus des Cumarinspektrums.

Abbildung 4 zeigt Absorptionsspektren von Fraxin (6-Methoxy-7-hydroxy-8-glucosidocumarin), Fraxetin (6-Methoxy-7, 8-dihydroxycumarin) und pentaacetylfraxin. Fraxin und sein Aglukon Fraxetin haben ähnliche Absorptionsspektren. Auch bei diesen Substanzen wirken die im Benzolkern substituierten Hydroxylgruppen auf die Intensität der Absorption nach 300 m $\mu$ . Durch Acetylierung dieser Gruppen ist dieser Einfluss ausgeschaltet und das Pentaacetylfraxin hat ein ähnliches Absorptionsspektrum wie das Cumarin selbst. Die UV-Absorptionsspektren von Äskulin und Äskuletin haben Goodwin und Pollock<sup>1)</sup> und von Äskuletin auch Böhme und Severin<sup>12)</sup> gemessen.

## 2. Absorptionsspektren der 4-Hydroxycumarinderivate

Die Kondensationsprodukte des 4-Hydroxycumarins mit verschiedenen Aldehyden sind in den meisten Fällen dem Dicumarol (3,3'-Methylen-bis-4-hydroxycumarin) ähnlich gebaut (Formel IV). Alle diese Verbindungen haben auch ähnliche Absorptionsspektren.

a) Derivate mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden (Abb. 5 und 6). — Abbildung 5 zeigt die Spektren von 3,3'(Benzyliden)-bis-



3,3 -Alkyliden oder Aryliden-bis-4-hydroxycumarin  
R = H oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> = Alkyl oder Aryl



-4-hydroxycumarin, 3,3'-(Salicyliden)-bis-4-hydroxycumarin, 3,3'-(m-Oxybenzyliden)-bis-4-hydroxycumarin und 3,3'-(p-Toluiden)-bis-4-hydroxycumarin.

Alle diese Verbindungen haben an den Absorptionskurven zwei Maxima. Die Phenylbande bei 280 m $\mu$  ist gut ausgeprägt und die

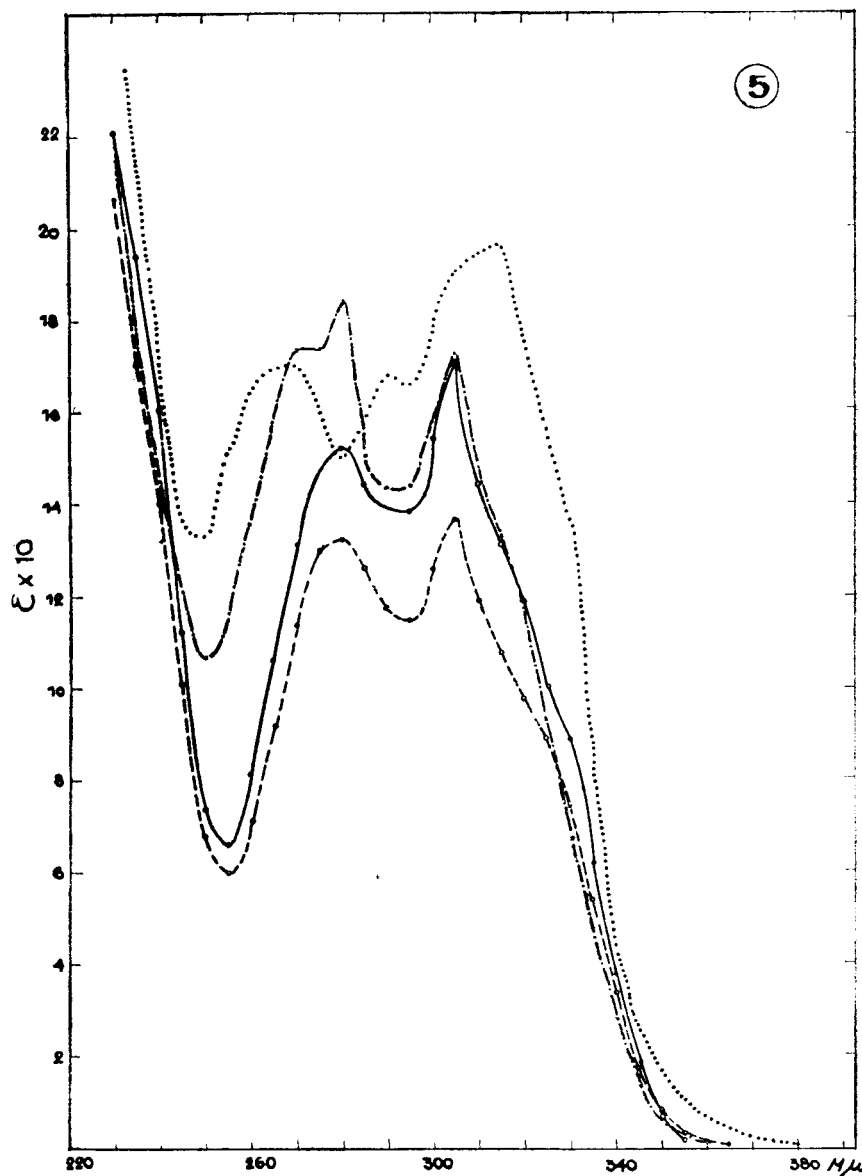


Abb. 5.— Absorption von 3,3'-(Benzyliden)-bis-4-hydroxycumarin ———, 3,3'-(m-Oxybenzyliden)-bis-4-hydroxycumarin ———, 3,3'-(o-Oxybenzyliden)-bis-4-hydroxycumarin ..... und 3,3'-(p-Toluiden)-bis-4-hydroxycumarin —·—·— in Äthanol

zweite Bande hat ein scharfes Maximum bei 305 m $\mu$ , welches durch die Doppelbindung in 3,4-Stellung bedingt ist. Eine Ausnahme macht das 3,3'-(Salicyliden)-bis-4-hydroxycumarin (V) welches drei Maxima

aufweist und zwar bei 267 m $\mu$ , 290 m $\mu$  und 315 m $\mu$ . Diese auffallende Änderung tritt deswegen ein weil es hier zur intermolekularen Spaltung von Wasser und zur Bildung einer Sauerstoffbrücke kommt Nach Sullivan, Huebner, Stahmann und Link<sup>17)</sup> die diese Substanz synthetisierten, hat das 3,3'-(Salicyliden)-bis-4-Hydroxycumarin oder 3- [6-Oxo (1)benzopyrano(4,3-b)- (1)benzopyran-7-yl] -4-hydroxycumarin die Konstitution (V).

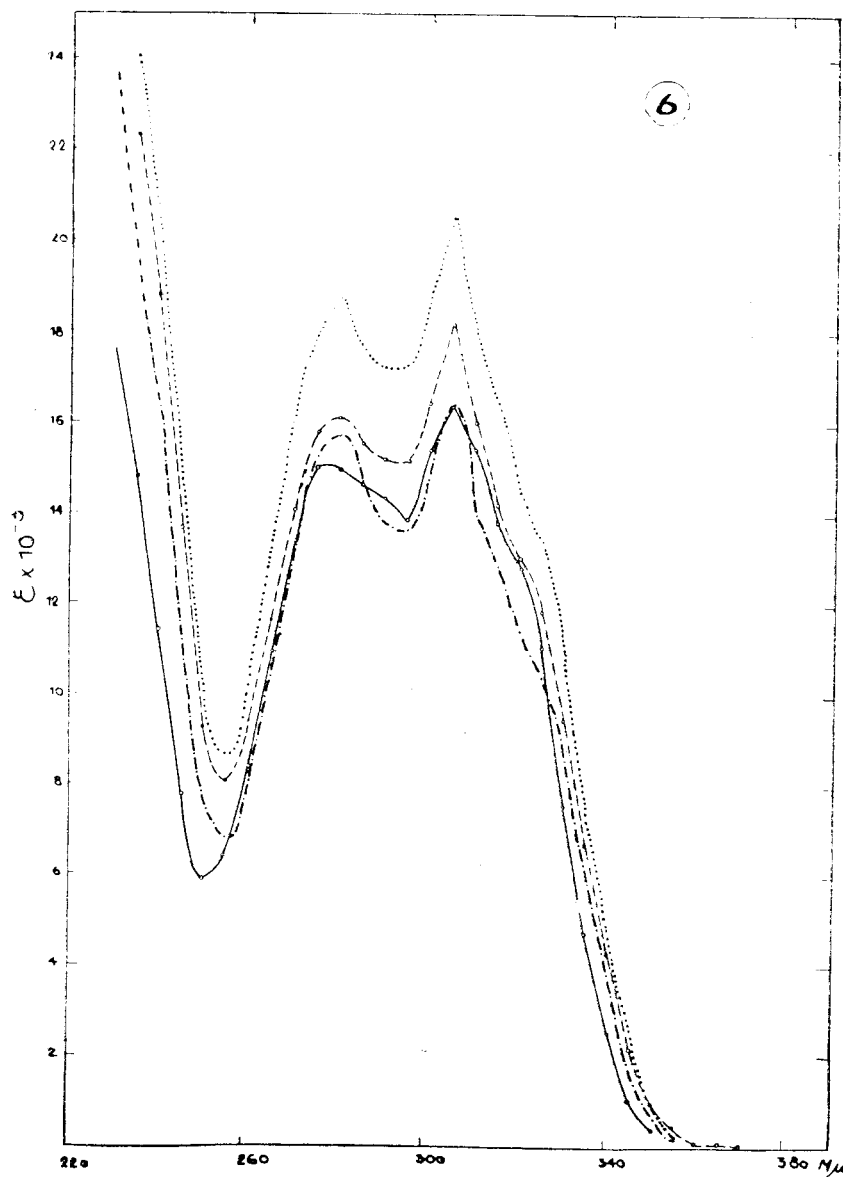
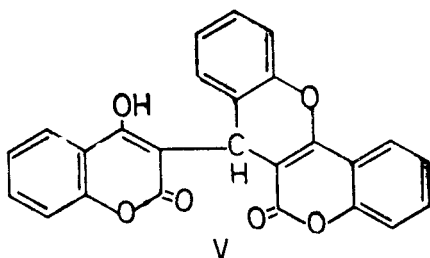


Abb. 6.-- Absorption von 3,3'-Methylen-bis-4-hydroxycumarin (Dicumarol) ———; Diäthyläther des 3,3'-(p-Toluiden)-bis-4-hydroxycumarins - - - - -, Diäthyläther des 3,3'-(Benzyliden)-bis-4-hydroxycumarin ..... und von Diäthyläther des 3,3'-(m-Oxybenzyliden)-bis-4-hydroxycumarin -.-.-.- in Äthanol



3,3'-(Salicyliden)-bis-4-hydroxycumarin  
 3-[6-Oxo(1)benzopyrano(4,3-b)-(1)benzopyran-7-yl]-4-  
 hydroxycumarin

Das *m*-Oxybenzaldehyd-Derivat: 3,3'-(*m*-Oxybenzyliden)-bis-4-hydroxycumarin besitzt ein vollkommen anderes UV-Spektrum als sein *o*-Isomer. Auf Grund dessen nehmen wir an, dass es hier nicht zur Wasserabspaltung und inneren Cyklisation kommt, welche Annahme auch die Elementaranalyse dieser Substanz bestätigte.

Abbildung 6 zeigt die UV-Spektren folgender Substanzen: 3,3'-(Methylen)-bis-4-hydroxycumarin (oder Dicumarol), Diäthyläther des 3,3'-(*p*-Toluiden)-bis-4-hydroxycumarin, 3,3'-(Benzyliden)-bis-4-hydroxycumarin und 3,3'-(*m*-Oxybenzyliden)-bis-4-hydroxycumarin. Alle diese Verbindungen haben sehr ähnliche Spektren mit zwei Maxima und nur kleinen Unterschieden in der Exinktion, was auch für ihre ähnliche Struktur spricht. Alle diese Verbindungen haben eine dem Dicumarol ähnliche Konstitution. Das erste Maximum liegt bei 280  $m\mu$  und das zweite, stärker ausgeprägte, bei 305  $m\mu$ .

Wenn man die Konstitution dieser Verbindungen betrachtet ist es ersichtlich, dass bei ihnen die Doppelbindungen zwischen 3 und 3' Stellung nicht bestehen können. Daraus folgt, dass es hier auch zu keiner Verbreitung der konjugierten  $\pi$ -Bindungen auf beide Cumarinsysteme kommt. Hier besteht die Cumarin-Chromen-Tautomerie, und dadurch nur unvollständige Aromatisierung des ganzen Systems. Die teilweise Delokation von  $\pi$ -Elektronen aus der 3,3-Stellung wirkt auf die Vergrößerung der Stabilität des ganzen Systems. Diese Verbindungen haben eine Absorptionsbande nach 300  $m\mu$ , was für die genannte Doppelbindung charakteristisch ist. Das ist auch ein Beweis dafür, dass die  $\pi$ -Elektronen aus 3,4-Stellung nur teilweise deloziert sind. Unsere polarographische Untersuchungen beweisen diese Annahme, da alle Cumarinderivate von diesem Typ, polarographisch aktive Substanzen sind.

b) **Derivate mit ungesättigten Ketonen** (Abb. 7). — Bei diesen Untersuchungen beobachteten wir, dass einige Substituenten in 3-Stellung einen grossen Einfluss auf die Stabilisierung des ganzen Systems ausüben. Besonders bemerkenswert ist das bei Warfarin, [3-( $\alpha$ -Acetonyl-benzyl)-4-hydroxycumarin] und Sintrom, [3-( $\alpha$ -Acetonyl-4-4'-nitrobenzyl)-4-hydroxycumarin], (Formel VI). Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen sind vollständig verschieden von den Spektren aller anderer Cumarinderivate. Hier besteht die Möglichkeit das sich ein *sin*-Anion bildet und dass sich das System von konjugierten  $\pi$ -Bindungen auf die Seitenkette verbreitet.

Hier übt besonders die Ketogruppe, sowie auch die elektrodonore Phenylgruppe einen starken Einfluss aus, und es entsteht eine Doppelbindung zwischen C<sup>1'</sup> und C<sup>2'</sup> Atomen. Bei dieser Gelegenheit kommt es zur Konjugation zwischen den Cumarinsystem und der

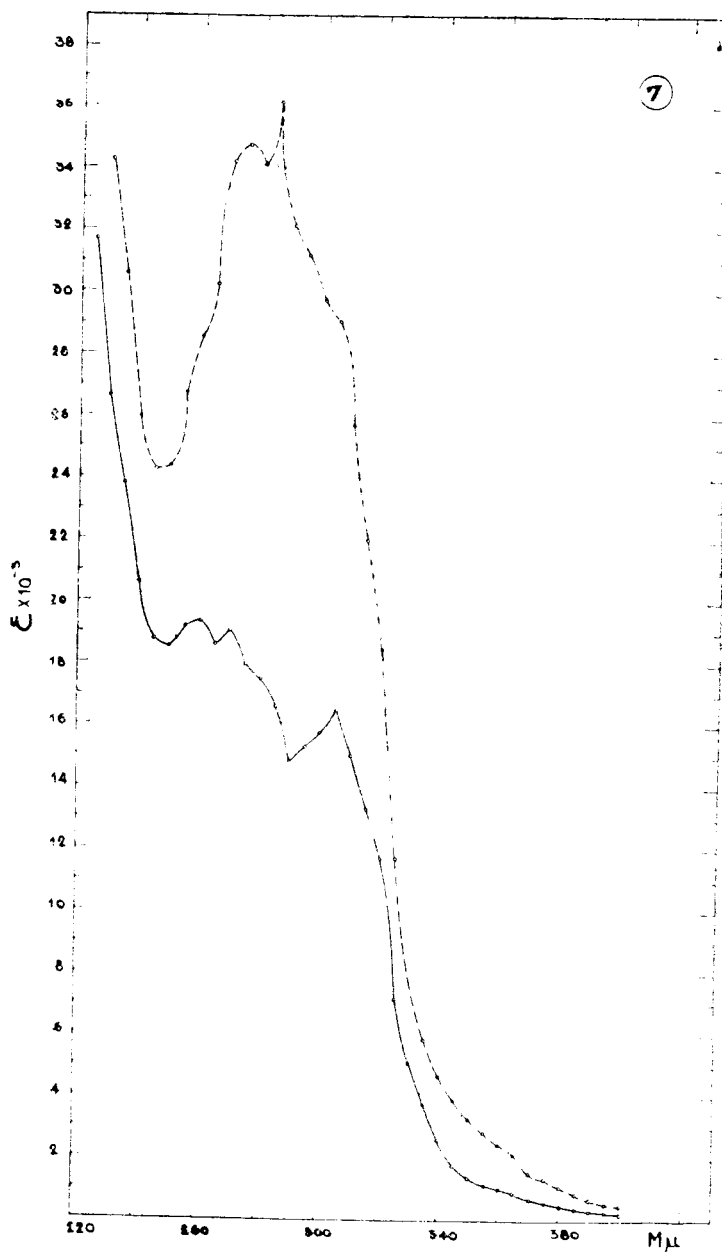
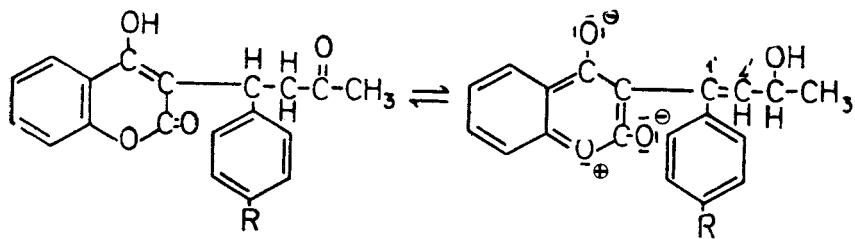


Abb. 7.— Absorption von Warfarin, 3-( $\alpha$ -Acetonyl-benzyl)-4-hydroxycumarin ————— und Sintrom, 3-( $\alpha$ -Acetonyl-4'-nitrobenzyl)-4-hydroxycumarin in Äthanol — — — —

Seitenkette. Wegen der beiderseitigen Wirkung von  $\pi$ -Elektronen kommt es zur Bildung einer gemeinsamen Potentialmulde in welcher sich  $\pi$ -Elektronen frei bewegen können. Daraus folgt, dass das ganze System von energetischen Standpunkt betrachtet, begünstigt wird.



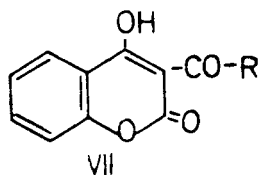
Warfarin R = H, Sintron R = -NO<sub>2</sub>

Auf der Absorptionskurve des Warfarins sind drei Maxima bei 260, 270 und 305 m $\mu$  zu sehen. Im Bezug auf das 4-Hydroxycumarin sind die ersten zwei nach dem kurzwelligen Bereich verschoben. Das deutet auf eine grössere Stabilität des Laktonringes im Warfarinmolekül. Die Stabilität des Systems von konjugierten  $\pi$ -Bindungen hängt von der Länge der Seitenkette ab. Deswegen ist Warfarin viel stabiler als 4-Hydroxycumarin. Auch unsere polarographischen Untersuchungen haben das bestätigt, da Warfarin polarographisch vollkommen indifferent ist.

Das ähnlich gebaute Sintrom hat im Benzolkern der Seitenkette in p-Stellung eine Nitrogruppe, die einen starken Einfluss auf das ganze System ausübt. Die Verbreitung der  $\pi$ -Elektronenwolke vom Benzolkern auf diese Nitrogruppe, wirkt in Beziehung auf das Warfarin auf die Vergrößerung der Absorptionintensität. Ein scharfes Maximum bei 285 m $\mu$  und Verschwinden der Absorption nach 300 m $\mu$  sprechen für die Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen aus der 3,4-Stellung. In Verbindung damit entsteht bei dieser Substanz eine vollkommene Aromatisierung des Laktonringes.

Demnach kommt es zur vollkommenen Stabilisierung bzw. Aromatisierung des Cumarisystems nur dann, wenn sich das System der konjugierten  $\pi$ -Bindungen auf die Seitenkette verbreitern kann.<sup>21)</sup> Diese Möglichkeit besteht in Molekülen von Warfarin und Sintron. Die Seitenketten dieser Verbindungen spielen eine grosse Rolle bei der Bildung von aromatischen Strukturen.

c) **Derivate mit Mono- und Dikarbonsäuren** (Abb. 8 und 9). — Abbildung 8 zeigt die UV-Absorptionsspektren von 3-Acetyl- und 3-Propionyl-4-hydroxycumarin und Abb. 9 die UV-Spektren von 3-Butyryl-, 3-Isovaleryl- und 3-Nicotinyl-4-hydroxycumarin. Alle diese Verbindungen, ausgenommen das 3-Nicotinyl-4-hydroxycumarin, stellen eine Gruppe mit sehr ähnlichen Absorptionsspektren dar, was auf die Ähnlichkeit ihrer Struktur hinweist (Formel VII).



R = Alkyl oder Nikotinyl (-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) oder -CH<sub>2</sub>COOH

Auf allen Absorptionskurven ist ein scharfes Maximum bei 300  $m\mu$  und im Bereich zwischen 312—322  $m\mu$  eine konstante Extinktion zu sehen die nach 322  $m\mu$  rasch abfällt. Diese Verbindungen, ausgenommen 3-Malonyl und 3-Nikotinyl-4-hydroxycumarin, haben kein

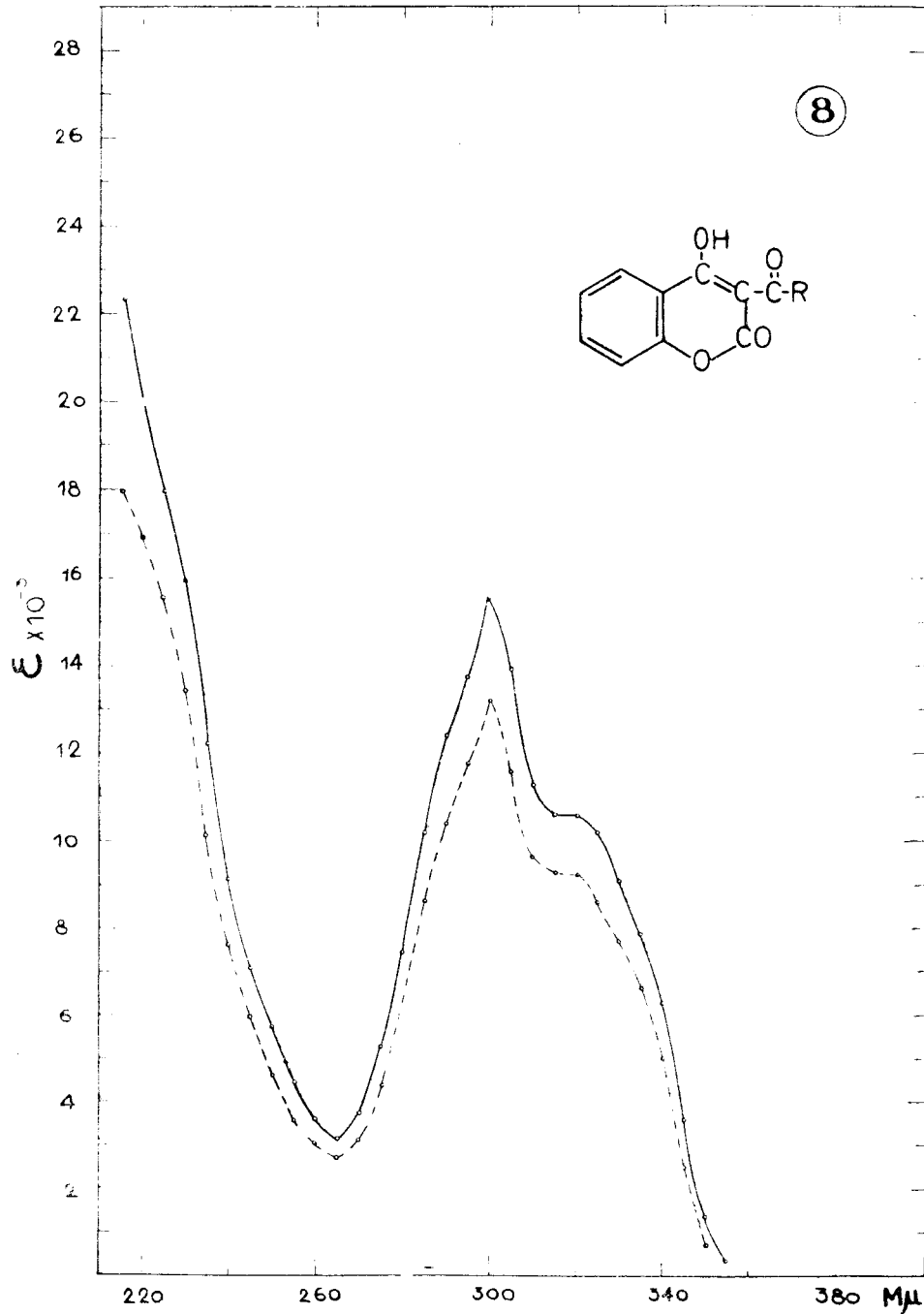


Abb. 8.— Absorption von 3-Acetyl-4-hydroxycumarin ——— und 3-Propionyl-4-hydroxycumarin in Äthanol

Maximum nach 300  $m\mu$ . Dies spricht für die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in 3,4-Stellung und Verbreiterung der konjugierten Doppelbindungen auf die Seitenkette in 3-Stellung. Das erste Maximum

bei 300 m $\mu$  entspricht, wahrscheinlich, der Ketogruppe in der Seitenkette die sich mit der Phenylbande überlagert. Desswegen ist dieses Maximum so scharf ausgeprägt.

Dagegen zeigen die Absorptionsspektren von 3-Malonyl- und 3-Nikotinyl-4-hydroxycumarin ein gut ausgeprägtes Maximum

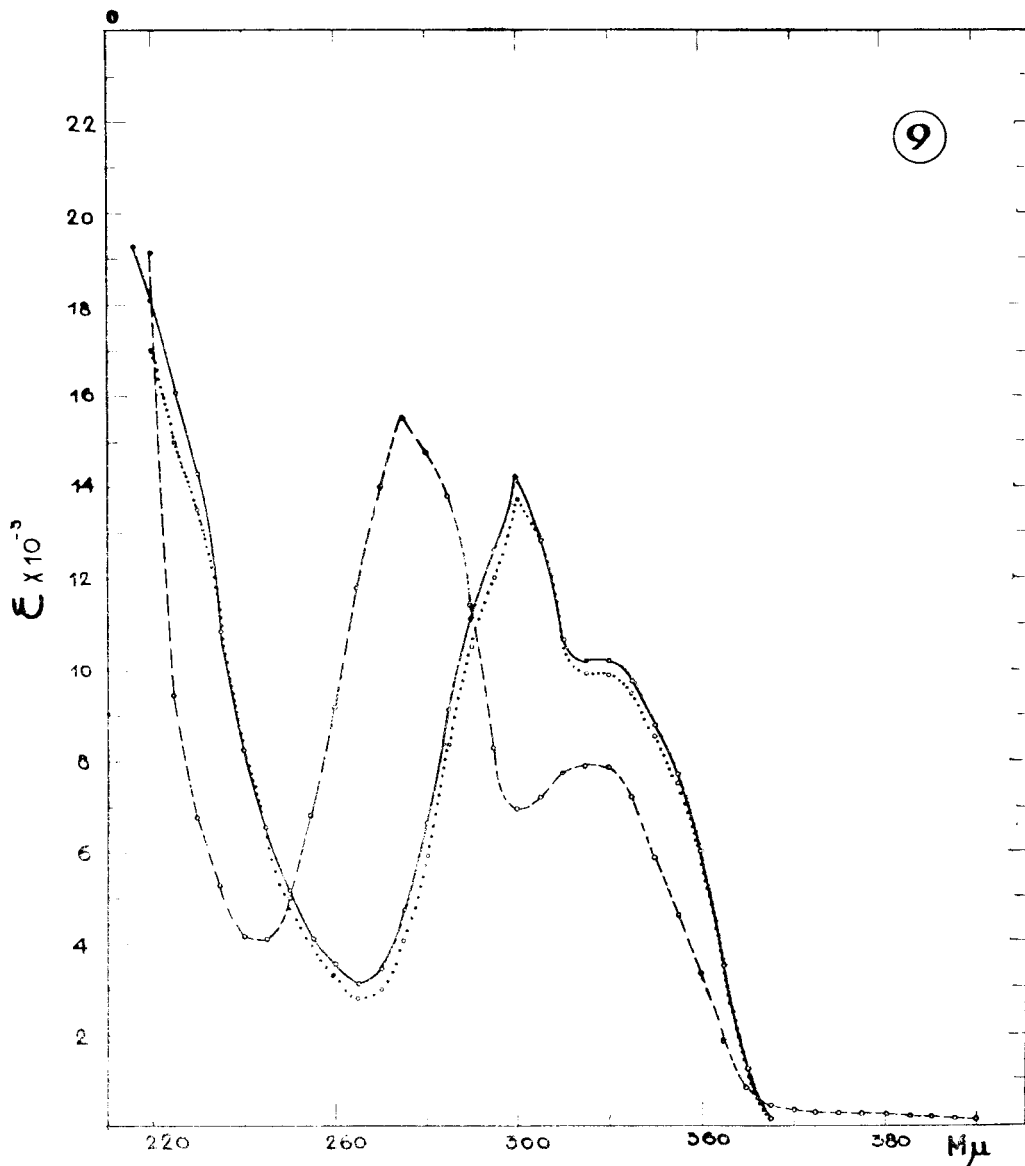


Abb. 9.— Absorption von 3-Butyryl-4-hydroxycumarin ———, 3-Isovaleryl-4-hydroxycumarin .... und 3-Nicotinyl-4-hydroxycumarin - - - - in Äthanol

nach 300 m $\mu$ , weil die Malonsäure- sowie Nikotinsäurereste die konjugierten  $\pi$ -Elektronen auf die Seitenkette verhindern. So ähnlich haben auch die 3-Alkylderivate des 4-Hydroxycumarins eine intensive Absorption nach 300 m $\mu$ , weil auch hier keine Möglichkeit zur Verbreiterung der  $\pi$ -Elektronen auf die Seitenkette besteht. Hier bleiben die  $\pi$ -Elektronen in 3,4-Stellung lokalisiert, so dass das

3-Äthyl-4-hydroxycumarin, wie Ikawa und Link<sup>9)</sup> fanden, eine gut ausgeprägte Bande mit Maximum nach 300 m $\mu$  hat.

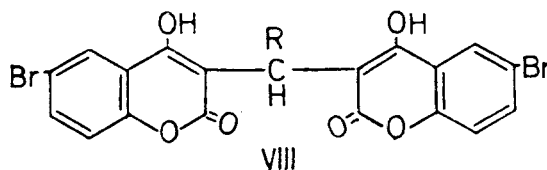
Das 3-Nicotinyl-4-hydroxycumarin (3-Pyridyl-3'-4-hydroxycumarin-ke-ton) hat in der Seitenkette einen Heterocyclus, welcher in 3'-Stellung eine negative Ladung induziert, d.h. hier entsteht eine dichtere Elektronenwolke, weil das Stickstoffatom im Pyridinkern elektrodonore Eigenschaften hat. Da sich der Induktionseffekt mit der Entfernung aber schnell vermindert, ist hier dieser Effekt sehr geschwächt. Dessenwegen bleiben die  $\pi$ -Elektronen in der 3,4-Stellung lokalisiert. Daraus folgt, dass es hier nicht zur Aromatisierung des Cumarinsystems kommen kann. Diese theoretische Betrachtung stimmt mit unseren experimentellen Resultaten überein. Das Spektrum dieser Verbindung ähnelt sehr demjenigen des Cumarins. Durch polarographische Messungen wurde die lokalisierte Doppelbindung bestätigt.

### 3. 4-Hydroxy-6-bromcumarin und seine Derivate

Durch Einführung einer Hydroxylgruppe in 6-Stellung des Cumarinsystems kommt es, im Vergleich mit dem 4-Hydroxycumarin, zur Verschiebung der Absorptionsbanden nach Rot.<sup>18-20)</sup> Wie wir zeigen konnten, wirkt auch ein Bromatom ähnlich wenn man es in 6-Stellung des 4-Hydroxycumarins einführt. Die Einführung von elektrophilen Substituenten in den Benzolring des 4-Hydroxycumarins ruft die stärkere Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in 3,4-Stellung hervor, desswegen haben alle diese Verbindungen gut ausgeprägte Absorptionsbanden nach 300 m $\mu$ .

#### a) Kondensationsprodukte des 4-Hydroxy-6-bromcumarin mit Aldehyden (Abb. 10 bis 13). —

Die Abbildungen 10 und 11 zeigen Absorptionsspektren von einigen 3,3'-Alkyliden-bis-4-hydroxy-6-bromcumarinen und 3,3'-Aryliden-bis-4-hydroxy-6-bromcumarinen die der Struktur (VIII) entsprechen (siehe Tabelle I № 30—35). Alle diese Verbindungen haben sehr ähnliche Spektren, was auch ihrer Konstitutionsähnlichkeit entspricht. Auf den Absorptionskurven dieser Verbindungen sind zwei gut ausgeprägte Maxima zu sehen, das erste bei 284 m $\mu$  entspricht wahrscheinlich der Phenylgruppe und das zweite bei 316 m $\mu$  der Doppelbindung im Lactonring.



R = Alkyl oder Aryl

3,3'-Alkyliden oder Aryliden-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin

Abb. 12 zeigt UV-Absorptionsspektren von 3,3'-Dimethylamino-benzyliden-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin, 3,3'-Piperonaliden-bis-



-4-hydroxycumarin und 3,3'-Piperonyliden-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin. Die erste Verbindung hat drei Maxima bei 274, 284 und 325 m $\mu$ . Die ersten zwei stammen von der Phenylgruppe, doch die Dime-

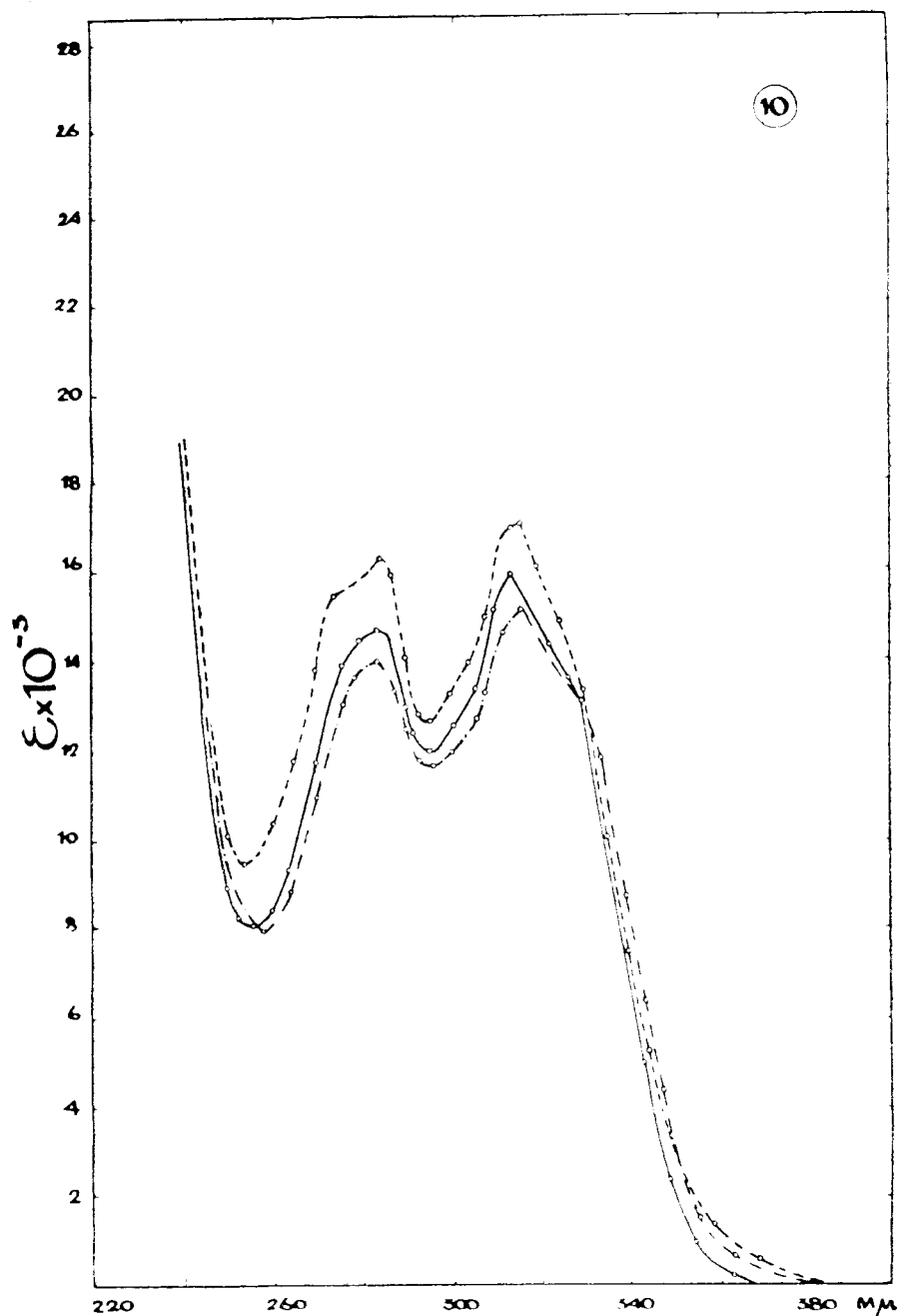


Abb. 10.— Absorption von 3,3'-Äthylidenbis-4-hydroxy-6-bromcumarin ———, 3,3'-Butyliden-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin - - - - - und 3,3'-Propyliden-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin - · - · - in Äthanol

thylaminogruppe ruft eine Schwingungsstruktur hervor. Das dritte Maximum ist charakteristisch für die teilweise lokalisierte Doppelbindung in 3,4-Stellung. Die zwei letztgenannten Verbindungen ha-

ben selbstverständlich ähnliche Absorptionsspektren weil die Substanzen dieselbe Struktur haben, nur sind die Maxima beim Bromderivat nach den längeren Wellen verschoben.

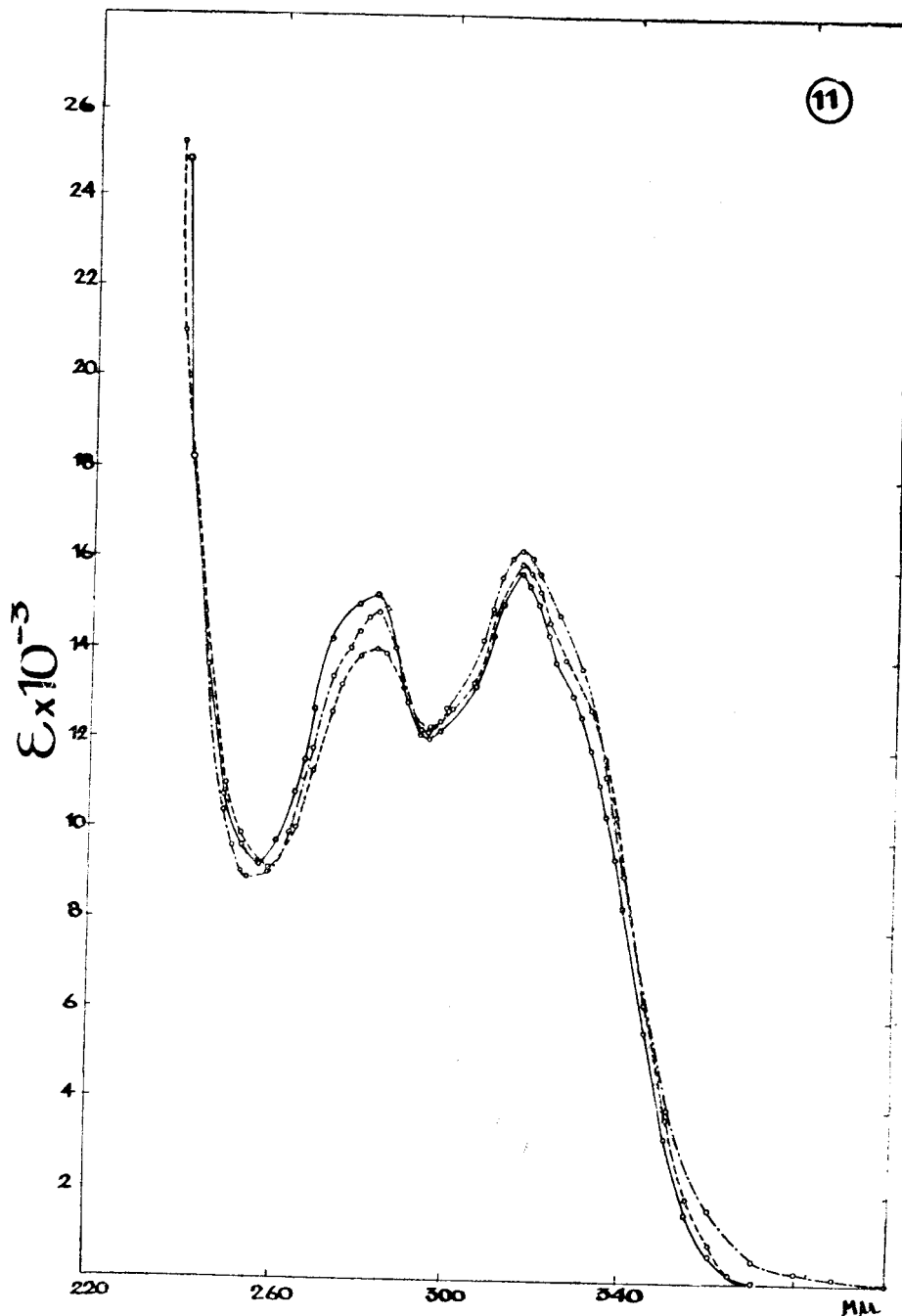


Abb. 11.— Absorption von 3,3'-(m-Oxybenzyliden)-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin ———, 3,3'-(p-Toluiden)-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin — — — und 3,3'-(β-Phenylpropyliden)-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin - · - · - in Äthanol

Abb. 13 zeigt Absorptionsspektren von 3,3'-Salicyliden-, 3,3'-Vanillyliden-, 3,3'-Äthylvanillyliden- und 3,3'-Pyridinyliden(2)-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin.

Von den vier genannten Substanzen ist nur das Absorptionsspektrum der 3,3'-Salicyliden-Verbindung anders geartet, während die drei anderen Spektren gleichen Typus aufweisen d.h. alle haben zwei Maxima. Bei dem Kondensationsprodukt mit Salicylaldehyd

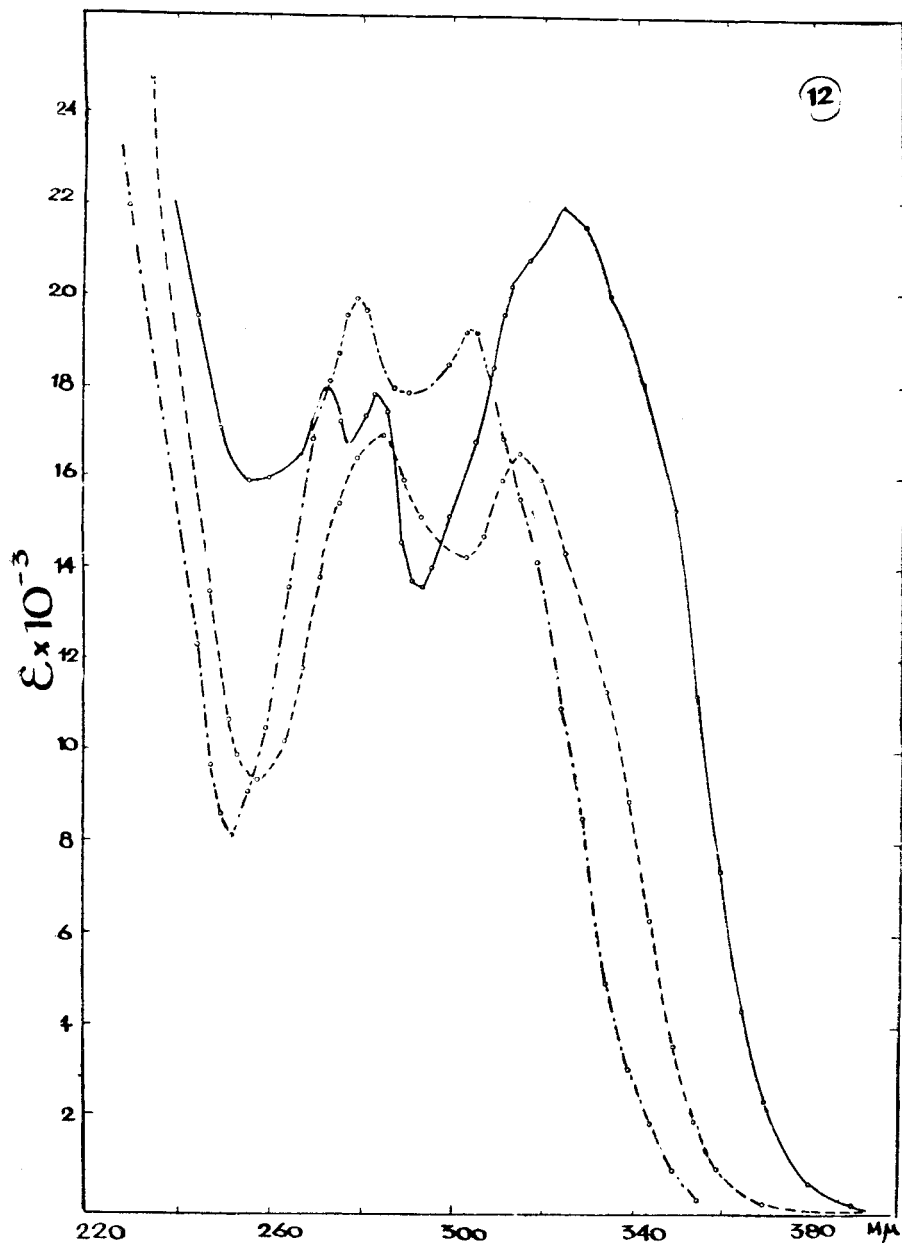


Abb. 12.— Absorption von 3,3'-(p-Dimethylaminobenzyliden)-bis-4-hydroxy-6-bromcoumarin ———, 3,3'-(Piperonyliden)-bis-4-hydroxy-6-bromcoumarin — — — — und 3,3'-(Piperonyliden)-bis-4-hydroxycoumarin —.—.— in Äthanol

kommt es zur intramolekularen Abspaltung von Wasser und zur Bildung einer Sauerstoffbrücke, ähnlich wie bei Verbindung (V), die auf der Absorptionskurve auch drei Maxima besitzt.

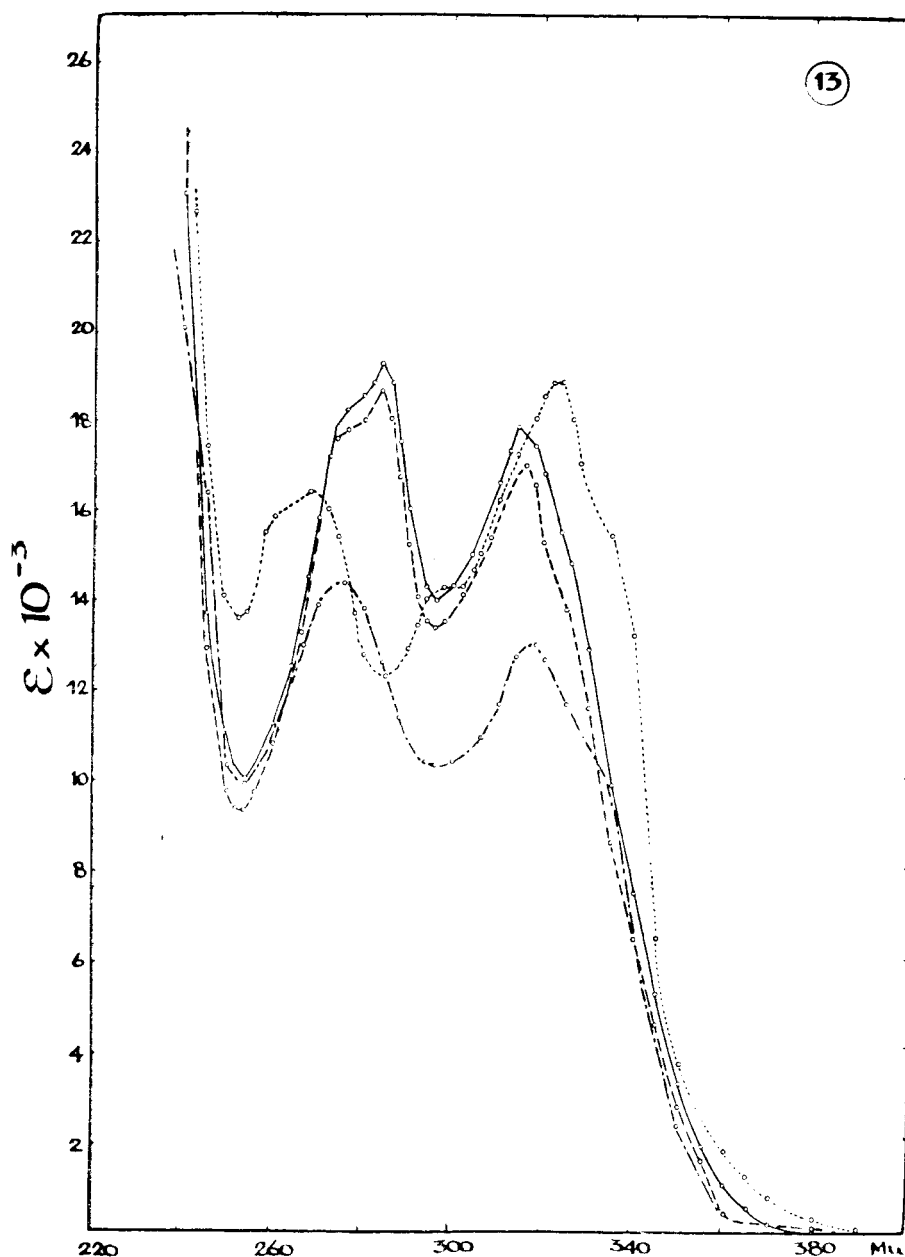


Abb. 13.— Absorption von 3,3'-Äthylvanillylden-bis-hydroxy-6-bromocumarin ———, 3,3'-Vanillylden-bis-4-hydroxy-6-bromocumarin ———, 3,3'-(o-Oxybenzyliden)-bis-4-hydroxy-6-bromocumarin ..... und 3,3'-Pyridinyliden(2)-bis-4-hydroxy-6-bromocumarin —·—·— in Äthanol

**b) Kondensationsprodukte des 4-Hydroxy-6-bromocumarins mit Monocarbonsäuren (Abb. 14 und 15)**

Abb. 14 und 15 zeigen UV-Spektren von 3-Alkyl-acyl-4-hydroxy-6-bromocumarinen und zwar: 3-Acetyl-, 3-Propionyl-, 3-Butyryl-, 3-Isobutyryl- und 3-Isovaleryl-4-hydroxy-6-bromocumarin. Alle diese Verbindungen haben sehr ähnliche Absorptionskurven mit zwei Ma-

xima bei 305 m $\mu$  und 335 m $\mu$ . Zum Unterschied von den 3-Alkyl-  
-acyl-4-hydroxycumarinen (Formel VII) haben diese Verbindungen  
im Bereich nach 300 m $\mu$  ausgeprägte Absorptionsmaxima, was auf

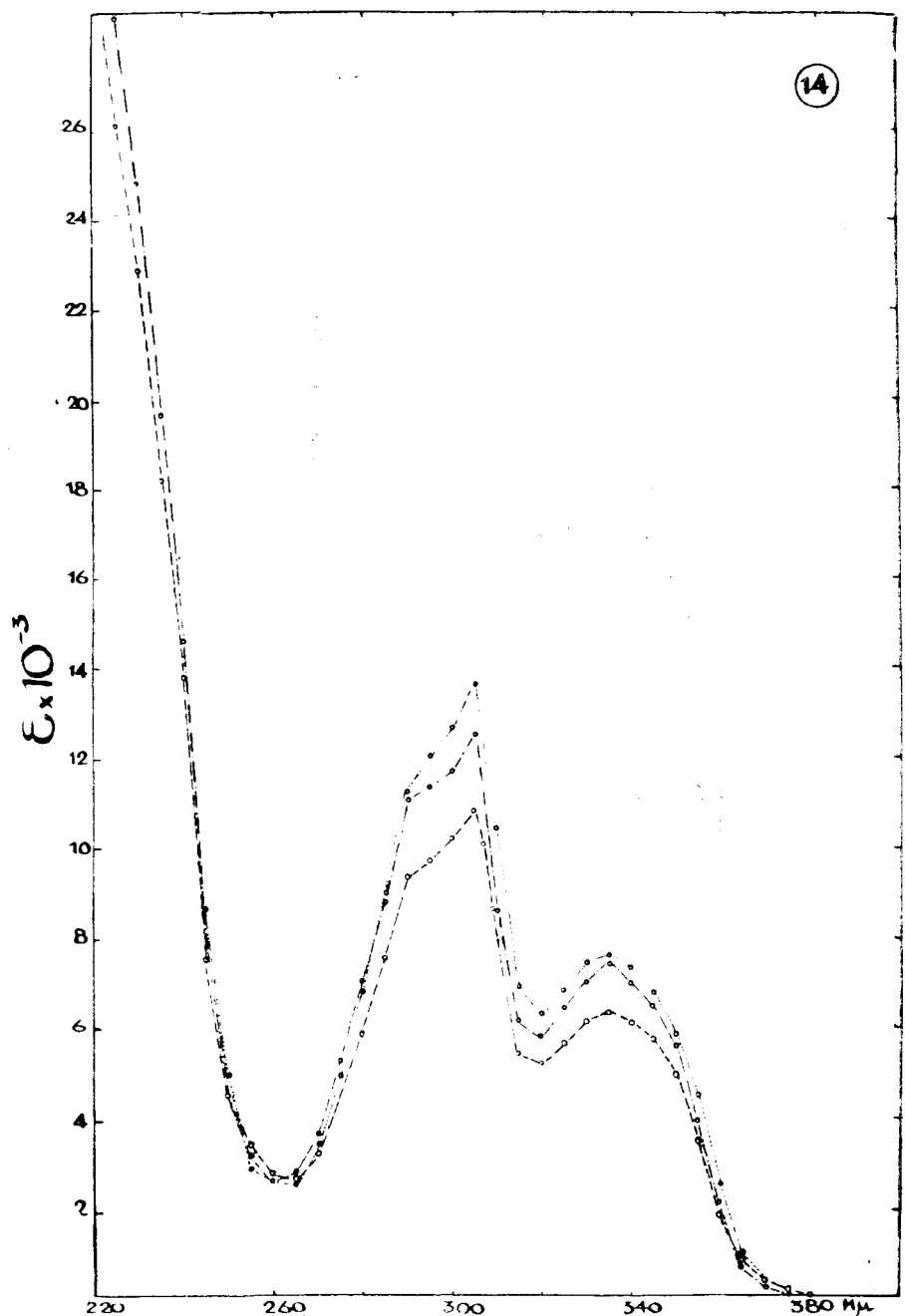


Abb. 14.— Absorption von 3-Acetyl-4-hydroxy-6-bromocumarin — — — —, 3-Propionyl-4-hydroxy-6-bromocumarin — · — · — und 3-Isovaleryl-4-hydroxy-6-bromocumarin · · · · · in Äthanol

eine beträchtliche Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen zwischen der 3,4-Stellung des Cumarinsystems hinweist. Die kurze Seitenkette einerseits und das Bromatom als starker Elektronenacceptor ander-

seits wirken gegen die Verbreiterung der Potentialmulde in die Seitenkette. Die Phenyl- und Ketobande (zwischen 290—305 m $\mu$  überlagern sich, aber hier ist diese Überlagerung besser zu sehen als bei den 3-Alkyl-acyl-4-hydroxycumarinen.

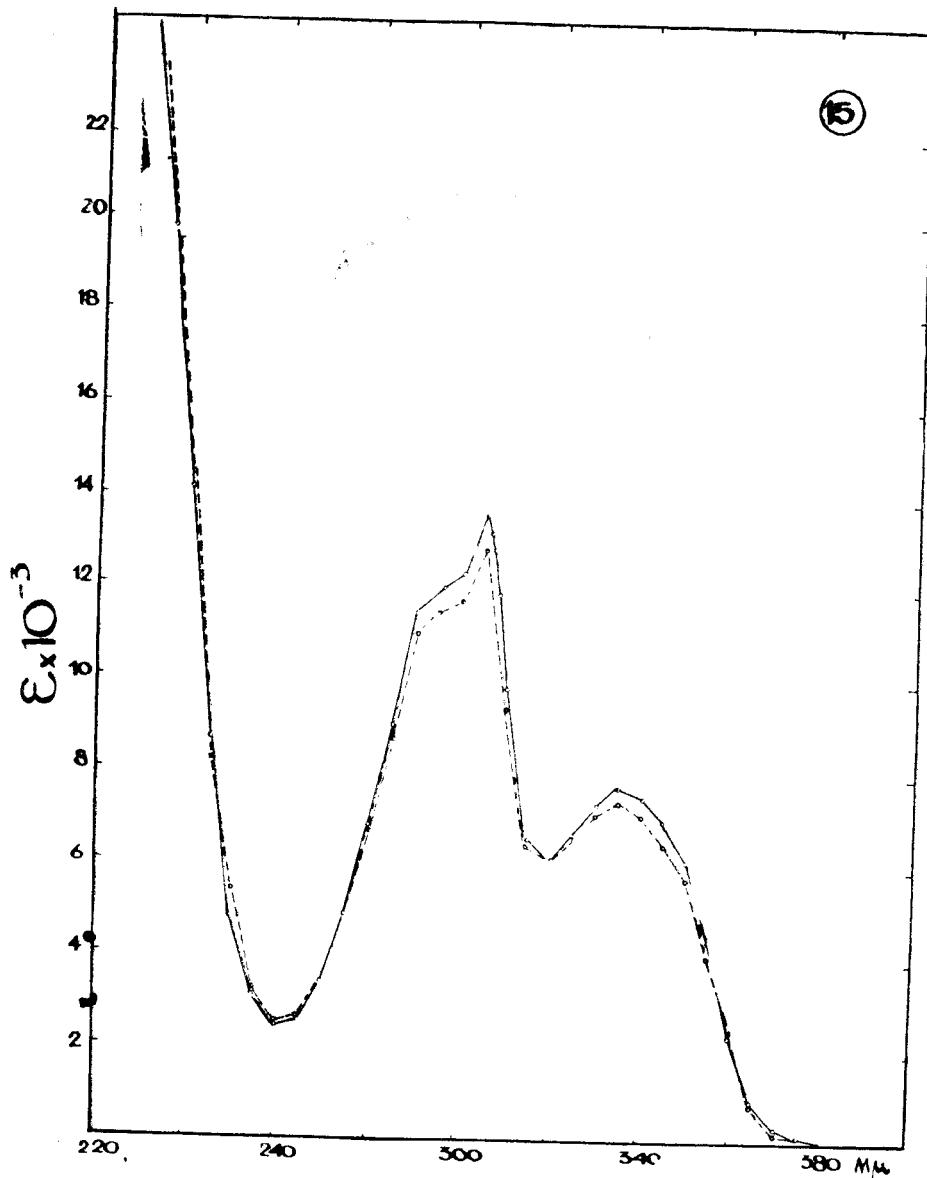


Abb. 15.— Absorption von 3-Butyryl-4-hydroxy-6-bromocoumarin — — — — — und 3-Isobutyryl-4-hydroxy-6-bromocoumarin ————— in Äthanol

#### 4. Das 4-Hydroxy-6,7-benzocoumarin und seine Derivate

Diese Verbindungen haben ein Benzol-Cumarinsystem und stellen dadurch eine besondere Gruppe dar. Die Ausgangssubstanz wurde aus 3-Hydroxy-2-naphthalin-carbonsäuremethylester dargestellt.

a) Kondensationsprodukte von 4-Hydroxy-6,7-benzocumarin (IX) mit Aldehyden (Abb. 16)

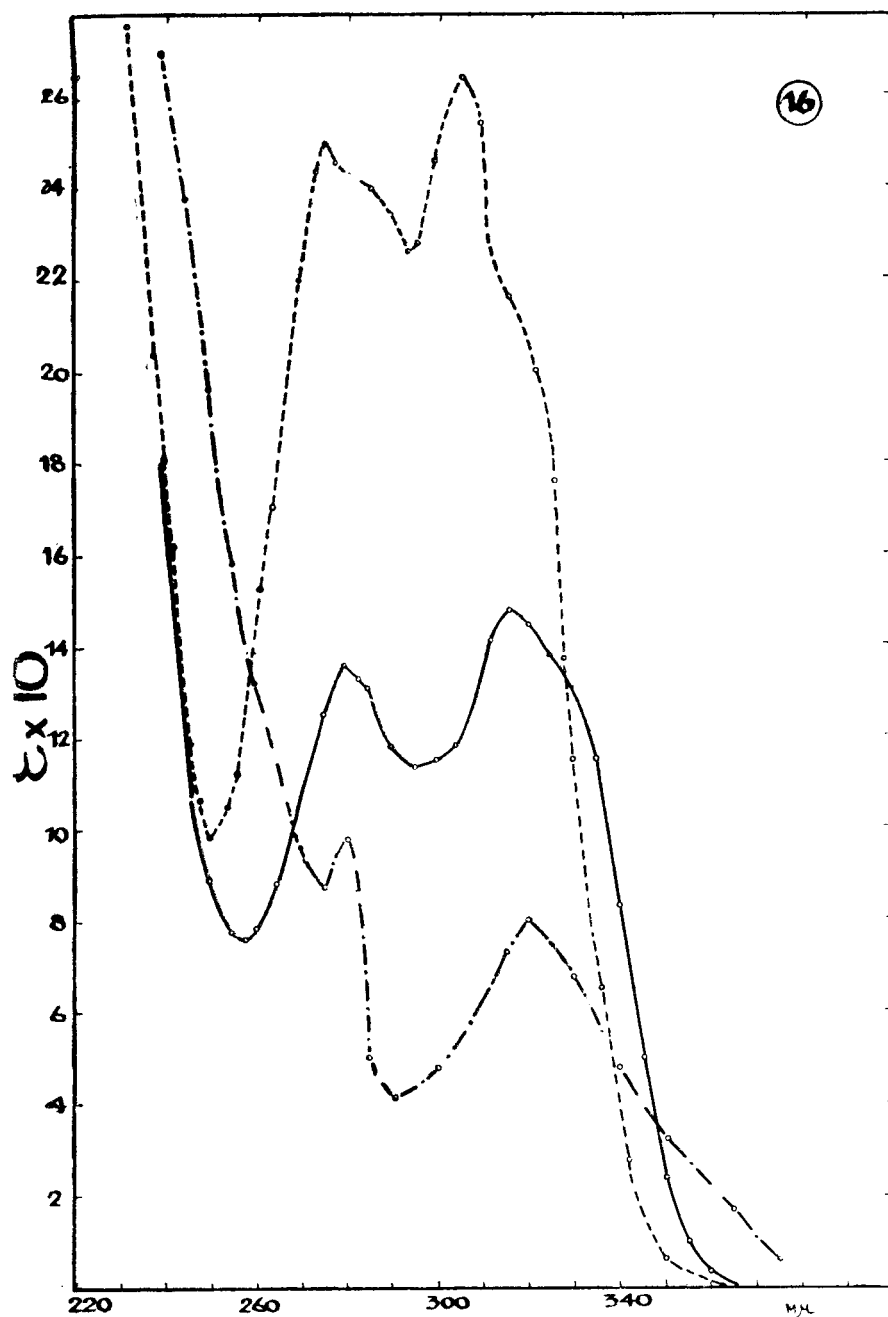
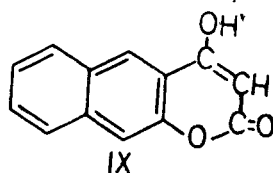


Abb. 16.— Absorption von 3,3'-Methylen-bis-4-hydroxycumarin -----, 3,3'-Methylen-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin ———— und 3,3'-Methylen-bis-4-hydroxy-6,7-benzocumarin —.—.— in Äthanol

Die tricyklische Verbindung 4-Hydroxy-6,7-benzocumarin (IX) haben wir mit verschiedenen Aldehyden kondensiert. Als das einfachste



Beispiel dieser Klasse haben wir nur das UV-Spektrum von 3,3'-Methylen-bis-4-hydroxy-6,7-benzocumarin (X) (Kondensationsprodukt mit Formaldehyd) gemessen.

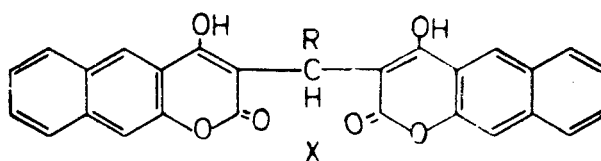


Abb. 16 zeigt das Absorptionsspektrum der Verbindung (X) und zum Vergleich auch die UV-Spektren von Dicumarol und 3,3'-Methylen-bis-4-hydroxy-6-bromcumarin. Alle diese drei Absorptionsspektren zeigen untereinander gewisse Ähnlichkeit. Hier beobachten wir die früher schon erwähnte Regelmässigkeit d.h. die Verschiebung der Absorptionsbanden zu den längeren Wellen durch Einführung von Brom in 6-Stellung im Verhältnis zum Dicumarol. Auf der Absorptionskurve des 3,3'-Methylen-bis-4-hydroxy-6,7-benzocumarins sieht man noch eine stärkere Verschiebung, die durch einen weiteren Benzolkern hervorgerufen wurde. Bei dieser Verbindung ist, durch schwache Löslichkeit der Substanz in Äthanol, eine kleinere Intensität der Extinktion zu sehen.

**b) Kondensationsprodukte von 4-Hydroxy-6,7-benzocumarin mit Carbonsäuren (Abb. 17)**

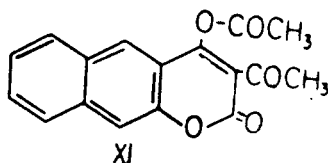


Abbildung 17 zeigt UV-Absorptionsspektren von zwei Verbindungen die durch Kondensation der Verbindung (IX) mit Essigsäure



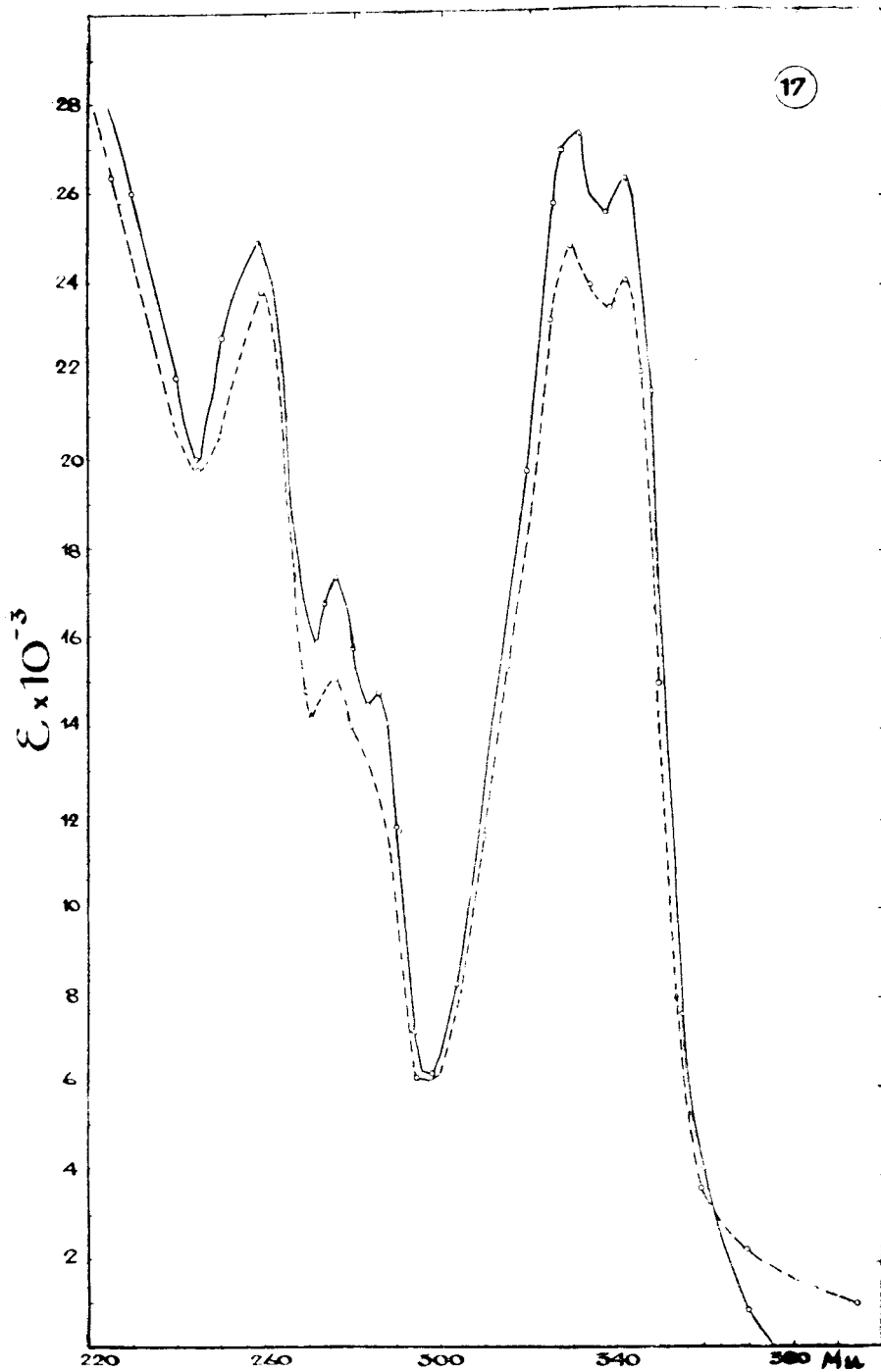
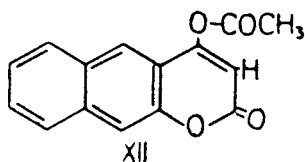


Abb. 17.— Absorption von 4-Acetoxy-6,7-benzocumarin ———, und 3,3'-Acetyl-4-acetoxy-6,7-benzocumarin - - - - in Äthanol

entstanden sind und zwar vom 3-Acetyl-4-acetoxy-6,7-benzocumarin (XI) und 4-Acetoxy-6,7-benzocumarin (X).



Die grosse Ähnlichkeit der beiden Absorptionsspektren bewiesen die gleichheit der Struktur dieser Verbindungen. Die intensive Absorption nach 300  $\mu$  deutet wieder auf Lokalisierung der Doppelbindung in 3,4-Stellung des Benzocumarinsystems. Bei diesen Verbindungen kommen die Carbonylgruppen in dem Acetylrest zum Ausdruck und dadurch kann man die Maxima bei 276  $\mu$  bzw. 286  $\mu$  erklären. Das erste Maximum rief wahrscheinlich der Naphthalinrest hervor. Die intensiven anderen Banden bei 330 (332) und 342  $\mu$  stammen von der lokalisierten  $\pi$ -Bindung in 3,4-Stellung.

Der Benzolkern im Molekül des 4-Hydroxycumarins spielt, wie wir zeigten, bei der Stabilisierung bzw. Aromatisierung des Laktorings, eine wichtige Rolle. In den Verbindungen (IX, X, XI, und XII) ist das Cumarinsystem durch noch einen Benzolkern verbreitert worden. Dadurch entstand ein Naphthalin- $\alpha$ -pyronsystem. Hier kommt es zu einer grösseren Veränderung der inneren Struktur. Wie bekannt herrscht im Naphthalinsystem keine vollständige Symmetrie der Bindungen. Naphthalin hat weniger ausgeprägte aromatische Eigenschaften als Benzol. Daraus folgt, dass durch Verbreiterung des Cumarinsystems mit noch einem Benzolkern die Fähigkeit der Stabilisation des ganzen Systems vermindert ist. Deshalb ist es verständlich, dass die  $\pi$ -Elektronen in 3,4-Stellung auch bei den Verbindungen (XI und XII) lokalisiert bleiben. Das ruft wieder die intensivere Absorption im breiteren Bereich zwischen 330—342  $\mu$  hervor.

#### EXPERIMENTELLES

Alle Substanzen wurden vor der Messung wie für Mikroanalyse gereinigt. Die chemisch reinen Substanzen wurden in redestillierten Äthanol p.a. gelöst und die Lösungen bis zur Konzentration  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/lit verdünnt. Die UV-Absorptionsspektren wurden mit einem photoelektrischen Quarzspektrophotometer UNICAM S.P. 500 und auch mit einem Spektrophotometer BECKMAN Model DU aufgenommen. Dabei wurden Quarzküvetten von 1 cm verwendet. Die Absorption wurde im Bereich von 220 bis 400  $\mu$  gemessen. Die Resultate der Messungen sind in den Absorptionskurven Abb. 1 bis 17 und in der Tabelle 1 eingetragen. In den Diagrammen sind molare dekade Extinktionskoeffizienten  $\epsilon \times 10^{-3}$  als Funktion der Wellenlängen in  $\mu$  ausgedrückt. Wir wählten ein solches Koordinatensystem weil für die Interpretation der hier behandelten Probleme die UV-Absorption der C = C-Doppelbindung in 3,4-Stellung des Cumarinsystems, sowie der Einfluss der Substituenten auf die Feinstruktur dieses Systems, besser zum Ausdruck kommt.

TABELLE I

Verbindung	Abb	Maximum bei $\mu$
1. CUMARIN	1	275, nach 300
2. 3,4-Dihydro-	2	(275)
3. 3,4-Dibrom-	2	(280)
4. 6-Glukosido-7-hydroxy- (Äskulin)	3	246 (300) 335
5. Äskulin-pentaacetyl	3	275 325
6. 6,7-Dihydroxy-(Äskuletin)	3	260 300 355
7. 6-Methoxy-7-hydroxy-8-glukosido- (Fraxin)	4	230 345
8. Fraxin-pentaacetyl	4	280 335
9. 6-Methoxy-7,8-dihydroxy- (Fraxetin)	4	342
10. 4-HYDROXYCUMARIN	1	280 288 305
11. 3,3'-Methylen-bis- (Dicumarol)	6,16	275 305
12. 3,3'-Benzyliden-bis-	5	280 305
13. 3,3'-m-Oxybenzyliden-bis-	5	280 305
14. 3,3'-Salicyliden-bis-	5	267 290 315
15. 3,3'-p-Toluiden-bis-	5	280 305
16. 3,3'-Piperonyliden-bis-	12	280 305
17. Diäthyläther-3,3'-benzyliden-bis-	6	280 305
18. Diäthyläther-3,3'-m-Oxybenzyliden-bis-	6	280 305
19. Diäthyläther-3,3'-p-toluiden-bis-	6	260 305
20. 3- $\alpha$ -Acetonyl-benzyl- (Warfarin)	7	260 270 305
21. 3- $\alpha$ -Acetonyl-4'-nitrobenzyl- (Sintron)	7	275 285
22. 3-Acetyl	8	300 (320)
23. 3-Propionyl-	8	300
24. 3-Butyryl-	9	300
25. 3-Isovaleryl-	9	300
26. 3-Nikotinyll-	9	275 330
27. 3-Malonyll-	9	275 330
28. 4-HYDROXY-6-BROM-CUMARIN	1	286 298 310
29. 3,3'-Methylen-bis-	16	280 316
30. 3,3'-Äthyliden-bis-	10	284 314
31. 3,3'-Propyliden-bis-	10	284 316
32. 3,3'-Butyliden-bis-	10	284 316
33. 3,3'-m-Oxybenzyliden-bis-	11	284 316
34. 3,3'-p-Toluiden-bis-	11	284 316
35. 3,3'- $\beta$ -Phenyl-propyliden-bis-	11	284 316

## LITERATURA

- 1) R. H. Goodwin, B. M. Pollock, Arch. Biochem. Biophys., **49** (1954) 1.
- 2) A. Mangini, R. Passerini, Gazz. chim. Ital., **87** (1957) 243.
- 3) M. Deželić, M. Trkovnik, Croat. Chem. Acta., **33** (1961) 209; **35** (1963) 43.
- 4) J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc., **75** (1953) 3521.
- 5) F. Arndt, L. Loewe, R. Ün, E. Ayca, Chem. Ber., **84** (1951) 319.
- 6) G. Graillot, Bull. Soc. Chim. Biol., **33** (1951) 1584.
- 7) P. Pernich, M. Gallagher, J. Soc. Cosmetic Chemists, **2** (1950) 92.
- 8) T. Tasaki, Acta Phytochim. (Japan), **3** (1927) 21., cf. cit. 1.
- 9) M. Ikawa, K. Link, J. Am. Chem. Soc., **72** (1950) 4373.
- 10) E. Ziegler, H. Junek, Mh. Chem., **86** (1955) 31.
- 11) D. N. Robertson, K. P. Link, J. Am. Chem. Soc., **75** (1953) 1883.
- 12) H. Böhme, T. Severin, Arch. Pharm., **290** (1957) 285.
- 13) B. K. Ganguli, P. Bagchi, J. Org. Chem., **21** (1956) 1415.
- 14) E. Cingolani, Ann. Chim. (Roma), **47** (1957) 557.
- 15) A. Mangini, R. Passerini, loc. cit. 2.
- 16) V. M. Thakor, N. M. Shah, J. Univ. Bombay, Sec. A. **16** (1947) 38., cf. C. A. **42** (1948) 4171 g.
- 17) W. R. Sullivan, C. H. Huebner, M. A. Stahmann, K. P. Link, J. Am. Chem. Soc., **65** (1943) 2288.
- 18) V. C. Farmer, R. H. Thompson, Chem. Ind. (London), **12** (1957) 112.
- 19) V. C. Farmer, Spectrochem. Acta, **10** (1959) 870.
- 20) J. F. Garden, N. F. Hayes, R. H. Thompson, J. Am. Chem. Soc., **78** (1956) 3315.
- 21) M. Deželić, M. Trkovnik, Glasnik Društ. hem. tenol. NRBiH, **9** (1960) 5.

## IZVOD

### O apsorpcionim spektrima kumarinâ

M. Deželić, M. Trkovnik i M. Zovko

Određivali smo apsorpcione spektre kumarina i kumarinskih derivata, napose 4-hidroksikumarina, u području između 200—400 m $\mu$ . Posebnu pažnju obratili smo apsorpciji u području nakon 300 m $\mu$ .

Na osnovu naših mjerenja proizlazi, da svi kumarinski derivati, koji imaju lokalizirane  $\pi$ -elektrone u položaju 3,4 kumarinskog sistema, posjeduju karakterističnu apsorpciju u području nakon 300 m $\mu$ . Ako se hidriranjem ili bromiranjem C = C -dvostruka veza u položaju 3,4 zasiiti, potpuno nestaje spomenute karakteristične apsorpcije.

Nadalje smo konstatairali, da kod djelomične delokacije  $\pi$ -elektrona iz položaja 3,4 u laktoskom prstenu, koja nastupa uslijed kumarin-kromonske tautomerije kod 4-hidroksikumarina i brojnih njegovih derivata, također dolazi do znatnih promjena u apsorpcionom spektru s obzirom na apsorpciju nakon 300 m $\mu$ . Još jače promjene u apsorpciji zapazili smo kod veće ili potpune delokacije  $\pi$ -elektrona iz položaja 3,4 kumarinskog sistema. Ovakvi slučajevi nastaju kada se  $\pi$ -elektroni mogu proširiti na bočni lanac supstituiran u položaju 3. U tom slučaju dolazi do aromatizacije laktoskog prstena i stabilizacije čitavog kumarinskog sistema. Uslijed mezomernog stanja odn. rezonantne energije taj je sistem postao znatno stabilniji, što se zapaža na promjeni apsorpcionog spektra. Na primjer kada je u položaju 3 supstituiran alkil-acilni ostatak (propionil, butiril i dr.) ili još očitije kod 3-( $\alpha$ -acetoni-benzil)-4-hidroksikumarina (Warfarina) ili kod 3-( $\alpha$ -acetoni-4'-nitrobenzil)-4-hidroksikumarina (Sintrona). Kod ovog posljednjeg potpuno nestaje karakteristične apsorpcije nakon 300 m $\mu$ .

Primljeno 1. septembra 1963.

LABORATORIJ ZA ORGANSKU HEMIJU I BIOHEMIJU  
HEMIJSKI INSTITUT  
UNIVREZITET — SARAJEVO

## O NEKIM KOMPLEKSNIM SPOJEVIMA NIKOTINA I NJIHOM INSEKTICIDNOM DJELOVANJU

M. Deželić i B. Nikolin\*)

Laboratorij za organsku hemiju i biohemiju, Hemijski institut, Univerzitet u Sarajevu.

Priredili smo niz novih kompleksnih spojeva nikotina sa kiselinama i bakarnim solima sa ciljem da ispitamo njihovo insekticidno djelovanje. Naša ispitivanja su pokazala da neki sintetizirani kristalizirani spojevi nikotina sa aromatskim kiselinama posjeduju vrlo efikasnu insekticidnu aktivnost, što se moglo zaključiti iz provedenih eksperimenata na biljnoj uši *Aphis (Doralis)* viburni.

Nikotin i rastvori nikotina u vodi nekada su se mnogo upotrebljavali za prskanje naročito voćaka, jer je nikotin izvanredno efikasan kontaktni insekticid. Dakako da sam nikotin ima i negativnih osobina, a to je u prvom redu njegova velika otrovnost za čovjeka i toplokrvne životinje, a u drugom redu njegova nepostojanost.

Sintetski organski insekticidi potisnuli su upotrebu nikotina, a međutim poznato je da mnogi insekti postaju rezistentni prema sintetskim insekticidima. Ove činjenice ukazuju na to da se prirodni insekticidi nikotin i piretrin, i pored mnogih sintetskih insekticida, još uvijek veoma cijene.

Nikotin i njegovi preparati počeli su se primjenjivati kao insekticidi još prije 200 godina<sup>1)</sup>. Nikotin je prvobitno primjenjivan u obliku duvanske prašine i duvanskog vodenog ekstrakta sa varijabilnim količinama nikotina. Zatim se počela upotrebljavati vodena otopina nikotin-sulfata kao efikasno insekticidno sredstvo<sup>2)</sup>. Dodavanjem rastvora sapuna nikotin-sulfatu postiže se veći insekticidni efekat<sup>3)</sup>. Velika mana nikotina je njegova nestabilnost na zraku i svijetlosti. Međutim u obliku kristaliziranih soli nikotin je stabilan pa smo zbog toga nastojali da priredimo njegove razne kristalizirane spojeve.

\*) Hemijski institut, Medicinski fakultet u Sarajevu.

U praksi, osim nikotin-sulfata, primijenjuju se još slijedeće soli, ali u ograničenoj mjeri: nikotin-oleinat<sup>4</sup>), nikotin-tartarat, nikotin-naftenat, nikotin-tanat, nikotin-laurat, nikotin-linolenat, nikotin-stearat<sup>5</sup>), nikotin-alginat, nikotin-humat, nikotin-kazeinat i još neki drugi.

Naša istraživanja vršena su sa ciljem da priredimo stabilne kristalizirane spojeve nikotina s aromatskim kiselinama, kao i njihove kompleksne soli sa bakrom, u želji da zaštitimo nikotinsku molekulu od oksidativnog raspadanja. Vezavši nikotin u stabilan kristaliziran spoj, koji bi bio efikasan insekticid, bio bi ujedno manje toksičan za čovjeka.

Priredili smo niz raznih spojeva nikotina sa kiselinama među njima kristalizirane spojeve nikotina sa slijedećim aromatskim kiselinama: galnom, gentizinskom, 1-naftol-2-karbonskom, p-amino-salicilnom, N-acetil-p-aminosalicilnom, benzidin-2, 2'-disulfonskom, 2,4-dinitrofenilsirćetnom<sup>6</sup>), n-acetil-4-nitroantranilnom i 4-nitroantranilnom kiselinom, koje smo detaljnije ispitali.

Budući da nikotin i njegove soli grade kompleksne soli sa mnogim metalima i metalnim solima priredili smo niz spojeva naprijed navedenih nikotinskih soli sa bakarnim acetatom. Interesantno je bilo ispitati kako će uvođenje bakarne komponente, sa svojim fungicidnim svojstvima, uticati na insekticidnu efikasnost ovih spojeva. Prilikom priređivanja ovih metalnih kompleksnih soli nastojali smo da riješimo slijedeće probleme.

1) Da li u nagrađeni kompleks ulazi metalni katjon ili čitava molekula metalne soli.

2) Nastaju li isti reakcioni produkti ako unosimo u reakciju dvije komponente: nikotinsku so i bakarnu so, ili ako unosimo istovremeno tri komponente: nikotin, kiselinsku komponentu i bakarnu so.

Da bi odgovorili na prvo postavljeno pitanje priredili smo soli bakarnog acetata i bakarnog sulfata sa slijedećim nikotinskim solima: nikotin-salicilat i nikotin-1-naftol-2-karbonskom kiselinom. Pri samom radu konstatovali smo da su soli rađene sa bakarnim sulfatom redovno imale manje reakcione prinose i to nekada čak upola manje nego soli rađene sa bakarnim acetatom. Pored toga spojevi sa bakarnim sulfatom su se prilikom rada osmolili i teško čistili. Srednja vrijednost elementarnih analiza bakra, za nikotin-salicilat sa bakarnim acetatom iznosila je 21%, a za spoj sa bakarnim sulfatom 14%. Na različite vrijednosti za bakar, u ovisnosti sa kojom smo bakarnom soli radili, našli smo i kod soli nikotin-galata i nikotin-1-ol-2-naftoata. Na osnovu ovih rezultata mogli smo zaključiti da u kompleks nikotinskih spojeva sa bakarnim solima ulazi uz metalni katjon i anjon. Ovi rezultati su u saglasnosti sa radovima koje su publicirali Babak i Kangramanova<sup>7</sup>), Babak i Kondrasov<sup>8</sup>), Burkat<sup>9</sup>), Smith<sup>10</sup>). Svi spomenuti autori u svojim radovima navode, da kod priređivanja kompleksnih metalnih soli sa nikotinom anjon pratilac metala uvijek ulazi u građu soli.

Pošto smo dobijali veće prinose nikotinskih kompleksa sa bakarnim acetatom i jer su se oni dali lakše čistiti priređivali smo spojeve samo sa bakarnim acetatom.

Da bi odgovorili na drugo pitanje: da li dobijamo iste krajne produkte ako unosimo u reakciju nikotinsku so i metalnu so, ili ako unosimo pojedinačno komponente nikotin, kiselinu i bakarnu so, radili smo neke od priređenih soli paralelno na obadva načina. Nakon analize uvijek smo dobijali identične rezultate. Smatramo da je sa svim svejedno kojim putem išli krajnji reakcioni proizvod je uvijek isti.

Soli smo priređivali obično tako što smo nikotinsku so otapali u nekom organskom otalu, najčešće alkoholu, i u zasićenu otopinu nikotinske soli dodavali vodenu zasićenu otopinu bakarnog acetata, odnosno zasićenoj otopini kiseline dodavali smo istovremeno nikotin i otopinu bakarnog acetata. Nakon dodatka bakarnog acetata obično je otopina poprimila karakterističnu boju i poslije kraćeg ili dužeg stajanja taložili su se kristali. Kod soli, koje su teže kristalizirale precipitaciju smo obično vršili sa etrom ili acetonom. Nastali talog je ofiltriran, sušen i kasnije ispiran vodom i alkoholom. Sve soli su stabilne i vrlo slabo se otapaju u vodi.

Sastav sintetiziranih metalnih kompleksnih nikotinskih spojeva utvrdili smo na osnovu kvantitativnog određivanja bakra i azota. Gdje nismo određivali mikroanalitički azot, kvantitativno smo izdvajali nikotin u obliku dipikrata. Iz alkalizirane otopine nikotinskih spojeva destilacijom sa vodenom parom izolirali smo nikotin. Kod nekih spojeva ekstrakciju nikotina vršili smo sa eterom<sup>11)</sup> i nakon toga u obadva slučaja nikotin taložili sa pikrinskom kiselinom u obliku nikotin-dipikrata.

Prije ispitivanja insekticidne aktivnosti priređenih spojeva, ispitivali smo neke od njih na akutni toksicitet.<sup>13)</sup> Na osnovu ovih ispitivanja zaključili smo da toksičnost ovih spojeva potječe od nikotinske komponente, a da prisutna kiselina ne utiče bitno na toksicitet.

## EKSPERIMENTALNI DIO

Kod priređivanja bakarnih kompleksnih spojeva nikotina upotrebljavali smo neutralni bakar (II)-acetat (Kupfer-(II)-acetat, neutral puriss. »Ciba«).

**Bakarna so nikotin-gentizinata.** — Alkoholnoj otopini gentizinske kiseline (1,54 g = 0,01 mol) doda se 1,62 g nikotina (0,01 mol). Na ovako priređenu smjesu doda se zasićena vodena otopina bakarnog acetata. Stajanjem se ubrzo izdvaja smeđi talog, koji se odfiltrira, suši i ispire mlakim etanolom i vodom. Ovako priređena supstancija nije se talila do 300° C. Ne otapa se u vodi ni u etalonu. Za analizu sušeno u vakumu na sobnoj temperaturi.

Anal. : 3,310 mg supst. : 1,000 mg CuO : 3,262 mg supst. : 1,031 mg CuO.

$C_{10}H_{11}N_2 \cdot C_7H_9O_4 \cdot 4Cu(CH_3COO)_2$ , (1042.97) Rač.: Cu 24,03%; Nađ.: Cu 24,21% 23,75%

Anal.: 5,160 mg supst.: 0,139 ml N<sub>2</sub> (710 mm Hg, 22° C); Rač.: N 2,96%; Nađ.: N 2,90%.

**Bakarna so nikotin-N-acetil-4-nitroantranilata.** — 2,24 g N-acetil-4-nitroantranilne kiseline (0,01 mol) otopi se u toplom alkoholu i doda 1,62 g nikotina (0,01 mol). Dodatkom zasićene vodene otopine bakarnog acetata i hlađenjem, nakon kraćeg vremena, ispada svjetlozelen talog. Spoj je prečišćavan dugim

ispiranjem toplom vodom i alkoholom. Grijanjem supstancija mijenja boju na 220° C, a tali se na 249° C, uz nadimanje. Sagorijeva uz pojavu eksplozije i intenzivno razvijanje žuto obojenih para. Za analizu supstancija je sušena u vakumu na sobnoj temperaturi. Ne otapa se u vodi i alkoholu.

Anal.: 4,861 mg supst.: 0,637 mg CuO;  
 $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_9H_8O_5N_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ , (568,05), Rač.: 11,11% Cu; Nađ.: 10,46% Cu.

Anal.: 3,179 mg supst.: 0,269 ml N<sub>2</sub> (710 mm Hg, 22° C), Rač.: N 9,86%; Nađ.: N 10,03%.

**Bakarna so nikotin-benzidin-2,2'-disulfonata.** — 3,44 g 2,2'-Benzidindisulfonske kiseline (0,01 mol) otopi se u toploj vodi i na to doda 0,81 g nikotina (0,005 mola) i zasićena vodena otopina bakarnog acetata, uz intenzivno miješanje. Dodatkom acetona reakcionoj smjesi precipitira žutozelen talog, ispiran acetonom i sušen, ne tali se do 300° C. Za analizu sušeno u vakumu na sobnoj temperaturi.

Anal.: 3,722 mg supst.: 0,620 mg CuO  
 $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_{12}H_{12}O_6 \cdot 2H_2O \cdot 3 Cu(CH_3COO)_2$ , (1431,90), Rač.: Cu 13,27%; Nađ.: Cu 13,01%.

Rezultati analize nikotina za spoj određivano gravimetrijski kao dipikrat:  
Anal.: 1,0070 mg supst.: 0,4371 g nikotin-dipikrata, Rač.: 11,39% nikotina; Nađ.: 11,32% nikotina.

**Bakarna so nikotin-1-ol-2-naftoata.** — 1,88 g 1-Naftol-2-karbonske kiseline (0,01 mol) i 1,62 g nikotina (0,01 mol) prelije se sa malo ml etanola i grije na vodenom kupatilu dok se sva kiselina ne otopi. Poslije ohlađenja doda se zasićena vodena otopina bakarnog acetata nakon čega odmah ispada talog sive boje. Supstancija se ne otapa u vodi pa se čisti ispiranjem sa puno ključale vode. T. t. 192—196° C uz nadimanje. Za analizu sušeno u vakumu na sobnoj temperaturi.

Anal.: 5,313 mg supst.: 1,167 mg CuO  
 $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_{11}H_8O_3 \cdot 2 Cu(CH_3COO)_2$ , (713,71); Rač.: Cu 17,82%; Nađ.: Cu 17,55%.

Anal.: 5,852 mg supst.: 0,195 ml N<sub>2</sub> (710 mm Hg, 22° C), Rač.: N 3,95%; Nađ.: N 3,75%.

**Bakarna so nikotin-p-aminosalicilata.** — 1,53 g p-Amino-salicilne kiseline (0,01 mol), otopi se u 5 ml ključalog acetona i doda 1,62 g nikotina (0,01 mol). Dodatkom zasićene vodene otopine bakarnog acetata precipitira zeleni pahuljičast talog, koji stajanjem posmeđi. Radi prečišćavanja spoj je ispiran sa puno ključale vode. Ne tali se do 300° C. Za analizu sušen u vakumu na sobnoj temperaturi.

Anal.: 3,231 mg supst.: 1,099 mg CuO  
 $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_7O_3N \cdot 6 Cu(CH_3COO)_2$ , (1414,30), Rač.: Cu 26,94%; Nađ.: Cu 27,05%.

Anal.: 6,343 mg supst.: 0,203 ml N<sub>2</sub> (710 mm Hg, 22° C), Rač.: N 2,97%; Nađ.: N 3,44%.

**Bakarna so nikotin-p-acetilaminosalicilata.** — 1,95 g p-Acetilaminosalicilne kiseline (0,01 mol) prelije se sa 4 ml toplog etanola i doda 1,62 g nikotina (0,01 mol) i zagrije dok se sav acetilirani PAS ne otopi. Poslije hlađenja dodata je zasićena vodena otopina bakarnog acetata, nastupilo je vidno zagrijavanje reakcione smjese, otopina je poprimila tamnozelenu boju. Dodatkom acetona precipitira blijedozeleni talog koji stajanjem i sušenjem potamni. Za analizu supstancija je prana mlakim alkoholom. Ne tali se do 300° C.

Anal.: 3,950 mg supst.: 0,894 mg CuO; 4,422 mg supst.: 1,011 mg CuO.  
 $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_8H_9O_3N \cdot 2 Cu(CH_3COO)_2$ , (720,70), Rač.: Cu 17,63%; Nađ.: Cu 18,08, 18,27%.



Rezultati analize nikotina određivano gravimetrijski kao dipikrat:

Anal.: 1,0822 g supst.: 0,922 g nikotin-dipikrata; Rač.: 22,50% nikotina;  
Nađ.: 22,27% nikotina.

**Bakarna so nikotin-4-nitroantranilata.** — Na ekvimolarnu smjesu 4-nitroantranilne kiseline 1,82 g (0,01 mol) i 1,62 g nikotina (0,01 mol) otopljenu u alkoholu doda se zasićena vodena otopina bakarnog acetata. Crvena reakciona smjesa, poslije dodatka acetata, poprim smeđu boju. Nakon kraćeg vremena izlučuje se zelenosiv talog, koji sušenjem prelazi u metalno sivi prah. Supstanca je prečišćavana dugim ispiranjem sa toplom vodom i etanolom. Ovakoj priređena supstanca ne tali se do 300° C. Sagorjeva uz pojavu eksplozije i intenzivno razvijanje žuto obojenih para. Za analizu sušeno u vakumu na sobnoj temperaturi.

Anal.: 6,377 mg supst.: 1,031 mg CuO.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_6O_4N_2 \cdot Cu (CH_3COO)_2$ , (526,00), Rač.: Cu 12,07%; Nađ.: Cu 12,93%.

Anal.: 4,997 mg supst.: 0,505 ml N<sub>2</sub> (710 mm Hg, 22° C); Rač.: N 10,65%; Nađ.: N 10,88%.

**Bakarna so nikotin-2,4-dinitrofenilacetata.** — 2,26 g 2,4-Dinitrofenilsirćetne kiseline (0,01 mol) otopi se u 10 ml toplog etanola i doda 0,54 g nikotina (0,0033 mola). Poslije hlađenja prirodna se zasićena vodena otopina bakarnog acetata, nakon čega se odmah izdvaja blijedoplav talog spoja. Poslije ispiranja ključalom vodom i sušenja supstancija ima T. t 125° C. Priređeni spoj se ne otapa u vodi, etanolu i acetonu. Za analizu sušen u vakumu na sobnoj temperaturi.

Anal.: 4,060 mg supst.: 0,682 mg CuO; 2,696 mg supst.: 0,468 mg CuO.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3 C_6H_3O_6N_2 \cdot 3 Cu(CH_3COO)_2$ , (1385,59); Rač.: Cu 13,71%; Nađ.: Cu 13,42%; Cu 13,97%.

### Ispitivanje na insekticidnu aktivnost.

Od niza priređenih kristaliziranih soli nikotina sa aromatskim kiselinama i nitrofenolima, kao i njihovih metalnih kompleksa sa bakarnim solima samo smo neke podvrgli ispitivanju na njihovo insekticidno djelovanje i to slijedeće: nikotin-galat, nikotin-1-ol-2-naftoat, nikotin-2,4-dinitrofenolat, nikotin-ftalat, nikotin-ftalat-bakarni hlorid i nikotin-formijat-bakar sulfat. Svi spojevi su lijepo kristalizirane supstancije, osim nikotin-formijat-bakar-sulfata, koji je tekućina azurno plave boje. Sve supstancije su se dobro otapale u vodi, osim nikotin-2,4-dinitrofenolata, kome smo radi povećanja topljivosti dodavali 10%-tnu otopinu natrijum-karbonata.

TABELA I

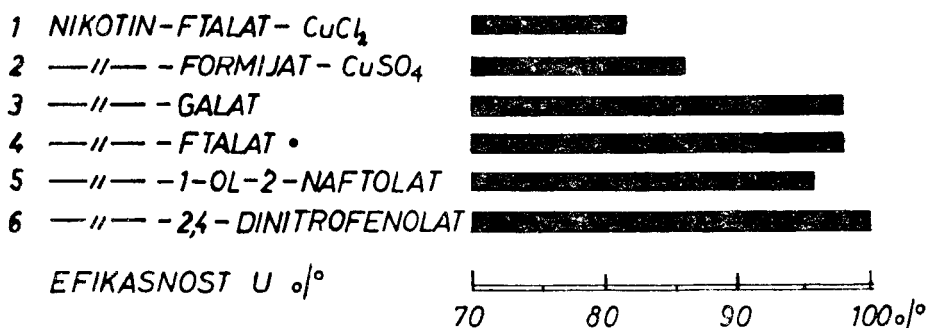
Spoj	Koncentracija otopine spoja u %	Koncentracija nikotina u %
Nikotin-galat	0,20	0,1
Nikotin-ftalat	0,20	0,1
Nikotin-2,4-dinitrofenolat	0,32	0,1
Nikotin-1-ol-2-naftoat	0,21	0,1
Nikotin-ftalat- CuCl <sub>2</sub>	0,30	0,1
Nikotin-formijat-CuCO <sub>3</sub>	0,40	0,1

Eksperimente smo proveli paralelno u laboratoriji i na terenu. Tretirane su lisne uši *Aphis (Doralis) viburni* na biljci divljem jasminu (*Phyladelphus coronaris*). U oba slučaja radili smo sa istim koncentracijama vodenih otopina spojeva. U tabeli 1. su naznačene koncentracije sa kojima je rađeno.

Kod laboratorijskih eksperimenata uzeli smo za svaku supstanciju po tri struka pomenute biljke dužine 25—30 cm, sa obilnim brojem ušiju kao i kontrolu koju nismo tretirali. Prilikom rada nastojali smo da doze budu iste te smo kod tretiranja trošili iste volumene količine otopine za svaku seriju uzoraka. Poslije provedenog prskanja stabljike smo postavljali u posude sa vodom da bi se što duže održala svežina lista. Kod uzoraka tretiranih nikotin-galatom, nikotin-1-01-2-naftoatom i nikotin-2,4-dinitrofenolatom već jedan sat poslije tretiranja obilno su ugibale uši, a najobilnije ugibanje je primećeno kod uzorka tretiranog nikotin-2,4-dinitrofenolatom.

Konačni rezultati su očitovani 12 sati nakon tretiranja. Kod uzoraka tretiranog sa nikotin-galatom, oko 60% ušiju je uginulo a ostatak je bio nepokreta i jedva je davao znake života kretanjem nogu. Na uzorcima tretiranim nikotin-1-01-2-naftoatom 55—60% ušiju bilo je uginulo, dok je ostatak bio nepokretan i u agoniji dajući neznatne znake života kretanjem nogu i pipaka. Kod nikotin-ftalata oko 60% ušiju je bilo mrtvo a ostatak u agoniji i nepokretan. Nikotin-2,4-dinitrofenolat se pokazao kao najefikasnije sredstvo, konstatovano je oko 90% uginulih ušiju dok je ostatak jedva slabo kretao nogama i pipcima. So nikotin-ftalat-bakar-hlorid pokazala se manje efikasnom od predhodnih, jer je kod uzoraka koji su tretirani tim spojem uginulo oko 40—50%, a ostatak je djelimično bio pokretan. Od preparata nikotin-formijat-bakarsulfata uginulo je preko 50% ušiju, a ostatak bio jedva primjetno pokretan.

Efikasnost ovih ispitivanih sredstava je naveden u grafikonu 1.



Paralelno smo proveli i eksperimente na terenu sa nabrojanim supstancijama. Rezultati su očitavani 6 sati nakon tretiranja i efikasnost ispitivanih preparata bila je potpuno identična sa rezultatima dobivenim laboratorijskim istraživanjima, uz napomenu da je dan bio vedar i sunčan. Poznata je činjenica, ukoliko je insolacija duža i temperatura veća, da su insekti aktivniji te je djelovanje kon-

taktnih preparata znatno bolje i efikasnije.<sup>14)</sup> Informativna ispitivanja insekticidne aktivnosti vršili smo i na gusjenicama dudova svilca, dudovca (*Hyphantria cunea*) i dobili slične efekte.

Kod laboratorijskih ogleda sa spojem nikotin-2,4-dinitrofenolatom primećeno je da ta supstancija ostavlja oštećenja na tretiranom lišću. Ispitivanjem tog preparata na terenu primjećeno je isto djelovanje, ali kontrolišući biljku nekoliko dana posle tretiranja, nisu uočeni nikakvi znaci oštećenja.

Izuzimajući spoj nikotin-2,4-dinitrofenolat, koji izgleda posjeduje malu fitotoksičnost, za primjenu u praksi došli bi u obzir: nikotin-galat, nikotin-1-ol-2-naftoat i nikotin-ftalat, koji su se pokazali kao vrlo efikasna sredstva kod tretiranja lisnih ušiju i gusjenica dudovca. Ovi spojevi su kristalizirane stabilne supstancije, pa je moguće tačno doziranje preparata, uz to su mnogo podesniji za rukovanje i čuvanje, a manje su otrovni. Vrijednost ovih preparata je još utoliko veća što su lisne uši vrlo rezistentne na preparate DDT-a i Lindana.

**Napomena:** Ispitivanja na insekticidnu aktivnost smo vršili na Institutu za zaštitu bilja Poljoprivrednog fakulteta u saradnji sa prof. dr Vladislavom Vaclavom te mu se i na ovom mjestu zahvaljujemo. Mikroanalitička određivanja bakra i azota izvršila je dr. Anica Repaš pa joj se srdačno zahvaljujemo.

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

#### LITERATURA

- 1) D. E. Frear, *Chemistry of Insecticides and Fungicides*, New York, (1945) 76.
- 2) P. B. Popov, *Spravočnik po jadohimikatam*, Moskva (1956) 425.
- 3) G. D. Ugrymov and N. S. Vuishellesskaya, *Bull. Plant Protection (U. S. S. R.)*, **3**, № **1** (1931) 115—45, cf. C. A. **27** (1933) 5873.
- 4) W. Moore, *J. Econ. Entom.* **11** (1918) 341.
- 5) N. Hansbery and Norton, *J. Econ. Entom.* **34** (1943) 80.
- 6) M. Deželić i B. Nikolin, *Glasnik Društva hem. NR BiH* **10** (1961) 55.
- 7) S. F. Babak i G. Kangramanova, *Zhur. Obs. Khem.* **24** (1954) 1690, cf. C. A. (1955) 11. 670 f.
- 8) S. F. Babak i A. Kondrashov, *Zhur. Obs. Khem.* **24** (1954) 1759—61, cf. C. A. (1955) 12.458h.
- 9) S. E. Burkat, *Zhur. obs. Khem.* **23** (1953) 1401—5, cf. C. A. **47** (1953) 12.398h.
- 10) C. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2010—12.
- 11) B. Vujović i M. Stevanović, *Arhiv za farmaciju*, **3—4** (1961) 173.
- 12) B. Pfyl und O. Schmitt, *Ztschr. f. Lebensmittel* **54** (1927) 65.
- 13) F. Hauschild, *Pharmakologie und der Toxikologie* Veb Georg Thieme, Leipzig (1956) 33—35.
- 14) D. Čamprag, *Agrohemija*, Beograd, **9** (1961) 58.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Über einige Komplexverbindungen des Nikotins und deren Insektizidwirkung M. Deželić und B. Nikolin

Eine Anzahl neuer Nikotinkomplexverbindungen stellten wir dar um ihre insektizide Aktivität zu untersuchen. Hier sind folgende Kupferkomplexsalze beschrieben welche wir in reiner kristallisierter Form bekamen: Cu-Nikotin-gentisinat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_6O_4 \cdot 4 Cu(CH_3COO)_2$ ; Cu-Nikotin-N-acetyl-4-nitroanthranilat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_9H_8O_5N_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ ; Cu-Nikotin-benzidin-2,2'-disulfonat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_{12}H_{12}O_6 \cdot 2H_2O \cdot 3 Cu(CH_3COO)_2$ ; Cu-Nicotin-1-ol-2-naphthoat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_{11}H_8O_3 \cdot 2 Cu(CH_3COO)_2$ ; Cu-Nikotin-p-aminosalicylat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_7O_3N \cdot 6Cu(CH_3COO)_2$ ; Cu-Nikotin-p-acetylaminosalicylat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_9H_8O_4N \cdot 2Cu(CH_3COO)_2$ ; Cu-Nikotin-4-nitroanthranilat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_6O_4N_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ ; Cu-Nikotin-2,4-dinitrophenylacetat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3C_8H_6O_6N_2 \cdot 3Cu(CH_3COO)_2$ .

Mit folgenden Substanzen haben wir Versuche an Blattläusen und Seidenspinnerraupe durchgeführt: Nikotin-galat, Nikotin-phthalat, Nikotin-2,4-dinitrophenolat, Nikotin-1-ol-2-naphthoat, Nikotin-phthalat-CuCl<sub>2</sub> und Nikotin-formiat-CuSO<sub>4</sub>. Alle erwähnten Substanzen zeigten insektizide Wirkung, aber die aktivsten unter ihnen waren Nikotin-2,4-dinitrophenolat, Nikotin-galat und Nikotin-naphthoat.

Primljeno 15. februara 1964.

CHEMISCHES INSTITUT  
UNIVERSITÄT — SARAJEVO

## SASTAV NIKOTINSKIH SPOJEVA SA ALIFATSKIM KISELINAMA ODREĐIVAN STALAGMOMETRIJSKOM METODOM

M. Deželić, J. Grujić—Vasić i S. Ramić\*)

Laboratorij za organsku hemiju i biohemiju, Hemijski institut, Univerzitet u Sarajevu

Iz promjene napetosti površine u binarnim sistemima, koji kao jednu komponentu imaju nikotin, a drugu alifatsku kiselinu, može se zaključiti o sastavu spoja. U ovom radu upotrebili smo jednostavnu stalagometrijsku metodu, pa smo na osnovu brzine istjecanja odn. broja kapi u određenom vremenu, mogli zaključiti kakvog su sastava molekulski spojevi nikotina sa prvim članovima alifatskih kiselina.

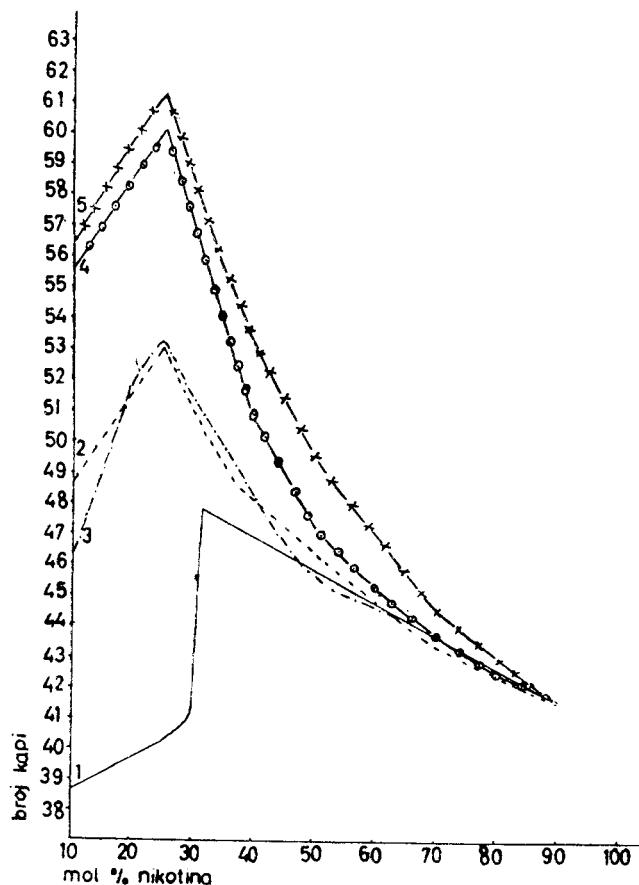
Ovaj rad nadovezuje se na naša istraživanja o sastavu spojeva nikotina sa organskim kiselinama u tekućem stanju, koji smo određivali raznim fizikalno-kemijskim metodama.<sup>1) 2) 3)</sup> Napose istraživanja viskoziteta binarnih smjesa, u kojima je nikotin bio jedna komponenta, ponukala su nas, da pokušamo sastave spojeva u takvim sistemima odrediti stalagometrijskom metodom. Ova jednostavna metoda može korisno da posluži za određivanje površinske napetosti tekućina.<sup>4) 5)</sup>

Razumljivo je da se u tekućim binarnim sistemima, u kojima dolazi do kemijskog vezivanja, mijenja i napetost površine tekućine. Međutim pri ovim mjerenjima nismo određivali relativnu napetost površine, nego na osnovu trajanja istjecanja i broja kapi koje su istekle iz stalagmometra u određenom vremenu pri konstantnoj temperaturi, mogli zaključiti o sastavu spoja. Kada smo rezultate mjerenja prikazali grafički (vidi sl. 1 i 2) jasno su se vidjeli maksimumi kod

\*) Hemijski institut, Medicinski fakultet u Sarajevu.

određenog stehiometrijskog odnosa komponenata koji tačno odgovara sastavu spoja. Na sl. 1. na apscisu su naneseni mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nikotinske komponente, a na ordinatu broj kapi binarne smjese koje su istjecale iz stalagmometra. Na sl. 2. na apscisi su naneseni mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nikotina, dok su na ordinati zabilježena vremena u sekundama koliko je trajalo istjecanje binarnog sistema iz stalagmometra.

Mjerenja smo vršili u slijedećim sistemima: nikotin + mravlja kiselina, nikotin + octena kiselina, nikotin + propionska kiselina, nikotin + n-maslačna kiselina, nikotin + izo-maslačna kiselina i



Sl. 1. — Broj kapi koje su istekle iz stalagmometra u sek za binarne sisteme: nikotin + mravlja (1), octena (2), propionska (3), n-maslačna (4), i-maslačna (5).

nikotin + izo-valerijanska kiselina. Rezultati ovih istraživanja dati su i u tabeli 1. Na osnovu dobivenih rezultata možemo zaključiti da nikotin stvara sa prvim članovima alifatskih kiseline spojeve slijedećeg sastava:

Nikotin-diformiat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCOOH$

Nikotin-triacetat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3COOH$

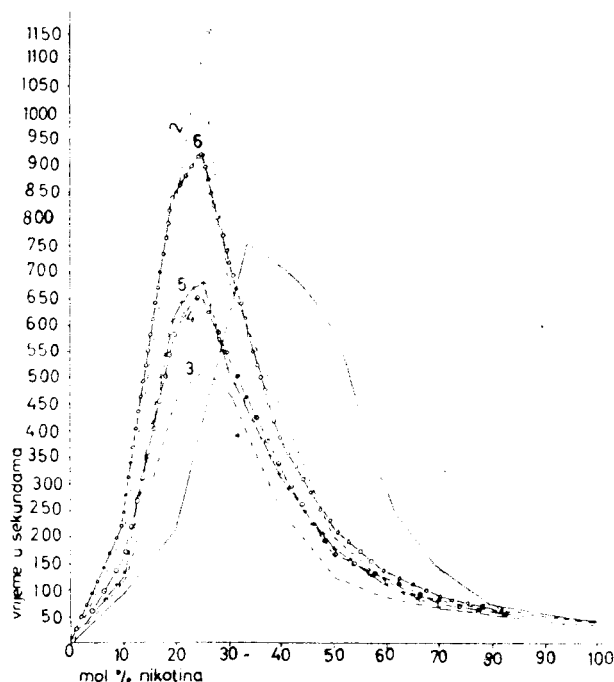
Nikotin-tripropionat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3CH_2COOH$

Nikotin-tri-n-butirat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3CH_2CH_2COOH$

Nikotin-tri-i-butirat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3CH(CH_3)COOH$

Nikotin-tri-i-valerianat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$ .

Na osnovu ovih mjerenja proizlazi, da jedino spoj nikotina sa mravljom kiselinom ima sastav 1 mol nikotina + 2 mola kiseline, dok svi ostali spojevi imaju sastav 1 mol nikotina + 3 mola kiseline. Ovi rezultati podudaraju se potpuno sa rezultatima prijašnjih naših istraživanja, koje smo naprijed citirali, tj. sastav molekulskih spojeva odgovara onom sastavu koji smo utvrdili na osnovu viskozimetrijskih i refraktometrijskih mjerenja.



Sl. 2. — Vrijeme istjecanje iz stalagmometra u sek za binarne sisteme: nikotin + mravlja (1), octena (2), propionska (3), n-maslačna (4), i-maslačna (5), i-valerijanska kiselina (6).

Pitanje je kakve su konstitucije spomenuti nikotinski spojevi i kakve su prirode veze sa kojima su povezane u njima komponente. Na ova pitanja, dakako, da ne možemo odgovoriti na osnovu ovih naših mjerenja. Istom određivanjem IR-spektara ovih spojeva mogli smo dobiti dublji uvid o njihovoj konstituciji<sup>6</sup>).

## EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenja površinske napetosti vršili smo sa stalagmometrom prema I. Traube-u, na konstantnoj temperaturi, uvijek na 20° i pri konstantnom pritisku. Stalagmometar smo baždariili vodom. Međutim za naša određivanja nije bilo potrebno da izračunavamo napetost površine binarnih smjesa, jer nas je interesiralo da ustanovimo sastav molekularnih spojeva nikotina sa prvim članovima alifatskih kiselina. Kod mješanja komponenata primijetili smo znatan porast u temperaturi kao i porast u gustoći. U vezi s tim porasla je i površinska napetost i vrijeme trajanja istjecanja kapi iz stalagmometra. Mje-

renja su vršena nakon što je smjesa poprimila 20°, a uziman je uvijek isti volumen tekućine. Najveći broj kapi i najduže trajanje istjecanja bilo je upravo kod molekulskog sastava spoja tj. kod tačno određenih stehiometrijskih odnosa komponenata. Kod čistih komponenata (nikotina odn. kiselina) dobili smo uvijek konstantne vrijednosti, kao i kod sastava spoja. Svako mjerenje ponavljali smo najmanje četiri puta, pa su se sve vrijednosti slagale u granicama eksperimentalnih grešaka. U tabeli 1. navedene su srednje vrijednosti mjerenja. Konstantnu temperaturu pri mjerenju održavali smo tako, da je stalagmometar bio unutar staklenog termostata, poput plašta, napunjenog vodom na 20°.

Pri ispitivanju smo koristili ove kemikalije: nikotin iz Tvornive alkaloida u Skopju (pročišćen kako je niže navedeno) mravlju kiselinu (Acidum formicicum, puriss. »Ciba«) octenu kiselinu (Essigsäure 96% für Analyse »Riedel De Haën«); propionsku kiselinu (Propionsäure, purum »Ciba«); n-maslačnu kiselinu (n-Buttersäure, purum »Ciba«); i-maslačnu kiselinu (i-Buttersäure, purum »Ciba«), i-valerijansku kiselinu (i-Valeriansäure, purum »Ciba«).

Nikotin smo čistili na slijedeći način: najprije smo nikotinu dodali čvrstog natrijevog hidroksida i ostavili da stoji, nakon toga smo nikotin ofiltrirali i u vakuumu više puta predestilirali. Prečišćeni nikotin bio je potpuno bezbojan i bistar sa T. k. 246,7° pri 715 mm.

TABELA I

Mol % nikotina	Broj kapi						Vrijeme istjecanja u sekundama					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
10	38,59	48,50	46,19	55,5	56,28	61,2	82,7	212	118	166,8	120,3	209,2
20	39,70	51,05	52,59	59,05	59,98	66,25	232,8	872	471,5	600,8	644,6	859
25	—	52,96	53,19	60,12	61,15	67,35	—	1101	511,5	659	682	930,8
30	40,88	49,21	51,43	56,20	57,50	63,71	606,4	686	481,6	540,2	522	720
33,3	47,72	—	—	—	—	—	753,3	—	—	—	—	—
40	47,25	48,20	48,23	50,64	53,10	56,14	732,5	338	254,8	331,6	320	380,2
50	45,56	46,55	46,25	47,38	49,57	50,05	605,3	202,4	129,5	170,6	177	216,6
60	44,66	45,56	44,75	45,22	47,01	47,50	274	118,2	89,9	123,9	115	135,2
70	43,60	43,37	43,56	43,70	44,52	45	142,5	82,4	66,9	80,5	75,2	90,2
80	42,43	42,50	42,50	42,40	43,02	43,02	76,3	68,6	54,2	61,5	61,6	70,2
90	41,54	41,46	41,85	41,70	42,55	41,95	64,6	53,9	43,2	43,9	49,9	40,2
100	41,00	41,00	41,00	41,20	41,00	41,00	35,5	35,2	35,5	35,2	35,5	35,2

\* Vrijednost navedene u kolonama označenim sa 1, 2, 3, 4, 5 i 6 odnose se na sisteme:

1. Sistem nikotin — mravlja kiselina
2. Sistem nikotin — sirćetna kiselina
3. Sistem nikotin — propionska kiselina
4. Sistem nikotin-n-maslačna kiselina
5. Sistem nikotin-iso-maslačna kiselina
6. Sistem nikotin-iso-valerijanska kiselina



Kiseline smo takođe prije mjerenja osušili i u vakuumu više puta predestilirali dok su imale konstantno i odgovarajuće vrelište. Octenu kiselinu smo osim toga čistili prekrizacijom.

U tabeli 1 navedeni su rezultati mjerenja za pojedine binarne sisteme. U prvoj koloni navedene su koncentracije za nikotinsku komponentu u mol%. U drugoj koloni naveden je broj kapi, koje su istjecale iz stalagmometra uz konstantni volumen i konstantnu temperaturu od 20°, dok je u trećoj koloni navedeno vrijeme istjecanja tekućine iz stalagmometra u sekundama.

Vrijeme istjecanja čistih kiselinskih komponenata iz našeg stalagmometra bilo je tako brzo da ga nismo mogli mjeriti, a isto tako i broj kapi nismo mogli tačno registrirati. Zbog toga smo u tabelu 1 i slike 1 i 2 unosili samo vrijednosti počevši od smjesa koje su sadržavale 10 mol% nikotina.

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

#### LITERATURA

1. M. Deželić, Rad Jug. akad. znan. umjet. **263** (82) (1939) 157—168.
2. M. Deželić i B. Stančić. Glasnik Društva hem. BiH, **1** (1952) 7—19.
3. M. Deželić, B. Stančić i J. Grujić—Vasić, Glasnik Društva hem. BiH, **2** (1953) 19—27.
4. B. Jirgensons, Organic Colloids, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1958, p. 68.
5. K. L. Wolf und R. Wolff, Oberflächenspannung und Oberflächenaktivität, Houben-Weyl, Methoden d. org. Chem., Physikalische Methoden Teil 1
6. M. Deželić, Sastav i struktura spojeva nikotina s organskim kiselinama. O prirodni veza u tim spojevima, Radovi Naučnog društva BiH, XXII, Odjeljenje Priv. tehn. nauka, knj. 6 (1963) 5—22.

#### ABSTRACT

##### **The Composition of Some Compounds of Nicotine with Aliphatic Acids Determined by Means of the Stalagmometric Method**

M. Deželić, J. Grujić—Vasić and S. Ramić

The surface tension of the liquid binary system, containing nicotine as one component and an aliphatic acid as the other, changes remarkably and reaches its maximum at the concentrations which correspond to the molecular constitution of the compounds. The composition of a compound can be very easily determined by means of the stalagmometric method from the number of drops and the time of flowing out of a certain volume of a liquid. The longest time of flowing out and the maximal number of drops (at the constant temperature of 20° and the constant pressure) were marked always by the

stoichiometric composition 1:2 and 1:3. The composition of following compounds was determined by means of these measurements:

Nicotine formiate,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCOOH$

Nicotine acetate,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3COOH$

Nicotine propionate,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3CH_2COOH$

Nicotine n-butyrate,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3CH_2CH_2COOH$

Nicotine i-butyrate,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3CH(CH_3)COOH$

Nicotine i-valerate,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$

The data of our experimental measurements can be found in Table I and Fig. 1 and 2. These results correspond with our previous viscometric measurements which were carried out on the same binary systems.<sup>1) 2) 3)</sup>

Primljeno 16. decembra 1963.

INSTITUTE OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF SARAJEVO

## KOMPLEKSI PROSTIH AMINA S INDIKATOROM BROM-TIMOL-PLAVIM

Momir Savić

Laboratorij za analitičku hemiju, Hemijski institut, Univerzitet u Sarajevu.

Indikator brom-timol-plavo (BTP) pojavljuje se u raznim oblicima. Konstatovali smo da žuti jednovalentni anjon ( $\text{HBTP}^-$ ) ovog indikatora, u sistemu voda-hloroform, daje žute ekstraktivne komplekse sa mnogim organskim katjonima u prvom redu s aminima. Ispitivali smo komplekse BTP-a s prostim alifatičnim i aromatičnim aminima.

Ispitivajući pojavne oblike indikatora brom-timol-plavo (BTP) konstatovali smo da žuti jednovalentni anjon ( $\text{HBTP}^-$ ) ovog indikatora, u sistemima voda-hloroform, daje žute ekstraktivne komplekse s mnogim organskim katjonima u prvom redu s aminima.

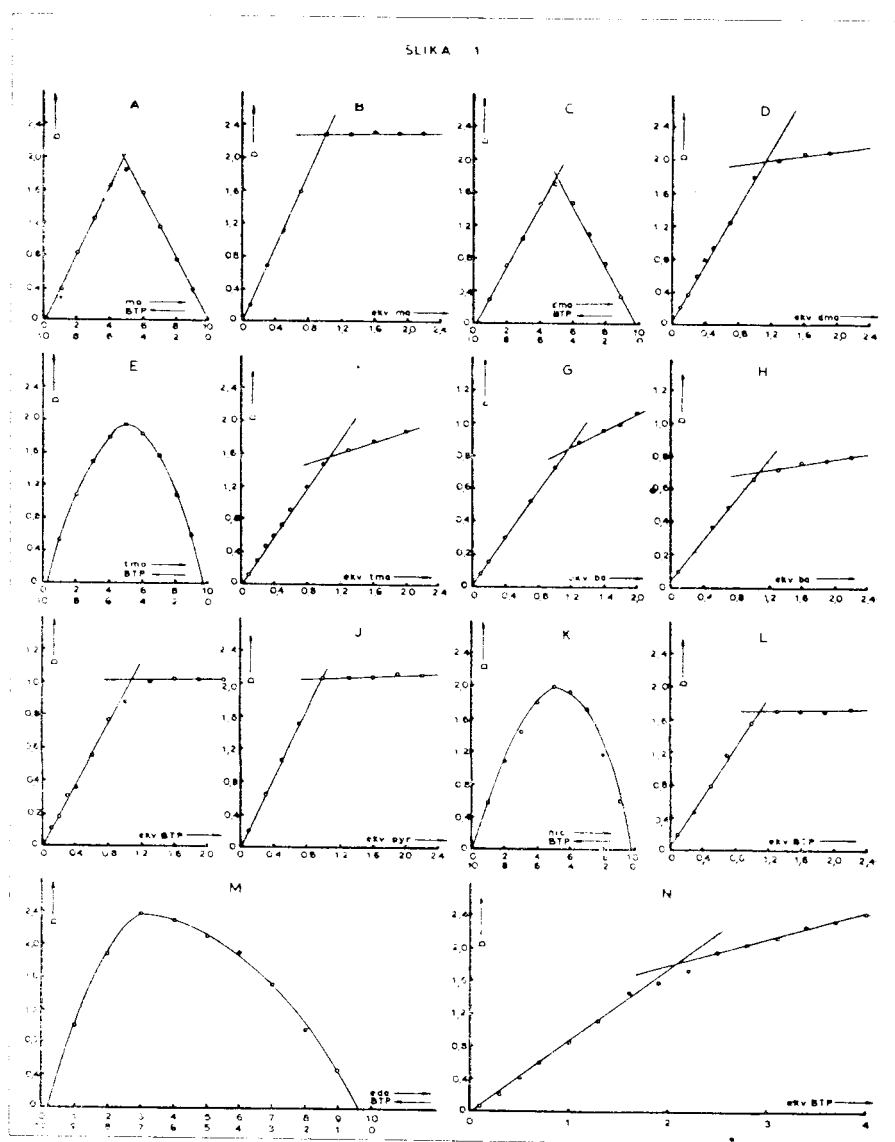
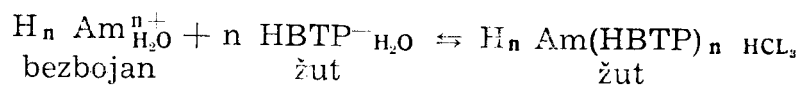
Pažnju smo obratili uglavnom na komplekse ovog indikatora s prostim alifatičnim i aromatičnim aminima, jer su reakcije BTP s višim aminima i alkaloidima bile već i ranije poznate,<sup>1-7</sup>) dok za proste amine neki autori izričito tvrde da ne daju ove reakcije sa BTP.<sup>1) 2)</sup>

Kvalitativno smo ispitali ekstrakcione ravnoteže kompleksa brom-timol-plavog sa 11 prostih amina, kao i sa dva neorganska jedinjenja azota: hidrazinom (hydr) i hidroksilaminom (hx). Od alifatičnih amina ispitani su kompleksi: metilamina (ma), dimetilamina (dma) i trimetilamina (tma), zatim etilamina (ea) i dietilamina (dea), kao i etilendiamina (eda). Od aromatičnih amina uzeli smo u obzir benzilamin (ba), anilin (an) i fenilhidrazin (fh), a od cikličnih piridin (pyr) i alkaloid nikotin (nic). (Oznake u zagradama znače skraćenice sa kojima smo u daljem tekstu označavali pojedine amine).

Katjonske oblike amina označavali smo na način prikazan za etilendiamin. Neutralni molekul etilendiamina: eda. Jednovalentni katjon : Heda<sup>+</sup>. Dvovalentni katjon: H<sub>2</sub>eda<sup>2+</sup>. Opšta oznaka katjona amina: H<sub>n</sub> Am<sup>n+</sup>.

Prethodnim teorijskim i eksperimentalnim ispitivanjima zaključili smo:

Da se nastajanje ovih kompleksa može predstaviti sledećom reakcijom opšteg tipa:



Slika 1. — Određivanje sastava kompleksa BTP s organskim katjonima.  $\lambda = 420 \text{ m}\mu$ . Spektrofotometar Unicam SP 500. Kivete 1 cm (G i H: 1 mm). Met. kont. var. — Slike: A (ma), pH =  $5,86 \pm 0,28$ ; C (dma), pH =  $6,14 \pm 0,15$ ; E (trna), pH =  $6,27 \pm 0,14$ ; K (Hnic<sup>+</sup>), pH =  $6,01 \pm 0,37$ ; M (H<sub>2</sub>eda<sup>2+</sup>), pH =  $5,22 \pm 0,13$ .  $|\text{Am}| + |\text{BTP}| = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Da je za ispitivanje ravnoteža kompleksa anilina, fenilhidrazina i piridina, najpovoljnija oblast pH = 4—5, dok je za ostale amine najpovoljnija oblast pH = 5—7.

Da se kod određivanja konstanti ekstrakcionih ravnoteža može raditi sa  $9 \cdot 10^{-4} \text{M}$  rastvorom amina i  $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$  rastvorom BTP.

Da svi ispitivani kompleksi imaju u hloroformu slične spektre apsorpcije s istim  $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ m}\mu$ .

Određivanje sastava kompleksa, izvršeno po metodi kontinualnih varijacija i po metodi molskih odnosa<sup>11, 12</sup>), pokazalo je (slika 1) da svi jednovalentni katjoni amina daju sa BTP 1 : 1 komplekse sastava  $\text{HAmHBTP}$ , dok etilendiamin u oblasti pH = 7—8 daje uglavnom 1 : 1 kompleks, a pri pH = 5—6 pretežno 1 : 2 kompleks sastava  $\text{H}_2\text{eda}(\text{HBTP})_2$ . Kod nikotina je konstatovano da nema povoljnih uslova za nastajanje 1 : 2 kompleksa.

Utvrđeno je, najzad, da svi 1 : 1 kompleksi imaju praktično identične molarne koeficijente ekstinkcije, koji za  $10^{-4} \text{M}$  hloroformne rastvore iznosi 2,070 jedinica optičke gustine, dok su kod 1 : 2 kompleksa dva puta veći. Izuzetak čine samo 1 : 1 kompleksi hidrazina i hidroksil-amina, čiji su koeficijenti ekstinkcije nešto veći i iznose 2,315 jedinica optičke gustine za  $10^{-4} \text{M}$  hloroformne rastvore kompleksa.

## REZULTATI

Određivanje konstanti ekstrakcionih ravnoteža izvodili smo tako da smo pripremali više proba identičnog sastava, a zatim ih ekstrahovali s istom zapreminom hloroformnog rastvora BTP. Kod izračunavanja konstanti vodili smo računa o svim sporednim reakcijama kojima amin i BTP mogu da učestvuju. Konstante ekstrakcionih ravnoteža, izračunate po formuli: (1) i date su u tabeli 1.

$$K_{\text{e.r.}} = \frac{[\text{H}_n \text{Am}^{n+}]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{HBTP}^-]_{\text{H}_2\text{O}}^n}{[\text{H}_n \text{Am} (\text{HBTP})_n]_{\text{CHCl}_3}} \quad (1)$$

Met. mol. odnosa — Slike: B (ma),  $[\text{BTP}] = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $6,58 \pm 0,09$ ; D (dma),  $[\text{BTP}] = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $4,96 \pm 0,32$ ; F (tma),  $[\text{BTP}] = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $6,12 \pm 0,30$ ; G (ba),  $[\text{BTP}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , pH =  $4,67 \pm 0,5$ ; H (ba),  $[\text{BTP}] = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $6,84 \pm 0,17$ ; I (pyr),  $[\text{pyr}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , pH =  $4,77 \pm 0,36$ ; J (pyr),  $[\text{BTP}] = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $6,36 \pm 0,29$ ; L (Hnic<sup>+</sup>),  $[\text{nic}] = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $7,21 \pm 0,14$ ; N ( $\text{H}_2\text{eda}^{2+}$ ),  $[\text{eda}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , pH =  $5,43 \pm 0,17$ . U svim ogleđima t =  $22 \pm 1^\circ \text{C}$ .

Figure 1. — La détermination de la composition des complexes de BTP avec les cations organiques.  $\lambda = 420 \text{ m}\mu$ . Spectrophotomètre Unicam SP. 500. Cuve 1 cm (G et H: 1 mm).

Méth. var. cont. — Figures: A (ma), pH =  $5,86 \pm 0,28$ ; C (dma), pH =  $6,14 \pm 0,15$ ; E (tma), pH =  $6,27 \pm 0,14$ ; K (Hnic<sup>+</sup>), pH =  $6,01 \pm 0,37$ ; M ( $\text{H}_2\text{eda}^{2+}$ ), pH =  $5,22 \pm 0,13$ .  $[\text{Am}] + [\text{BTP}] = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

Méth. rapp. mol. — Figures: B (ma),  $[\text{BTP}] = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $6,58 \pm 0,09$ ; D (dma),  $[\text{BTP}] = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $4,96 \pm 0,32$ ; F (tma),  $[\text{BTP}] = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $6,12 \pm 0,30$ ; G (ba),  $[\text{BTP}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , pH =  $4,67 \pm 0,05$ ; H (ba)  $[\text{BTP}] = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH  $6,84 \pm 0,17$ ; I (pyr),  $[\text{pyr}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , pH =  $4,77 \pm 0,36$ ; J (pyr),  $[\text{BTP}] = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $6,36 \pm 0,29$ ; L (Hnic<sup>+</sup>),  $[\text{nic}] = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , pH =  $7,21 \pm 0,14$ ; N ( $\text{H}_2\text{eda}^{2+}$ ),  $[\text{eda}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , pH =  $5,43 \pm 0,17$ . Dans tous essais t =  $22 \pm 1^\circ \text{C}$ .

TABELA I

Kompleks	pH	I	K e. r.	pK e. r.
HmaHBTP	6,66 ± 0,50	~ 10 <sup>-3</sup>	(4,88 ± 0,50) · 10 <sup>-4</sup>	3,31 ± 0,05
HdmHBTP	6,49 ± 0,72	~ 10 <sup>-3</sup>	(2,52 ± 0,30) · 10 <sup>-4</sup>	3,60 ± 0,05
HtmaHBTP	6,66 ± 0,36	~ 10 <sup>-3</sup>	(4,51 ± 0,75) · 10 <sup>-5</sup>	4,35 ± 0,07
HeaHBTP	6,26 ± 0,83	~ 10 <sup>-3</sup>	(4,82 ± 1,78) · 10 <sup>-4</sup>	3,32 ± 0,16
HdeaHBTP	4,93 ± 1,31	~ 10 <sup>-3</sup>	(3,55 ± 0,17) · 10 <sup>-5</sup>	4,45 ± 0,02
HpyrHBTP	4,88 ± 0,40	2—6 · 10 <sup>-4</sup>	(4,16 ± 0,71) · 10 <sup>-5</sup>	4,38 ± 0,08
HfhHBTP	4,51 ± 0,64	2—7 · 10 <sup>-4</sup>	(2,22 ± 0,54) · 10 <sup>-4</sup>	3,65 ± 0,11
HhydrHBTP	4,82 ± 0,99	8—9 · 10 <sup>-4</sup>	(9,64 ± 2,68) · 10 <sup>-5</sup>	4,02 ± 0,13
HhxaHBTP	5,28 ± 0,46	5—7 · 10 <sup>-4</sup>	(5,92 ± 2,20) · 10 <sup>-5</sup>	4,23 ± 0,18
HanHBTP	4,99 ± 0,34	3—20 · 10 <sup>-5</sup>	(3,23 ± 0,84) · 10 <sup>-5</sup>	4,49 ± 0,11
HbaHBTP	3,69 ± 0,39	8—9 · 10 <sup>-4</sup>	(7,00 ± 1,61) · 10 <sup>-5</sup>	4,16 ± 0,12
HnicHBTP	6,20 ± 0,52	4—7 · 10 <sup>-4</sup>	(7,80 ± 0,63) · 10 <sup>-5</sup>	5,11 ± 0,04
H <sub>2</sub> eda(HBTP)	5,95 ± 0,05	2 · 10 <sup>-4</sup>	(2,54 ± 0,52) · 10 <sup>-8</sup>	7,60 ± 0,09

Sve konstante su određene pri temperaturi  $t = 22 \pm 1^\circ \text{C}$ . Pri određivanju konstanti ekstrakcionih ravnoteža polazili smo od postavke da u hloroformnom rastvoru ne dolazi ni do kakve asocijacije molekula kompleksa, što smo potvrdili proveravanjem važenja Beer-ovog zakona za hloroformne rastvore kompleksa ea, tma, hxa, ba, eda i nic u oblasti koncentracija kompleksa od  $1 \cdot 10^{-6} \text{M}$  do  $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

## DISKUSIJA REZULTATA

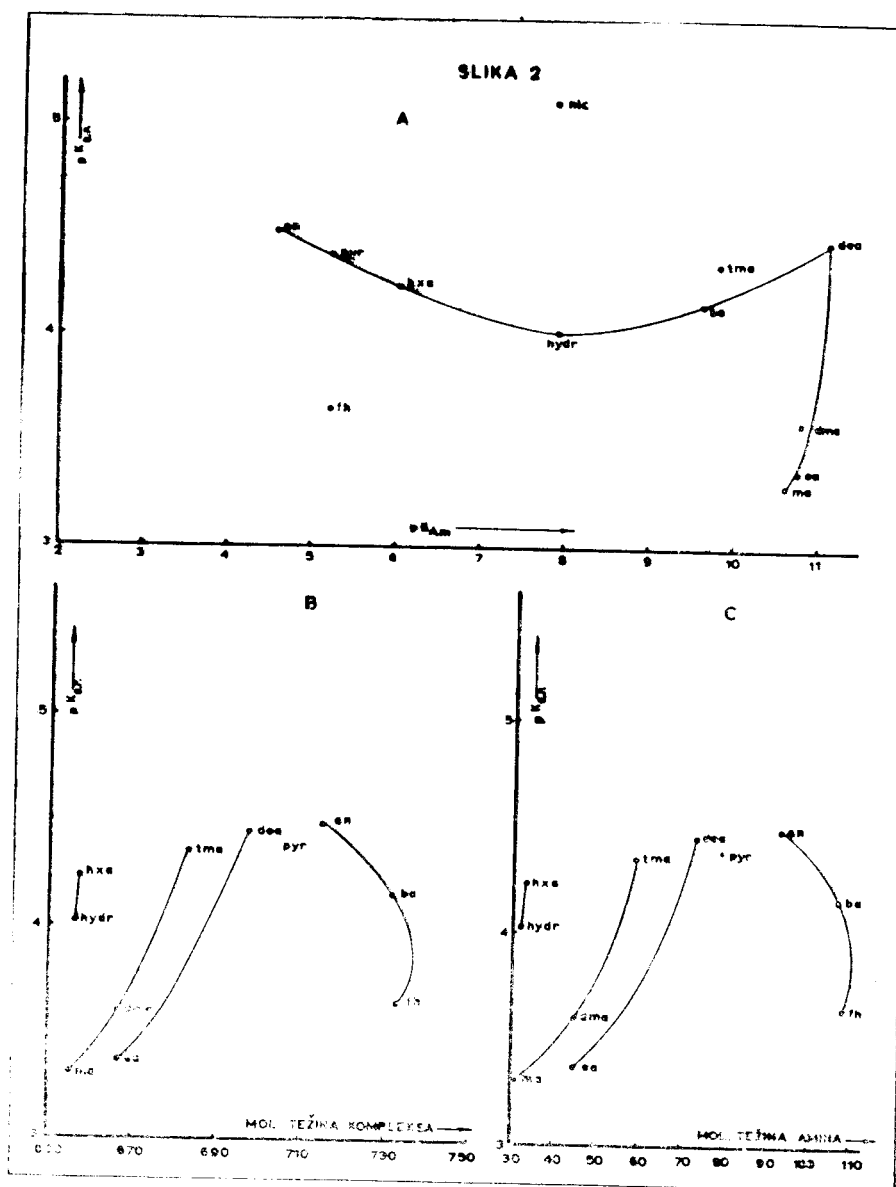
Raspolažući konstantama ekstrakcionih ravnoteža kompleksa većeg broja raznih organskih katjona s istim ligandom, izvršili smo izvesna upoređivanja ovih konstanti s nekim osobinama amina i kompleksa, da bismo ispitali da li se u njihovim odnosima javljaju kakve pravilnosti opštijeg značaja.

Izvršili smo uglavnom dve vrste upoređivanja.

Prvo smo grafički uporedili pK ekstrakcionih ravnoteža kompleksa ( $pK_{e.r.}$ ) sa baznošću amina izraženoj pomoću  $pK_{Am}$  kiselin-ske disocijacije katjona amina, kao i sa sastavom kompleksa i amina izraženim kroz njihove molekulske težine. Iz slike 2A vidimo da zavisnost  $pK_{e.r.}$  od  $pK_{Am}$  grubo deli ispitivane amine u dve serije, od kojih prvu sačinjavaju aromatični i ciklični amini, kao i neorganska jedinjenja azota, dok drugu čine alifatični amini, a fh, tma i nic stoje van serija.

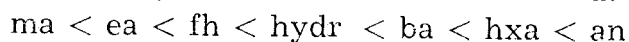
Slika 2B pokazuje odnos između pK ekstrakcionih ravnoteža i molekulske težine kompleksa, a slika 2C zavisnost  $pK_{e.r.}$  od molekulske težine amina. Iz identičnosti ove dve slike možemo zaključiti da su osobine amina dominirajuće u ovom odnosu, kao i da nam ova zavisnost daje daleko finiju podelu amina po njihovoj srodnosti.

Drugu vrstu poređenja predstavljaju čisto numerička upoređivanja, gde smo išli uglavnom za utvrđivanjem pravca prometa u pojednim odnosima.

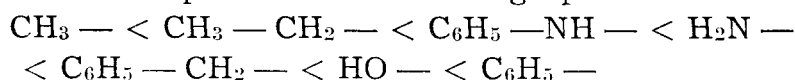


Slika 2. — Pravilnosti u rasporedu pK ekstrakcionih ravnoteža kompleksa BTP s organskim aminima. A: Odnos pK<sub>e.r.</sub> i pK<sub>Am</sub>. B: Odnos pK<sub>e.r.</sub> i molekulske težine kompleksa. C: Odnos pK<sub>e.r.</sub> i molekulske težine amina.  
 Figure 2. — Les régularités dans la répartition pK des équilibres d'extraction des complexes de BTP avec les amines organiques. A: Le rapport pK<sub>e.r.</sub> et pK<sub>Am</sub>. B: Le rapport pK<sub>e.r.</sub> et les poids moléculaires des complexes. C: Le rapport pK<sub>e.r.</sub> et les poids moléculaires des amines.

Tako upoređivanjem pK ekstrakcionih ravnoteža kompleksa primarnih amina, nalazimo da oni rastu u nizu:



ili u nizu supstituenata na amino-grupi:



Najveći porast  $pK_{e.r.}$  izaziva, dakle, fenil-grupa, a najmanji metil-grupa. Očevidno je, takođe, da težina supstituenta ne igra bitnu ulogu, nego je, verovatno, daleko važnija struktura atoma.

Uticao strukture amina na  $pK_{e.r.}$  može da se ogleda u dva pravca. Ako pretpostavimo, naime, da u kompleksima amin-BTP preovlađuje jonski karakter veze, onda bi bilo logično očekivati da jačina pozitivnog električnog polja katjona amina bude direktno proporcionalna sa  $pK_{e.r.}$ . S druge strane, na vrednost  $pK_{e.r.}$  može da utiče i rastvorljivost kompleksa u hloroformu, koja je takođe, bar jednim delom, funkcija strukture amina. Nažalost, za ovakva poređenja u literaturi raspoložemo sa vrlo oskudnim podacima o odgovarajućim osobinama amina.

Tako o jačini pozitivnog električnog polja katjona amina možemo zaključivati samo indirektno, npr. preko baznosti amina, ili preko induktivnog efekta supstituenata vezanih za amino-grupu. U oba slučaja polazimo, naime, od postavke da ukoliko na azotu amino-grupe imamo veću elektronsku gustinu, utoliko će pozitivno električno polje katjona biti slabije. Pri tome uzimamo da amin-jača baza (niži  $pK_{Am}$ ) ima veću elektronsku gustinu na N-atomu, ali se mora imati u vidu da  $pK_{e.r.}$ , usled sternog ometanja solvatacije amonijum-jona<sup>10)</sup>, ne daje uvek pravilnu sliku o stvarnoj elektronskoj gustini na N-atomu amino-grupe.

Da bi korigovali ova odstupanja  $pK_{Am}$ , za indirektno ocenjivanje elektronske gustine na N-atomu primenjujemo induktivni efekat alkil-supstituenata na amino-grupi, uzimajući da ovi supstituenti povećavaju elektronsku gustinu na N-atomu i da se kao merilo ovog uticaja može uzeti broj alkil-supstituenata vezanih za amino-grupu (IEF).

Od faktora koji regulišu rastvorljivost kompleksa, mogli smo uzeti u obzir samo uticaj razgranatosti strukture amina, pa smo kao merilo ovog strukturnog faktora uzeli molske zapremine amina, pod kojima podrazumevamo zapreminu 1 mola čistog amina u tečnom stanju ( $V_m$ )<sup>11, 12)</sup>.

Primenjujući ove parametre prvo na komplekse alifatičnih amina, dobili smo sledeće redove:

$pK_{e.r.}$	:	tma	>	dma	>	ma	dea	>	ea	dea	>	tma	>	dma	>	ea	>	ma
$pK_{Am}$	:	dma	>	ma	>	tma	dea	>	ea	dea	>	dma	>	ea	>	ma	>	tma
IEF	:	tma	>	dma	>	ma	dea	>	ea	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$V_m$	:	tma	>	dma	>	ma	dea	>	ea	dea	>	tma	>	dma	>	ea	>	ma

Iz ovih redova možemo izvući sledeće zaključke:

Nesumnjivo je, bez obzira na izvesna odstupanja u radu sa  $pK_{Am}$ , da  $pK$  ekstrakcionih ravnoteža ovih kompleksa raste s porastom elektronske gustine na N-atomu, odnosno porastom baznosti amina.



Isto tako, nesumnjivo je da pK ekstrakcione ravnoteže raste s porastom razgranatosti strukture amina.

Prva pravilnost govori, dakle, protiv naše postavke o jačini veze u ovim kompleksima. Da li do tog odstupanja dolazi usled različite jačine hidratacije katjona amina, ili usled različite polarnosti molekula kompleksa, ili usled uticaja faktora koji regulišu rastvorljivost kompleksa u hloroformu, teško je zaključiti jer nemamo podataka o tim osobinama amina i kompleksa.

Primena istih poređenja na komplekse ostalih ispitivanih amina nije dala neke šire pravilnosti, jer nismo raspolagali većim brojem amina analogne strukture, što je neophodno za ovakva upoređivanja.

Tako primenom istih parametara dobivamo za ove amine sledeće redove:

$pK_{Am}$	: nic > pyr	ba > fh > an	hydr > hxa > fh
$pK_{e.r.}$	: nic > pyr	an > ba > fh	hxa > hydr > fh
$V_m$	: nic > pyr	ba > fh > an	fh > hydr > hxa

Induktivni efekat nismo uvrstili u ova poređenja, jer je u pojedinim slučajevima teško oceniti njegovu veličinu. Inače, u principu, benzolovo jezgro treba da smanjuje elektronsku gustinu na N-atomu.

Iz gornjih redova možemo zaključiti da pravilo: amin-jača baza daje veći  $pK_{e.r.}$ , ovde u većini slučajeva nije ispunjeno, kao i da uticaj strukturnog faktora nema svuda isti pravac dejstva. Očividno su ova odstupanja vezana za specifičnost struktura aromatičnih i cikličnih amina, kao i neorganskih jedinjenja azota.

#### LITERATURA

1. M. E. Auerbach, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **15** (1943) 492.
2. C. W. Ballard, J. Isaacs, P. G. W. Scott, *J. Pharm. and Pharmacol.* **6** (1954) 971; cf. *CA.* **49** (1955) 718 hi.
3. G. N. Thomis, A. Z. Kotionis, *Anal. Chim. Acta*, **14** (1956) 11, 457 cf. *CA.* **51** (1957) 5624 i 16278.
4. A. Badinad, J. Guiraud, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **14** (1954) 119; cf. *CA.* **49** (1955) 8747c.
5. A. Zutranen, L. T. Minassian — Saraga, *C. r.* **240** (1955) 869; cf. *CA.* **49** (1955) 7977 bc.
6. E. L. Colichman, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 1834; cf. *C.* 1951/2-1108. — *J. Amer. Chem. Soc.* **73** (1951) 3385; cf. *CA.* **45** (1951) 8886a.
7. C. Rinthakul, J. Hannan, *J. Soc. Chem. Ind.* **69** (1950) 126; cf. *C.* 1951/1-1542.
9. J. H. Yoe, A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16** (1944) 117.
9. J. H. Yoe, A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16** (1944) 117.
10. H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, II Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1960, str. 630.
11. H. W. Smith, *J. Phys. Chem.* **25** (1921) 204.
12. Ch. D. Hodgman, R. C. Weast: *Handbook of Chemistry and Physics*, 38 Ed., Chem. Rubber Publ. Comp., Cleveland, 1956.

## RESUME

### Complexes des amines simples avec l'indicateur du bleu de bromo-thymol

Contrairement aux opinions exposées jusqu'à présent, on a constaté que les amines simples donnent des complexes avec des anions jaunes HBTP<sup>-</sup> de l'indicateur du bleu de bromo-thymol (BTP). Ces complexes sont très instables dans l'eau, et leur étude n'est possible que par l'application de l'extraction avec le chloroforme. On a quantitativement étudié les complexes suivants: méthyl-amine (ma), diméthyl-amine (dma), triméthyl-amine (ea), diéthyl-amine (dea), éthylène-diamine (eda), phényl-hydrazine (fh), aniline (an), benzyl-amine (ba), pyridine (pyr), ensuite l'alcaloïde nicotine (nic), ainsi que les composés inorganiques d'azote: hydrazine (hydr), et hydroxyl-amine (hxa). La composition des complexes est déterminée par la méthode des variations continues et la méthode des rapports molaires. Aussi sont-elles déterminées les constantes d'équilibre d'extraction pour tous les complexes étudiés. Par la comparaison graphique des valeurs pK des équilibres d'extraction des complexes, cités ci-dessus, avec les valeurs pK<sub>am</sub> des dissociation acides du cation de l'amine et avec le poids moléculaires du complexes et des amines, il a été constaté que les amines se répartissent en séries par ressemblance de composition et de particularité. Par la comparaison numérique des valeurs pK<sub>e.r.</sub> des équilibres d'extraction des complexes mentionnés avec la basicité et le volume molaire des amines, nous avons observé que la loi suivante semble valable pour les complexes aliphatiques de l'amine avec BTP: l'amine dont la basicité est plus forte et la structure plus étendue donne des valeurs plus grandes de pK des équilibres d'extraction.

Priljeno 10. februara 1964.

LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE  
FACULTÉ DES SCIENCES NATURELLES —  
SARAJEVO

**ODREĐIVANJE JONSKIH STANJA INDIKATORA  
BROM-TIMOL-PLAVO I BROM-FENOL-PLAVO U JAKO  
KISELIM SREDINAMA METODOM »PRAVCA«**

**Momir Savić**

Laboratorij za analitičku hemiju, Hemijski institut, Univerzitet u Sarajevu

Indikator brom-timol-plavo (BTP) se, u jako kiselim sredinama, javlja u jednom crvenom obliku sa  $\lambda_{\max} = 560 \text{ m}\mu$ , dok se brom-fenol-plavo (BFP), u istim sredinama, javlja u dva crvena oblika, prvom sa  $\lambda_{\max} = 540 \text{ m}\mu$  i drugom sa  $\lambda_{\max} = 530 \text{ m}\mu$ . Za crveni oblik BTP i prvi crveni oblik BFP, ekstrakcijom njihovih kompleksa s anjonima jakih kiselina, npr. sa  $\text{ClO}_4^-$ , dokazali smo da su katjonske prirode, dok za drugi crveni oblik BFP to nismo mogli utvrditi<sup>1,2</sup>).

Međutim, našli smo se pred problemom kako odrediti tačno jonsko stanje ovih oblika, tj. da li su crveni katjoni jedno- ili viševalentni joni, kao i kakav je odnos između prvog i drugog crvenog oblika BFP.

Pošto klasična logaritamska metoda  $\log \frac{[\text{HnI}]}{[\text{I}]} = f(\text{pH})$ , nije mogla uspešno da posluži za ovu svrhu, uglavnom zbog nemogućnosti tačnog izražavanja aciditeta u ovako jako kiselim sredinama, primenili smo na ovaj slučaj Asmus-ovu metodu »pravca«, koja se pojavila 1960 godine<sup>3</sup>).

Odlučili smo se za ovu metodu iz sledećih razloga.

Metoda je predviđena za ispitivanje slabih kompleksa, a mi smo imali upravo takav slučaj. Pored toga, iz krajnjih jednačina za primenu ove metode proizilazi da pri ispitivanju sastava kompleksa, metoda uopšte ne zahteva poznavanje koncentracija reagujućih supstanci, a to je kod ispitivanja protolitskih kompleksa u jako kiselim sredinama posebno povoljna odlika metode, jer ne znamo tačnu koncentraciju  $\text{H}^+$ -jona u takvim sredinama.

Metoda, inače, zahteva da koncentracija jedne od reagujućih supstanci bude konstantna i da je deo ove supstance koji se vezuje u kompleks zanemarljiv u odnosu na njenu ukupnu koncentraciju.

Autor daje metodu u dve varijante, od kojih prva  $(1/v^n) = f(1/m)$  važi za slabe komplekse, a druga  $\log m = f(\log v)$  važi za vrlo slabe komplekse.

$m$  = optička gustina sloja debljine 1 cm;

$v$  = dodata zapremina one reagujuće supstance koja je promenljiva;

$n$  = ceo broj ili razlomak.

Traženi broj razmenjenih protona dobija se po prvoj varijanti tako što se uzima da je on jednak ili blizak eksponentu  $n$  od  $v$  one krive  $1/v^n = f(1/m)$ , koja je po svom obliku najbliža pravoj, ili je baš prava linija. Po drugoj varijanti broj razmenjenih protona jednak je nagibu prave  $\log m = f(\log v)$ .

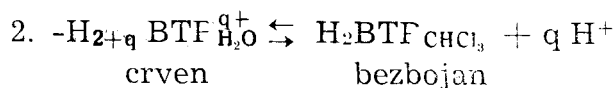
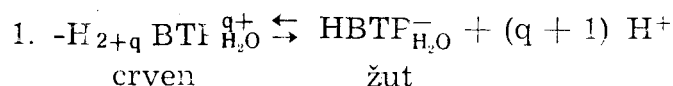
## EKSPERIMENTALNI DEO

Mi smo radili tako da smo kiselost sredine držali konstantnom, a promenljiva je bila koncentracija indikatora. Ovim načinom rada ispunjen je uslov da je koncentracija  $H^+$ -jona, vezanih u kompleks, stvarno zanemarljiva u odnosu na njihovu ukupnu koncentraciju, ali nam ovako dobijeni koeficijenti predstavljaju recipročnu vrijednost stvarnih koeficijenata.

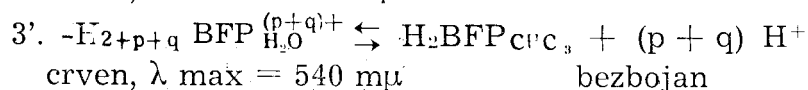
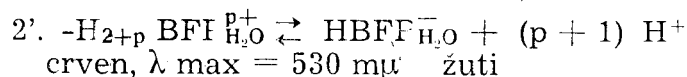
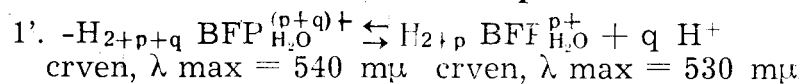
Inače smo na sve ispitivane ravnoteže primenili obe varijante metode i dobili identične rezultate.

Ako neutralni molekulski oblik ispitivanih indikatora obeležimo sa  $H_2BTP$ , odnosno  $H_2BFP$ , onda za ispitivanje po metodi pravca dolaze u obzir sledeće ravnoteže:

### Brom-timol-pravo

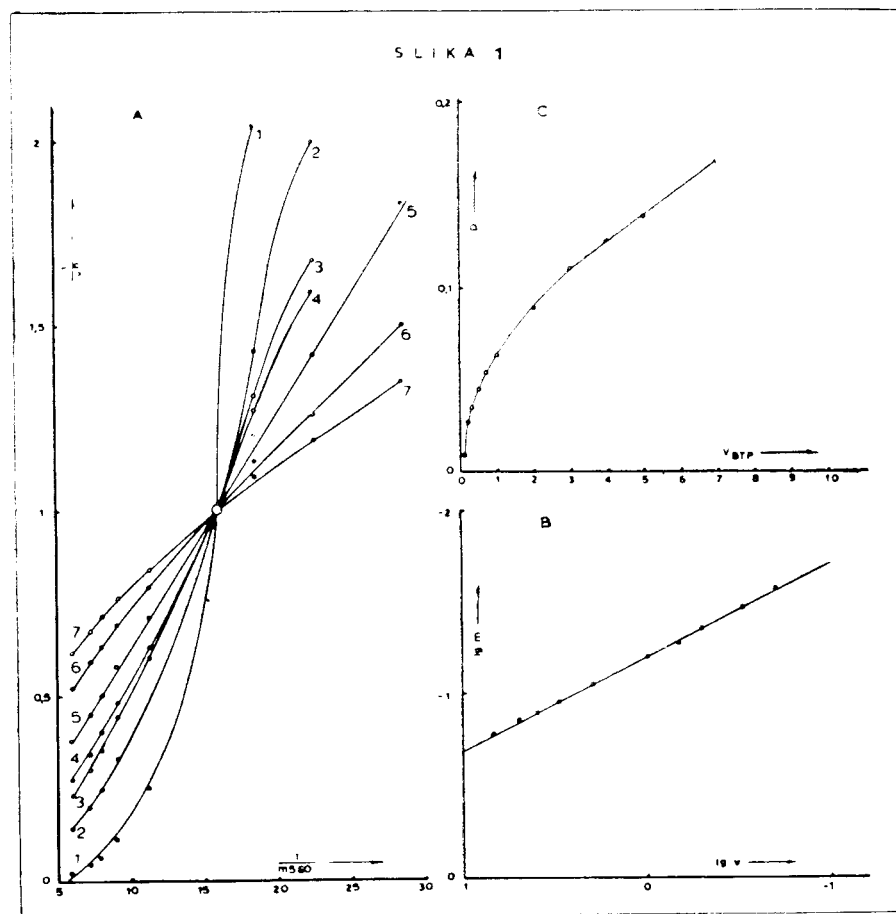


### Brom-fenol-plavo



Iz drugih ogleada, primenom ranije pomenute klasične logaritamske metode, znali smo da žuti oblici oba indikatora predstavljaju jednovalentne anjone, a bezbojni oblici-koji se dobro rastvaraju u hloroformu-neutralni molekuli<sup>1) 2)</sup>.

Na sl. 1 prikazani su rezultati primene metode pravca na ravnotežu br. 1. Iz obe varijante (sl. 1A i 1B) proizlazi da je  $n = 1/2$ . Kako je ovde  $n = 1/(q + 1)$ , to znači da je koeficijent  $q$  u ravnoteži (1) jednak jedinici ( $q = 1$ ), tj. da je crveni oblik BTP jednovalentni kation.



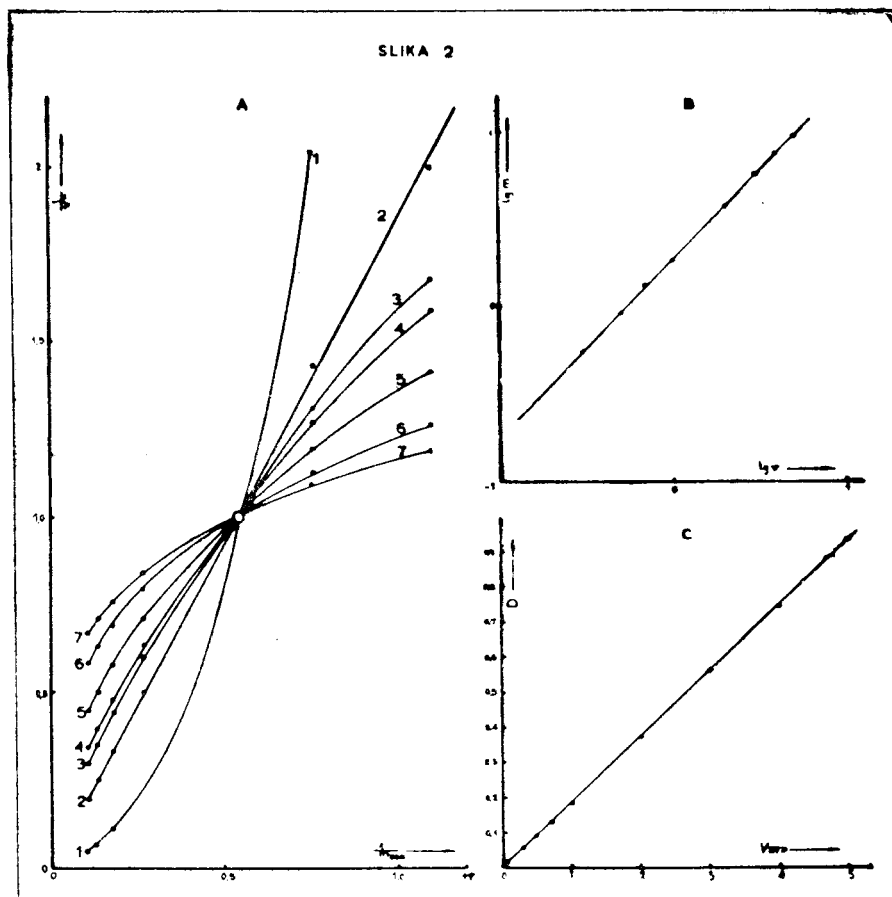
Slika 1. — Određivanje broja razmenjenih protona u ravnoteži (1):  $H_2 + q BTP_{H_2O}^{q+}$  (crven)  $\rightleftharpoons$   $HBTP_{H_2O}^-$  (žut) +  $(q + 1) H^+$  po metodi »pravca«. Spektrofotometar Unicam SP 500.  $|BVP| \leq 5,6 \cdot 10^{-5} M$ ,  $5,18 M H_2SO_4$ ,  $pCH = -0,17$ ,  $t = 22 \pm 1^\circ C$ ,  $\lambda = 560 m\mu$ . Kivete 1 cm. 1A: Funkcija  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Kriva 1:  $n = 2$ ; kriva 2:  $n = 1$ ; kriva 3:  $n = 3/4$ ; kriva 4:  $n = 2/4$ ; kriva 4:  $n = 2/3$ ; kriva 5:  $n = 1/2$ ; kriva 6:  $n = 1/3$ ; kriva 7:  $n = 1/4$ . 1B: Funkcija  $\log m = f(\log v)$ . Nagib prave  $n = 1/2$ . 1C: Funkcija  $D = f(V BTP)$ .

Figure 1. — La détermination du nombre des protons échangés dans l'équilibre (1):  $H_2 + q BTP_{H_2O}^{q+}$  (rouge)  $\rightleftharpoons$   $HBTP_{H_2O}^-$  (jaune) +  $(q + 1) H^+$  par la méthode de »ligne droite«. Spectrophotomètre Unicam SP 500.  $|BTP| \leq 5,6 \cdot 10^{-5} M$ ,  $5,18 M H_2SO_4$ ,  $pCH = -0,17$ ,  $t = 22 \pm 1^\circ C$ ,  $\lambda = 560 m\mu$ . Cuve 1 cm. 1A: Fonction  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Courbe 1:  $n = 2$ ; courbe 2:  $n = 1$ ; courbe 3:  $n = 3/4$ ; courbe 4:  $n = 2/3$ ; courbe 5:  $n = 1/2$ ; courbe 6:  $n = 1/3$ ; courbe 7:  $n = 1/4$ . 1B: Fonction  $\log m = f(\log v)$ . La pente de la ligne droite  $n = 1/2$ . 1C: Fonction  $D = f(V BTP)$ .

Isti rezultat za  $q$  dobijamo primenom metode na ravnotežu br. (2). Naime, iz sl. 2 proizlazi da eksponent  $n$  ima vrednost  $n = 1$ , a kako je u ravnoteži (2)  $n = 1/q$ , to znači da i iz ove ravnoteže proizlazi da je  $q = 1$ , čime je gornji rezultat još jednom potvrđen.

Dakle, iz obe ravnoteže proizlazi da crveni oblik BTP jeste jednovalentni katjon formule  $H_3BTP^+$ .

Kod ispitivanja ravnoteža BFP postupili smo na isti način. Tako

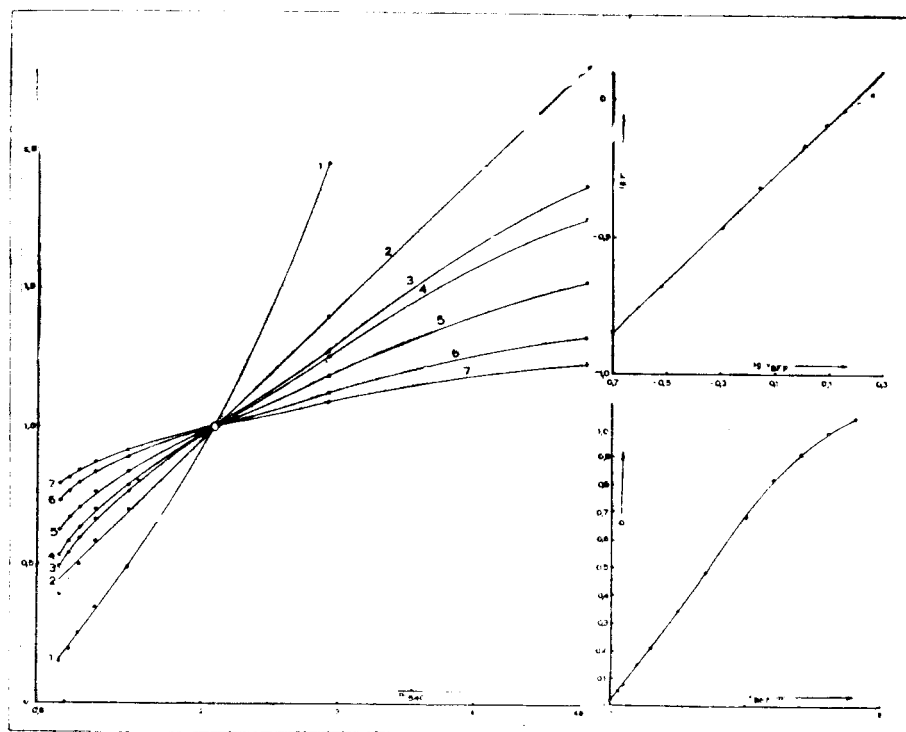


Slika 2. — Određivanje broja razmenjenih protona u ravnoteži (2):  $2 + q BTP_{H_2O}^{q+}$  (crveni)  $\rightleftharpoons H_2BTPCHCl_3$  (bezbojan) +  $q H^+$  metodom »pravca«. Spektrofotometar Unicam SP 500.  $[BTP] \leq 2 \cdot 10^{-4} M$ .  $14,5 M H_2SO_4$ .  $pCH = -1,16$ .  $\lambda = 560 m\mu$ . Kivete 1 cm. 2A: Funkcija  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Kriva 1:  $n = 2$ , kriva 2:  $n = 1$ ; kriva 3:  $n = 3/4$ ; kriva 4:  $n = 2/3$ ; kriva 5:  $n = 1/2$ ; kriva 6:  $n = 1/3$ ; kriva 7:  $n = 1/4$ . 2B: Funkcija  $(\log m) = f(\log v)$ . Nagib prave  $n = 1$ . 2C: Funkcija  $D = f(V BTP)$ .

Figure 2. — La détermination du nombre des protons échangés dans l'équilibre (2):  $H_{2+q} BTP_{H_2O}^{q+}$  (rouge)  $\rightleftharpoons H_2BTPCHCl_3$  (incoloré) +  $H^+$ , par la méthode de »ligne droite«. Spectrophotomètre Unicam SP 500.  $[BTP] \leq 2 \cdot 10^{-4} M$ .  $14,5 M H_2SO_4$ .  $pCH = -1,16$ .  $\lambda = 560 m\mu$ . Cuve 1 cm. 2B: Fonction  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Courbe 1:  $n = 2$ ; courbe 2:  $n = 1$ ; courbe 3:  $n = 3/4$ ; courbe 4:  $n = 2/3$ ; courbe 5:  $n = 1/2$ ; courbe 6:  $n = 1/3$ ; courbe 7:  $n = 1/4$ . 2B: Fonction  $(\log m) = f(\log v)$ . La pente de la ligne droite  $n = 1$ . 2C: Fonction  $D = f(V BTP)$ .

Slika 3 prikazuje rezultate primene metode pravca na ravnotežu (1'). Iz njih proizilazi da eksponent  $n$  ima vrednost jednaku jedinici. Kako je u ovoj ravnoteži  $n = 1/q$ , to znači da je  $i$   $q = 1$ . Međutim, ovim ne rešavamo odmah problem valentnosti katjona, jer još ne znamo jonsko stanje drugog oblika. Da bismo ovo rešili, primenili smo zatim metodu pravca na ravnoteže (2') i (3').

Sl. 4 prikazuje rezultate ispitivanja ravnoteže (2'). Ovde je  $n = 1$ , a kako je u ovoj ravnoteži  $n = 1/(p + 1)$ , to znači da je  $p = 0$ . To bi značilo da su drugi crveni oblik i bezbojni molekularni oblik  $H_2BFP$  identični po svojim jonskim stanjima.

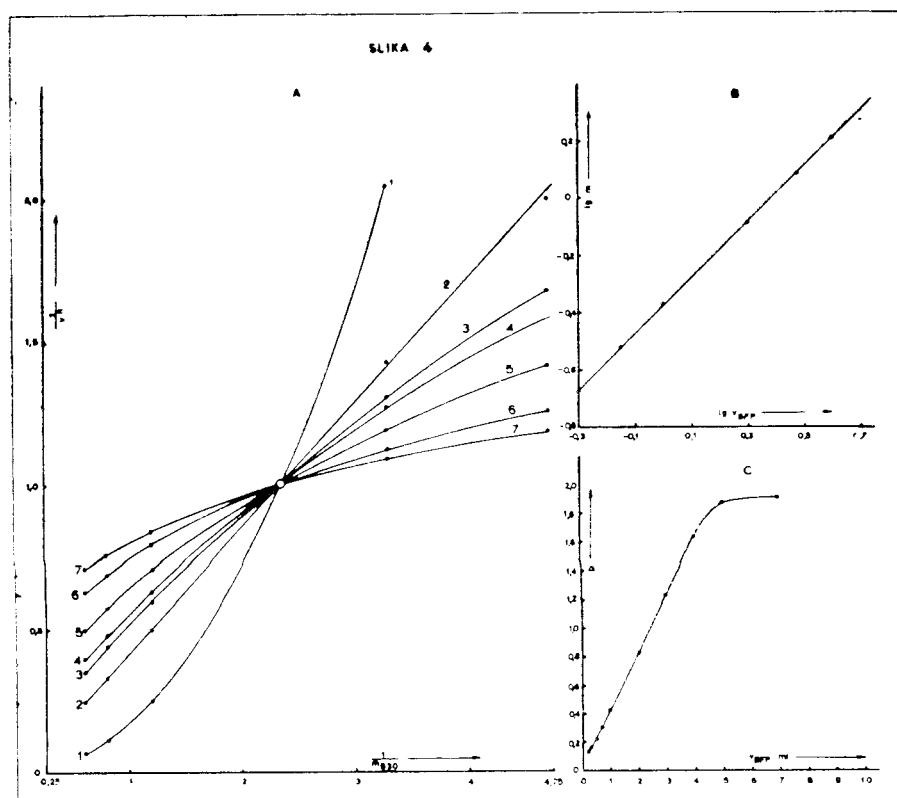


Slika 3. — Određivanje broja razmenjenih protona u ravnoteži (1'):  $H_{2+p+q}BFP_{H_2O}^{p+q+}$  (crven,  $\lambda_{max} = 540 \text{ m}\mu \rightleftharpoons H_{2+p}BFP_{H_2O}^{p+}$  (crven,  $\lambda_{max} = 530 \text{ m}\mu$ ) +  $q H^+$ , metodom pravca. Spektrofotometar Unicam SP 500.  $[BFP] \leq 1,44 \cdot 10^{-5} M$ .  $t = 25 \pm 1^\circ C$ .  $\lambda = 540 \text{ m}\mu$ .  $15,12M H_2SO_4 \cdot pCH = -1,18$ . Kivete 1 cm. 3A: Funkcija  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Kriva 1:  $n = 2$ ; kriva 2:  $n = 1$ ; kriva 3:  $n = 3/4$ ; kriva 4:  $n = 2/3$ ; kriva 5:  $n = 1/2$ ; kriva 6:  $n = 1/3$ ; kriva 7:  $n = 1/4$ . 3B: Funkcija  $(\log m) = f(\log v)$ . Nagib krive  $n = 1$ . 3C: Funkcija  $D = f(V BFP)$ .

Figure 3. — La détermination du nombre des protons échangés dans l'équilibre (1):  $H_{2+p+q}BFP_{H_2O}^{p+q+}$  (rouge,  $\lambda_{max} = 540 \text{ m}\mu \rightleftharpoons H_{2+p}BFP_{H_2O}^{p+}$  (rouge,  $\lambda_{max} = 530 \text{ m}\mu$ ) +  $q H^+$ , par la méthode de «ligne droite». Spectrophotomètre Unicam SP 500.  $[BFP] \leq 1,44 \cdot 10^{-5} M$ .  $t = 25 \pm 1^\circ C$ .  $\lambda = 540 \text{ m}\mu$ .  $15,12M H_2SO_4 \cdot pCH = -1,18$ . Cuve 1 cm. 3A: Fonction  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Courbe 1:  $n = 2$ ; courbe 2:  $n = 1$ ; courbe 3:  $n = 3/4$ ; courbe 4:  $n = 2/3$ ; courbe 5:  $n = 1/2$ ; courbe 6:  $n = 1/3$ ; courbe 7:  $n = 1/4$ . 3B: Fonction  $\log m = f(\log v)$ . La pente de la ligne droite  $n = 1$ . 3C: Fonction  $D = f(V BFP)$ .

Ovaj rezultat smo potvrdili ispitivanjem ravnoteže (3'). Tako si. 5 pokazuje da je  $n = 1$ , a kako je u ovoj ravnoteži  $n = 1/(p + q)$ , to znači da je  $(p + q) = 1$ , što je u saglasnosti sa napred dobijenim vrednostima:  $q = 1$  i  $p = 0$ .

Iz svih ovih rezultata za BFP proizlazi, dakle, da je prvi crveni oblik BFP jednovalentni katjon formule  $H_3BFP^+$ , a da drugi crveni oblik i bezbojni molekulski oblik imaju identičan sastav  $H_2BFP$ . Međutim, kako je drugi crveni oblik obojen, i kako se on — za razliku od bezbojnog molekulskog oblika — ne rastvara u hloroformu, ali se lako pretvara u bezbojni oblik, to pretpostavljamo da je drugi crveni oblik bipolarni molekul, koga obeležavamo sa  $H^+_2BFP^-$ . Iako, dakle,

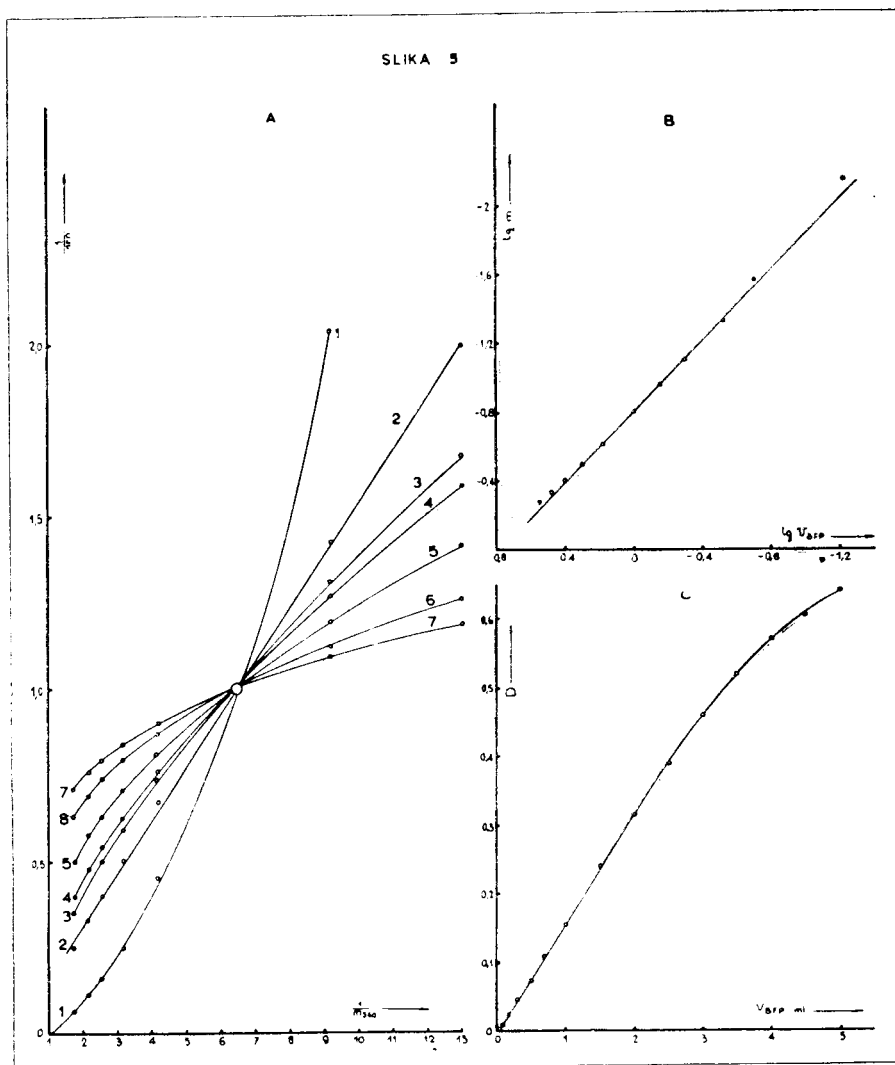


Slika 4. — Određivanje broja razmenjenih protona u ravnoteži (2):  $H_{2+p}BFP \rightleftharpoons H_2O^+ + (p+1)H^+$  (crven,  $\lambda_{max} = 530 \text{ m}\mu \rightleftharpoons HBFP \rightleftharpoons H_2O$  (žut) +  $(p+1)H^+$  metodom pravca.  $[BFP] \leq 2,88 \cdot 10^{-5} M$ .  $12,6M H_2SO_4$ ,  $pCH = -1,10$ ,  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ ,  $t = 22 \pm 1^\circ C$ . Krivete 1 cm. Spektrofotometar Unicam SP 500. 4A: Funkcija  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Kriva 1 :  $n = 2$ ; kriva 2 :  $n = 1$ ; kriva 3 :  $n = 3/4$ ; kriva 4 :  $n = 2/3$ ; kriva 5 :  $n = 1/2$ ; kriva 6 :  $n = 1/3$ ; kriva 7 :  $n = 1/4$ . 4B: Funkcija  $\log m = f(\log v)$ . Nagib prave  $n = 1$ . 4C: Funkcija  $D = f(VBFP)$ .

Figure 4. — La détermination du nombre des protons échangés dans l'équilibre (2):  $H_{2+p}BFP \rightleftharpoons H_2O^+ + (p+1)H^+$  par la méthode de «ligne droite». Spectrophotomètre Unicam SP 500.  $[BFP] \leq 2,88 \cdot 10^{-5} M$ .  $12,6M H_2SO_4$ ,  $pCH = -1,10$ ,  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ ,  $t = 22 \pm 1^\circ C$ . Cuve 1 cm. 4A: Fonction  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Courbe 1 :  $n = 2$ ; courbe 2 :  $n = 1$ ; courbe 3 :  $n = 3/4$ ; courbe 4 :  $n = 2/3$ ; courbe 5 :  $n = 1/2$ ; courbe 6 :  $n = 1/3$ ; courbe 7 :  $n = 1/4$ . 4B: Fonction  $\log m = f(\log v)$ . La pente de la ligne droite  $n = 1$ . 4C: Fonction  $D = f(VBFP)$ .



u ravnoteži između drugog crvenog oblika  $H_2+p+q BFP_{H_2O}^{(p+q)+}$  i bezbojnog molekuskog oblika  $H_2BFP$  ne možemo govoriti o razmeni protona, ipak, na osnovu naših ranijih istraživanja (2), moramo konstatovati da po-



Slika 5. — Određivanje broja razmenjenih protona u ravnoteži (3'):  $H_2+p+q BFP_{H_2O}^{(p+q)+}$  (crven,  $\lambda_{max} = 540 m\mu \rightleftharpoons H_2BFPCHCl_3$  (bezbojan) +  $(p+q) H^+$ , metodom pravca. Spektrofotometar Unicam SP 500.  $BFP \leq 9 \cdot 10^{-4} M$ .  $t = 22 \pm 1^\circ C$ .  $\lambda = 540 m\mu$ .  $18M H_2SO_4$ .  $pCH = -1,26$ . Kivete 1 cm. 5A: Funkcija  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Kriva 1 :  $n = 2$ ; kriva 2 :  $n = 1$ ; kriva 3 :  $n = 3/4$ ; kriva 4 :  $n = 2/3$ ; kriva 5 :  $n = 1/2$ ; kriva 6 :  $n = 1/3$ ; kriva 7 :  $n = 1/4$ . 5B: Funkcija  $\log m = f(\log v)$ . Nagib pravce  $n = 1$ . 5C: Funkcija  $D = f(VBFP)$ .

Figure 5. — La détermination du nombre des protons échangés dans l'équilibre (3'):  $H_2+p+q BFP_{H_2O}^{(p+q)+}$  (rouge,  $\lambda_{max} 540 m\mu \rightleftharpoons H_2BFPCHCl_3$  (incolor) +  $(p+q) H^+$ , par la méthode de «ligne droite». Spectrophotomètre Unicam SP 500.  $BFP \leq 9 \cdot 10^{-4} M$ .  $t = 22 \pm 1^\circ C$ .  $\lambda = 540 m\mu$ .  $18M H_2SO_4$ .  $pCH = -1,26$ . Cuve 1 cm. 5A: Fonction  $(1/v^n) = f(1/m)$ . Courbe 1 :  $n = 2$ ; courbe 2 :  $n = 1$ ; courbe 3 :  $n = 3/4$ ; courbe 4 :  $n = 2/3$ ; courbe 5 :  $n = 1/2$ ; courbe 6 :  $n = 1/3$ ; courbe 7 :  $n = 1/4$ . 5B: Fonction  $\log m = f(\log v)$ . La pente de la ligne droite  $n = 1$ . 5C: Fonction  $D = f(VBFP)$ .

ložaj ove ravnoteže jako zavisi od aciditeta sredine i da se s njegovim porastom pomera u pravcu stvaranja drugog crvenog oblika, a primenom ekstrakcije sa hloroformom u pravcu stvaranja bezbojnog oblika  $H_2BFP$ .

Najtoplije se zahvaljujem prof. dr. T. Škerlaku na pomoći koju mi je ukazao kod primene metode pravca na uslove ovog rada.

#### LITERATURA

1. M. Savić, Bull. Soc. Chim. Fr., **1960**, 1098.
2. M. Savić, Glasnik Društva hemičara NRBiH, **9** (1960) 55.
3. E. Asmus, Fr. Z. anal. Chem., **178** (1960) 104.

#### RESUME

**Determination des états ioniques des indicateurs du bleu de bromo-thymol et de bromo-phénol dans les milieux fortement acides par la méthode de «Ligne droite»**

M. Savić

La méthode Asmus de «ligne droite», présente un avantage sur les autres méthodes: pour la détermination de la composition des complexes il n'est pas nécessaire de savoir la concentration des substances réagissantes. La méthode est appliquée en deux variantes:  $1/v^n = f(1/m)$  et  $\log m = f(\log v)$ , lesquelles ont donné des résultats identiques dans l'étude des états ioniques. Dans le cas du bleu de bromo-thymol cette méthode est appliquée sur les équilibres suivants: forme rouge-forme jaune dans la solution aqueuse (éq. No. 1.), et forme rouge dans l'eau forme incolore dans le chloroforme (éq. No. 2.), tandis que dans le cas du bleu de bromo-phénol la méthode est appliquée sur les équilibres suivants: I forme rouge-II forme rouge dans la solution aqueuse (éq. No. 1'), II forme rouge-forme jaune dans la solution aqueuse (éq. No. 2.) et I forme rouge dans l'eau forme incolore dans le chloroforme (éq. No. 3'). On a constaté, par ses essais que dans le cas du bleu de bromo-thymol (BTP) la forme rouge est un cation de composition  $H_2BTP^+$ . Dans le cas du bleu de bromo-phénol (BFP) on a constaté: la I forme rouge a une composition de  $H_2BFP^+$ , et la II forme rouge est probablement une molécule bipolaire  $H^+_2BFP^-$ .

Primljeno 10. februara 1964.

INSTITUT DE CHIMIE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES  
LABORATOIRE DE LA CHIMIE ANALYTIQUE, SARAJEVO

## ODREĐIVANJE Po-210 U DUVANU

Polonij u uzorcima iz životne sredine

**Zdravko Pujić\* i Zvonko Knežević\*\***

Institut za higijenu i socijalnu medicinu u Sarajevu

Ispitana je količina Po-210 u dvije vrste uzoraka duvana. Nađeno je da se sadržaj Po-210 kreće oko  $3 \times 10^{-6}$   $\mu\text{C}$  u 100 grama. Od ove vrijednosti približno 35% polonija prelazi pri sagorijevanju u dim.

Polonij kao član prirodnih radioaktivnih nizova javlja se u uzorcima iz životne sredine kao jedan od izvora pozadinskog zračenja. Njegova količina varira zavisno od strukture terena, kao i od stepena depozicije u razne vrste uzoraka.

Kao alfa emiter polonij ide u grupu vrlo visoko toksičnih radioaktivnih elemenata i maksimalne dozvoljene koncentracije za Po-210 u mikro-kirijima su<sup>1</sup>):

— za cijelo tijelo	$2 \times 10^{-2}$
— u ccm vode	$3 \times 10^{-3}$
— u litri zraka	$2 \times 10^{-7}$

Ovo nas je navelo da pristupimo kvantitativnom određivanju polonija u životnoj sredini, a posebno u onim uzorcima koji mogu biti posrednici za unošenje polonija u organizam čovjeka.

Naročito podesna metoda za određivanje polonija je izazivanje njegove spontane elektrodepozicije na nekim metalima. Kao i radioizotopi bizmuta i olova sa kojima je genetski povezan, polonij se dobro odvaja od drugih metala postupkom elektrodepozicije, a izborom bakra kao podloge za depoziciju ostvaruje se odvajanje polonija od ovih genetskih pratilaca, jer je njihov poredak u naponskom nizu sljedeći:

\* Institut za biokemiju i fiziologiju, Medicinski fakultet, Sarajevo.

\*\* Institut za kemiju, Prirodno-matematički fakultet, Sarajevo.

Pb (-0,13 V), Bi (+ 0,32 V), Cu (+ 0,34 V), Po (+ 0,77 V)...

Polonij se izdvaja na bakru uronjenom u njegov veoma razblaženi rastvor, zakiseljen klorovodičnom, azotnom, sumpornom ili sirćetnom kiselinom, kao i astat. Međutim, količina astata koja nastaje u raspadnom nizu neznatna je u odnosu na sadržaj polonija<sup>2</sup>).

Pri elektrodepoziciji na bakru mogu da se izdvoje prirodni radioizotopi polonija sa masenim brojevima 218, 216, 215, 214, 212, 211 i 210. Ali, svi ovi izotopi izuzev Po-210 imaju vrijeme poluraspada ne veće od 3,04 minute. Zbog toga pri kvantitativnom određivanju polonija treba prvenstveno podrazumjevati količinu Po-210, čije je vrijeme poluraspada 138,4 dana, a potomak mu je neaktivno olovo.

Iz ravnotežnih stanja koja se uspostavljaju u nizu raspada od Po-218 do Po-210 može se zaključiti da drugi alfa emiteri, koji nastaju od kratkoživećih izotopa polonija ne izazivaju bitne smetnje pri određivanju Po-210 postupkom elektrodepozicije.

### EKSPERIMENTALNI DIO

Uzeli smo niz uzoraka od po 100 grama hercegovačkog duvana i po 100 grama cigareta »Drina«, da odredimo količine Po-210 u njihovom dimu i pepelu. Uzorci su bili spaljeni u jednostavnoj aparaturi koju smo sastavili za pušenje. Zrak je prosisavan kroz sistem vodenom pumpom tako da je jedna cigareta sagorijevala 2—3 minute. Produkti sagorijevanja propuštani su kroz ispiralice koje su sadržavale 5% -tni rastvor amonijevog nitrata u 3 N klorovodičnoj kiselini. Na ovaj način su približno kvantitativno sakupljene čestice duvanskog dima.

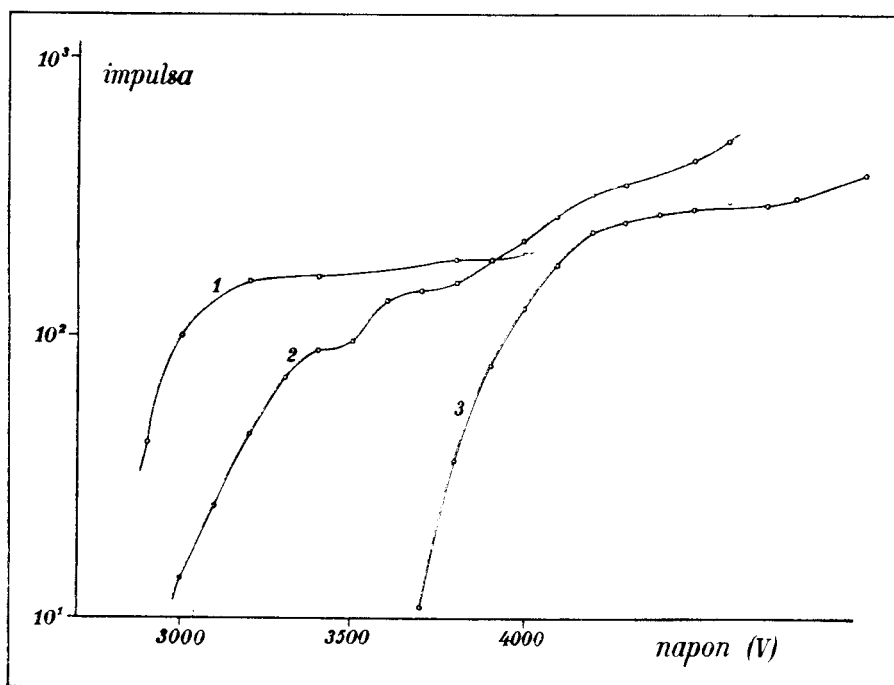


Diagram 1

Uporedo sa ovim postupkom zrak je prosisavan i kroz polovinu nezapaljene cigarete, da sadržaj ispiralice ovakvog sistema posluži kao slijepa proba.

Sadržaji ispiralica upareni su na vodenoj kapelji do malog volumena, pa su zatim dodavanjem azotne kiseline raščinjene organske supstance. Višak azotne kiseline istjeran je sukcesivnim unošenjem klorovodične kiseline i uparavanjem do suva.

Svi uzorci dima i pepela dovedeni su vodom do volumena od 100 ccm i zakiseljeni sa 10 ccm koncentrovane klorovodične kiseline.

Izdvajanje polonija-210 iz ovih uzoraka ostvareno je elektrodopozicijom na diskovima od elektrolitskog bakra, debljine 0,1 mm i

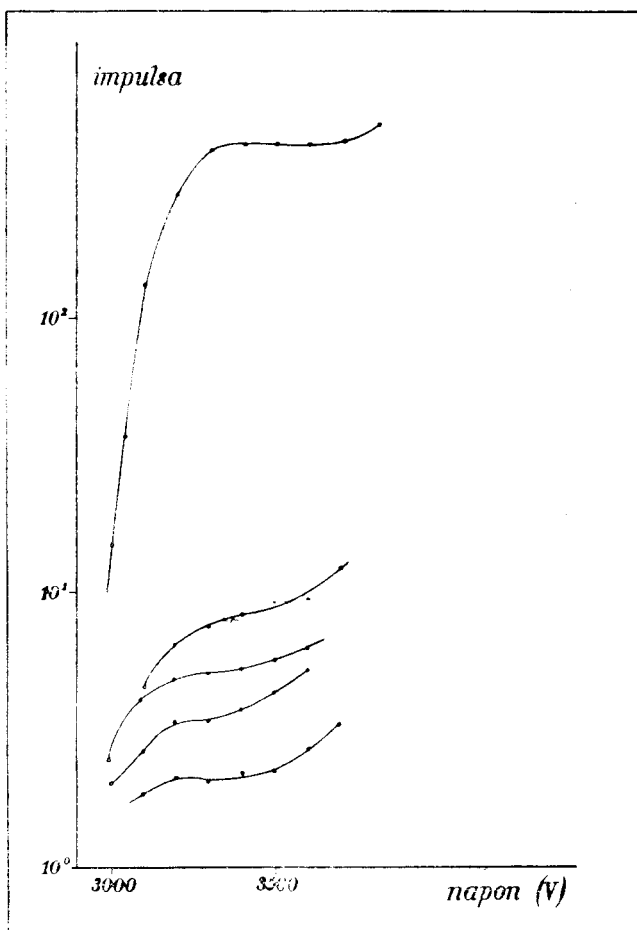


Diagram 2

prečnika 30 mm, na temperaturi od 75—85° C, uz stalno mehaničko miješanje. Izdvajanje je trajalo dva sata po uzorku. Prinos ovakvog postupka je oko 97%<sup>3,4</sup>).

Uzorci (Cu-diskovi) mjereni su na brojaču sa gasnim protokom, firme Frieseke-Hoepfner, tipa FH—49—51. Instrumentat je bio baždaren sa izvorima Po-210 (1), U-Ra (2) i C-14 (3). Na diagramu 1. prikazano je kretanje broja impulsa sa naponom, za ove izvore.

Za mjerenje naših uzoraka polonija izabran je radni napon od 3500 V.

Na diagramu 2. pokazan je oblik krivih dobijenih mjerenjem naših uzoraka. On je analogan sa oblikom standardne Po-210 krive, što izdvojeni aktivitet dodatno identifikuje kao Po-210.

Identitet Po-210 potvrđen je i provjerom vremena poluraspada, 110 dana poslije prvog mjerenja.

U tabeli 1. prikazani su rezultati mjerenja. Od svih vrijednosti odbijena je odgovarajuća osnovna aktivnost, koja se kretala od 0,05—0,11 ipm, kao i aktivnost slijepih proba (za uzorke iz dima) koja je bila između 0,15 i 0,25 ipm. Svi uzorci su mjereni od 40—220 minuta, već prema njihovom aktivitetu, pa su se greške brojanja kretale od 15—20%.

TABELA I

Sadržaj Po-210 u uzorcima cigareta i duvana (obračunato na 100 g)

Uzorci		dpm	srednja vrijednost	$\mu\text{C Po-210} \times 10^{-6}$
Cigarete	Dim	2,6	2,4	1,1
		1,9		
		2,5		
		2,7		
	Pepeo	3,5	4,5	2,0
		4,9		
		4,7		
		5,1		
Duvan	Dim	2,7	2,2	1,0
		2,1		
		1,8		
		2,1		
	Pepeo	4,2	3,7	1,7
		3,5		
		4,0		
		3,1		

### Z A K L J U Č A K

Pristupajući ispitivanju polonija u uzorcima iz životne sredine određena je količina Po-210 u duvanu. Procjenjen je aktivitet koji potiče od polonija u dimu i pepelu vještački pušenog duvana i jedne vrste cigareta.

Za određivanje je primjenjen specifični postupak spontane elektrodepozicije na bakru.

Sadržaj polonija-210 kretao se oko  $3 \times 10^{-6}$   $\mu\text{C}$  u 100 grama uzorka.

Polonij se pokazao kao radionuklid lako isparljiv pri pušenju, jer oko 35% Po-210 prelazi pri sagorijevanju u dim.

## LITERATURA

1. M. Haissinsky, Nuklearna hemija i njene primjene, Naučna knjiga, Beograd, 1962.
2. A. C. Wahl and N. A. Bonner, Radioactivity Applied to Chemistry, J. Wiley, New York, 1951.
3. S. C. Black, Low Level Polonium Determination of Tissue or Urine, UR-463.
4. M. C. Robbins, B. C. Eutsler, and M. F. Milligan, Determination of Polonium in Urine, LA-1904.

## SUMMARY

### **Po-210 Amount in Tobacco**

Determination of Polonium in the Environment<sup>1)</sup>

by Z. Pujić and Z. Knežević

The amount of Po-210 in tobacco samples was investigated. It was found that Po-210 quantity varies around  $3 \times 10^{-6}$   $\mu\text{C}/100$  g. Approximately 35% of total Po-210 was drawn out in tobacco smoke.

Primljeno 15. februara 1964.

INSTITUTE OF HYGIENE AND SOCIAL MEDICINE, SARAJEVO

## ODREĐIVANJE Sr-85, Ru-106, Cs-137 I Ce-144 IZ KOMPLEKSNOG GAMA SPEKTRA NJIHOVIH MJEŠAVINA PRIMJENOM SIMULTANIH JEDNAČINA

Zvonko Knežević\*, Zdravko Pujić\*\* i Stjepan Marić\*\*\*

Institut za higijenu i socijalnu medicinu u Sarajevu

Kod kvantitativnog određivanja Sr-85, Ru-106, Cs-137 i Ce-144 u mješavini izbjegli smo postupke radiokemijske separacije i ispitivanja smo izveli bez pripremanja uzoraka za pojedinačna mjerenja, analizirajući kompleksni gama spektar primjenom simultanih jednačina.

Radionuklidi kojima je svojstvena gama emisija imaju karakteristične energetske spektre pomoću kojih se može izvoditi kvantitativno određivanje ovakvih nuklida pojedinačno ili u mješavini, što isključuje radiokemijsku separaciju sa svim njenim greškama i omogućuje bržu analizu, bez pripremanja uzoraka<sup>1)</sup>.

Grafička analiza kompleksnog gama spektra daje dobru orijentaciju, ali je greška određivanja velika, Matematičkom obradom podataka mjerenja, uz pomoć prethodno rješениh simultanih jednačina koje opisuju međusobne interferencije u spektru, može se kvantitativno određivanje izvesti sa mnogo većom tačnošću, ako u mješavini nema više od četiri nuklida<sup>2,3)</sup>.

Rješavanje simultanih jednačina za složene mješavine ima smislu u punoj mjeri kada se radi o većem broju analiza sa istim nuklidima u mješavini, jer jedno rješenje za odgovarajuće uslove mjerenja i aparaturu daje općenite obrasce za brzo određivanje rezultata.

Ovako razrađena metodika omogućuje da se sa lakoćom izučavaju složeni sistemi u kojima varijacije četiri nezavisno promjenljive količine utiču na njihov rezultirajući spektar.

\* Institut za kemiju, Prirodno-matematički fakultet, Sarajevo.

\*\* Institut za fiziologiju i biokemiju, Medicinski fakultet, Sarajevo.

\*\*\* Institut za higijenu i socijalnu medicinu, Sarajevo.



U općenitom slučaju mješavine gama emitera, kompleksni spektar sadrži udio spektra osnovne aktivnosti instrumenta i pojedinačne spektre nuklida, koji se sastoje od karakterističnih fotopodručja (fotolinija) i Komptonovih kontinuuma raspoređenih između nulte i pune energije emisije. Iz ovoga jasno proizlazi da u kompleksnom spektru pored moguće interferencije među fotopodručjima nuklida, znatne smetnje proističu i iz interferencije fotopodručja sa Komptonovim područjima.

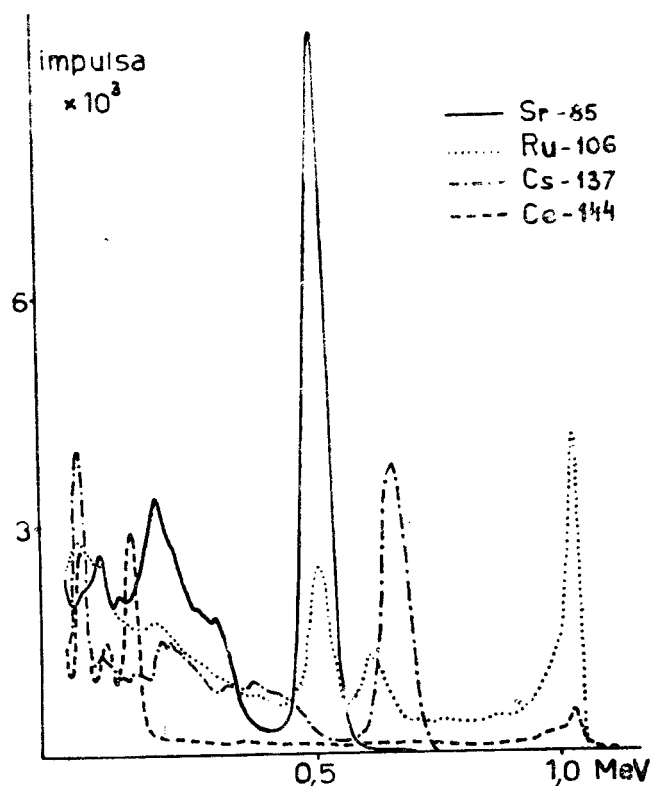
## EKSPERIMENTALNI DIO

Za mjerenja smo koristili automatski jednokanalni gama scintilacioni analizator firme »Philips«, sačinjen od elementa PW 4024/01, 4029/01, 4032, 4042, 4052, 4072/01, 4073, 4071, 4082, 4083/01, 4119, 4124/00 i PR 4060 M/13.

Standardni rastvori pojedinih nuklida i njihovih mješavina pripremljeni su iz originalno pakovanih ampula, baždarenih u Amersham-u, Velika Britanija.

Uzorci su mjereni u čeličnim planšetama prečnika 30 mm, a prethodno su upareni pod IR-lampom.

Pojedinačne gama spektre standardizovanih uzoraka Sr-85, Ru-106, Cs-137 i Ce-144 snimali smo u rasponu od 1,2 MeV, u toku

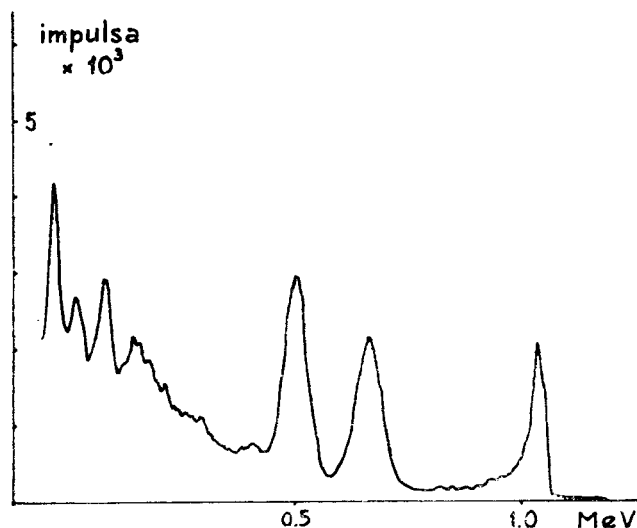


Slika 1.: Spektri standardnih uzoraka Sr-85, Ru-106, Cs-137 i Ce-144.

24 minute. Intenzitet standardnih uzoraka pojedinih nuklida bio je sljedeći:

Sr-85 . . . . .	0,569 $\mu\text{C}$
Ru-106 . . . . .	0,545 $\mu\text{C}$
Cs-137 . . . . .	0,400 $\mu\text{C}$
Ce-144 . . . . .	0,210 $\mu\text{C}$

Pod istim uslovima snimljen je i kompleksni spektar standardizovane mješavine Sr-85, Ru-106, Cs-137 i Ce-144, u omjeru 0,14 : 0,14 : 0,20 : 0,11 mikro kirija.



Slika 2.: Spektar standardizovane mješavine Sr-85, Ru-106, Cs-137 i Ce-144.

Iz pojedinačnih spektara (slika 1.) i spektra mješavine (slika 2.) uočljivo je da u svakom fotopodručju pojedinog nuklida postoji izvjesni udio drugih nuklida iz mješavine (a takođe i izvjesni, iako mali udio osnovne aktivnosti). Ovaj udio srazmjern je sa količinama pojedinih nuklida u mješavini i može se procjeniti ako se prethodno odrede faktori udjela drugih nuklida u odabranom fotopodručju nuklida koji se mjeri.

Za analizu kompleksnog spektra Sr-85, Ru-106, Cs-137 i Ce-144 odabrali smo karakteristična fotopodručja, u čijim energetske domenima je interferencija drugih prisutnih nuklida najmanja.

Odabrane regije u spektru označene su na slici 1.

Rutenijum-106 kao čest beta emiter mjereno je preko potomka Rh-106, sa kojim je u ravnoteži.

Za cezij-137 mjerena je fotolinija 0,66 MeV njegovog potomka metastabilnog Ba-137 m. Cezij-137 raspada se preko ovog stanja sa 92%.

Gama emiter Pr-144, koji nastaje iz Ce-144 ima neznan pri nos u gama spektru, a energije emisije su mu van područja koje smo posmatrali<sup>4</sup>).

Izmjereni totalni aktivitet u fotopodručju jednog nuklida u mješavini, na primjer cezija-137 ( $Cs_T$ ) sastoji se od aktiviteta samog cezija ( $Cs$ ), te udjela rutinija, stroncija i cera u odabranom Cs-fotopodručju ( $Ru_{Cs}$ ,  $Sr_{Cs}$  i  $Ce_{Cs}$ ), kao i osnovne aktivnosti brojačkog sistema u ovom području ( $Cs_o$ ). Ako su Ru, Sr i Ce čisti ukupni aktiviteti rutenija, stroncija i cera, onda možemo pisati:

$$C_{sT} = Cs + Ru_{Cs} \cdot Ru + Sr_{Cs} \cdot Sr + Ce_{Cs} \cdot Ce + C_{s_o}$$

TABELA I

	Cs-137	Ru-106	Sr-85	Ce-144
Ukupni aktivitet na mjestu fotopodručja	$Cs_T$	$Ru_T$	$Sr_T$	$Ce_T$
Osnovna aktivnost	$Cs_o$	$Ru_o$	$Sr_o$	$Ce_o$
Faktori udjela Cs-137	1	$C_{Ru}$	$Cs_{Sr}$	$Cs_{Ce}$
Faktori udjela Ru-106	$Ru_{Cs}$	1	$Ru_{Sr}$	$Ru_{Ce}$
Faktori udjela Sr-85	$Sr_{Cs}$	$Sr_{Ru}$	1	$Sr_{Ce}$
Faktori udjela Ce-144	$Ce_{Cs}$	$Ce_{Ru}$	$Ce_{Sr}$	1
Čisti aktivitet pojedinog nuklida	Cs	Ru	Sr	Ce

Analogna simbolika za sve nuklide ove mješavine data je u tabeli 1., pa možemo jednačinama opisati i preostale uticaje:

$$Ru_T = C_{Ru} \cdot Cs + Ru + Sr_{Ru} \cdot Sr + Ce_{Ru} \cdot Ce + Ru_o$$

$$Sr_T = C_{Sr} \cdot Cs + Ru_{Sr} \cdot Ru + Sr + Ce_{Sr} \cdot Ce + Sr_o$$

$$Ce_T = C_{Ce} \cdot Cs + Ru_{Ce} \cdot Ru + Sr_{Ce} \cdot Sr + Ce + Ce_o$$

Totalne aktivnosti u odabranim fotopodručjima pojedinih nuklida dobiju se mjerenjem u odgovarajućoj regiji spektra, a isto tako i popratna osnovna aktivnost.

Faktori udjela pojedinih nuklida u mjerenom fotopodručju određeni su tako da je iz spektra standarda određen procenat prinosa smetajućeg nuklida u tome domenu u odnosu na njegovo fotopodručje.

Ako su radne karakteristike instrumenta dobro stabilizovane, a uslovi mjerenja (geometrija, vrsta planšeta i sl.) identični, faktori udjela za mješavinu ovih nuklida imaju općenitu vrijednost i potrebno ih je samo povremeno provjeriti.

U tabeli 2. prikazani su rezultati mjerenja standarda kao i iz njih određeni faktori udjela i efikasnosti našeg brojačkog sistema za pojedine nuklide.

TABELA II

Nuklid	E (MeV)	Spektralno područje	Intenzitet standarda (μC)	Integralni broj impulsa	Broj impulsa u fotopodručju			Udio u pikovima drugih nuklida				Efikasnost u fotopodručju (%)
					ukupan	osnovna aktivnost	bez osnovne aktivnosti	oznaka udjela	Broj impulsa udjela	Udio umanjen za odgo-urnanjen osn. aktiv.	Faktori udjela	
Cs-137	0,66	0,63 — 0,69	0,400	67210	15510	120	15390	CsRu	0	0	0	0,072
								CsS	1300	1190	0,076	
								CsCs	5200	4800	0,313	
Ru-106	1,14	1,11 — 1,17	0,545	97660	9970	60	9910	RuCs	3260	3140	0,317	0,034
								RuSr	9900	9790	0,989	
								RuCe	8400	8000	0,808	
Sr-85	0,51	0,48 — 0,54	0,569	108210	36100	110	35990	SrCs	150	30	0	0,119
								SrRu	100	40	0	
								SrCe	10550	10150	0,282	
Ce-144	0,14	0,10 — 0,16	0,210	30370	8100	400	7700	CeCs	630	510	0,066	0,077
								CeRu	1450	1390	0,182	
								CeSr	670	560	0,073	

Stvarna efikasnost brojačkog sistema (S) je:

$$S = \frac{\Sigma \text{ implusa u spektru}}{\text{dpm}}$$

Dio aktiviteta koji se manifestuje u fotopodručju (F) dat je izrazom:

$$F = \frac{\Sigma \text{ impulsa u fotopiku}}{\Sigma \text{ impulsa u spektru}}$$

Iz ovoga proizlazi da je gama efikasnost fotopodručja (E) u spektru mjerenog nuklida

$$E = S \cdot F$$

odnosno:

$$E = \frac{\Sigma \text{ impulsa u fotopiku}}{\text{dpm}}$$

što je uvrštavanjem naših numeričkih podataka dalo vrijednosti za efikasnosti u tabeli 2.

Da bi konačno odredili čisti aktivitet pojedinih nuklida u mješavini, treba navedeni sistem simultanih jednačina koje opisuju spektar riješiti eksplicitno po vrijednostima čistog aktiviteta (Cs, Ru i Sr):

$$(Cs_T - Cs_o) = Cs + Ru_{Cs} \cdot Ru + Sr_{Cs} \cdot Sr + Ce_{Cs} [(Ce_T - Ce_o) - Cs_{Ce} \cdot Cs - Ru_{Ce} \cdot Ru - Sr_{Ce} \cdot Sr]$$

$$(Ru_T - Ru_o) = Cs_{Ru} \cdot Cs + Ru + Sr_{Ru} \cdot Sr + Ce_{Ru} [(Ce_T - Ce_o) - Cs_{Ce} \cdot Cs - Ru_{Ce} \cdot Ru - Sr_{Ce} \cdot Sr]$$

$$(Sr_T - Sr_o) = Cs_{Sr} \cdot Cs + Ru_{Sr} \cdot Ru + Sr + Ce_{Sr} [(Ce_T - Ce_o) - Cs_{Ce} \cdot Cs - Ru_{Ce} \cdot Ru - Sr_{Ce} \cdot Sr]$$

pa se unošenjem odgovarajućih eksperimentalnih podataka iz tabele 2. i rješavanjem ovog sistema dobija da je:

$$Cs = \frac{D_{Cs}}{D}, \quad Ru = \frac{D_{Ru}}{D}, \quad Sr = \frac{D_{Sr}}{D}$$

odnosno približno:

$$Cs = 1,003 (Cs_T - Cs_o) - 0,313 (Ru_T - Ru_o) + 0,003 (Sr_T - Sr_o) - 0,010 (Ce_T - Ce_o)$$

$$Ru = 0,060 (Cs_T - Cs_o) + 1,092 (Ru_T - Ru_o) + 0,057 (Sr_T - Sr_o) - 0,205 (Ce_T - Ce_o)$$

$$Sr = -0,111 (Cs_T - Cs_o) - 1,017 (Ru_T - Ru_o) + 0,967 (Sr_T - Sr_o) + 0,119 (Ce_T - Ce_o)$$

Kada se utvrde čisti aktiviteti cezija, rutenija i stroncija, može se izračunati i cer:

$$Ce = (Ce_T - Ce_o) - 0,313 Cs - 0,808 Ru - 0,282 Sr$$

ili:

$$Ce = -0,332 (Cs_T - Cs_o) - 0,498 (Ru_T - Ru_o) - 0,318 (Sr_T - Sr_o) + 1,138 (Ce_T - Ce_o)$$

Aktivitet ovih nuklida u mikrokirijima dobija se množenjem izračunatog broja impulsa koji odgovara pojedinom nuklidu sa fak-

torom koji proizlazi iz efikasnosti u fotopodručjima, pri datim uslovima. Tako je:

$$\mu\text{C cezija} = 2,60 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Cs}$$

$$\mu\text{C rutenija} = 5,50 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Ru}$$

$$\mu\text{C stroncija} = 1,58 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Sr}$$

$$\mu\text{C cera} = 2,73 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Ce}$$

Poslije baždarenja instrumenta i rješavanja jednačina, napravljena je serija analiza mješavina čiji je sastav bio poznat, pa su podaci dobijeni analizom upoređeni sa poznatim vrijednostima.

U tabeli 3. navedeni su ovi rezultati i razlike između poznatih i nadenih količina.

TABELA III

Nuklid	Poznato		Nadeno		Razlika	
	impulsa $\times 10^3$	$\mu\text{C}$ $\times 10^{-1}$	impulsa $\times 10^3$	$\mu\text{C}$ $\times 10^{-1}$	impulsa $\times 10^3$	$\mu\text{C}$ $\times 10^{-1}$
Cs-137	3,8	1,0	3,3	0,9	-0,5	-0,1
	3,8	1,0	4,1	1,1	+0,3	+0,1
	7,7	2,0	7,4	1,8	-0,3	-0,2
	15,5	4,0	14,9	3,9	-0,6	-0,1
Ru-106	19,8	10,9	18,7	10,3	-1,1	-0,6
	9,9	5,5	9,4	5,2	-0,5	-0,3
	5,0	2,8	4,4	2,4	-0,6	-0,4
	3,3	1,8	2,9	1,6	-0,4	-0,2
Sr-85	36,0	5,7	35,0	5,5	-1,0	-0,2
	7,2	1,1	7,1	1,1	-0,1	0
	18,0	2,8	18,1	2,9	+0,1	+0,1
	25,2	4,0	26,5	4,2	+1,3	+0,2
Ce-144	15,4	4,2	16,4	4,5	+1,0	+0,3
	3,8	1,0	3,6	1,0	-0,2	0
	7,7	2,1	8,4	2,3	+0,7	+0,2
	11,6	3,2	12,4	3,4	+0,8	+0,2

### ZAKLJUČAK

Vrijednosti za pojedine nuklide, dobijene mjerenjem i proračunavanjem, kretale su se u granicama od + 10 do - 15%. Ovakva odstupanja rezultata su nepotpune reproduktivnosti instrumenta, pa se u mješavinama nuklida Sr-85, Ru-106, Cs-137 i Ce-144 kvantitativno određivanje primjenom odgovarajućeg instrumenta i simultanih jednačina može izvoditi samo sa navedenom tačnošću.

## LITERATURA

1. C. E. Crouthamel, Applied Gamma-Ray Spectrometry, Pergamon Press, New York, 1960.
2. G. R. Hagee, G. J. Karches, A. S. Goldin, Determination of I-131, Cs-137, and Ba-140 in Fluid Milk by Gamma Spectroscopy, Talanta, Vol. 5 (1960) 36.
3. G. J. Karches, lični kontakt, 1962.
4. US Public Health Service, Radiological Health Handbook, Office of Technical Services, Washington, 1960.

## SUMMARY

### **Determination of Sr-85, Ru-106, Cs-137 and Ce-144 by Gamma Spectroscopy of their Mixtures Using Simultaneous Equations**

by Z. Knežević, Z. Pujić and S. Marić

The nuclides Sr-85, Ru-106, Cs-137, and Ce-144 were determined by the automatic single-channel gamma spectroscopy. Simultaneous equations describing mutual interferences of the nuclides were used.

Precision and accuracy for activity levels of microcuries were about  $\pm 15\%$ .

Primljeno 15. februara 1964.

INSTITUTE OF HYGIENE AND SOCIAL MEDICINE  
UNIVERSITY — SARAJEVO

## ENANTIOTROPY OF A NEW COMPLEX OF DIMETHYL SULFOXIDE WITH SILVER PERCHLORATE, $\text{Ag}(\text{DMSO})\text{ClO}_4$

T. Škerlak and A. Papo

Physical Chemistry Laboratory, Chemical Institute, University of Sarajevo

The Synthesis of the mono adduct of dimethyl sulfoxide with silver perchlorate is reported. Thermogravimetric and differential thermic analysis show the complex stable against decomposition over its boiling point at  $181^\circ\text{C}$ , but appearing in two enantiotropic forms, with point of reversible transition at  $91^\circ\text{C}$  and enthalpy of transition about 2,2 kcal/mole. X-ray analysis confirms the reversibility of the transition. The shift of the S-O stretching frequency to  $940\text{ cm}^{-1}$  indicates bonding through the oxygen atom.

### EXPERIMENTAL

**DMSO:** Commercial grade (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G., Wesseling) DMSO was purified by fractional column distillation under reduced pressure. The fraction with m. p. of  $18,40$  was used.

**Silver perchlorate** was prepared from reagent grade silver nitrate and 60% perchloric acid<sup>1</sup>).

**DMSO — Silver perchlorate.** 25 g of Silver perchlorate was dissolved in 600 ml of reagent grade benzene. DMSO was added to the solution until the adduct ceased to precipitate (6 ml). The complex salt was separated by centrifuging and dried in vacuo (water pump) at  $55^\circ\text{C}$  for several hours. The yield was 84%.

**Analysis.** Silver was determined as  $\text{AgCl}$  by weight. For the determination of the perchlorate ion, silver ion was removed by



a cation exchanger, the perchloric acid neutralised by sodium hydroxide and precipitated as potassium perchlorate<sup>2</sup>).

Ag(DMSO)ClO<sub>4</sub> Calc: Ag 37,86%, ClO<sub>4</sub> 34,84%  
 Found: Ag 37,69%, ClO<sub>4</sub> 34,41%

**AGT, DTA, m. p. and b. p. determination** were performed according to the procedures reported in the previous paper<sup>3</sup>).

## RESULTS AND DISCUSSION

Some constants of Ag(DMSO)ClO<sub>4</sub> compared to those reported<sup>4</sup>) for AgClO<sub>4</sub> are given in Table I.

TABLE I

	m. p. °C	b. p. °C	t. of explosion °C	density g/ml 25° C
AgClO <sub>4</sub> · DMSO	131	181	199	2.006
AgClO <sub>4</sub>	486	—	Stable till 840° C	2.806

Some constants of Ag(DMSO)ClO<sub>4</sub> and AgClO<sub>4</sub>

As seen from Table I., when the temperature reaches nearly 200° C the adduct explodes. It is interesting to note, that the direct interaction between DMSO and AgClO<sub>4</sub> is vigorous, resulting in explosion. The role of benzene during the synthesis is also that of a cooling agent.

TGA shows no change in the weight of the adduct by heating until 175° C (the heating was not further continued because of the danger of explosion).

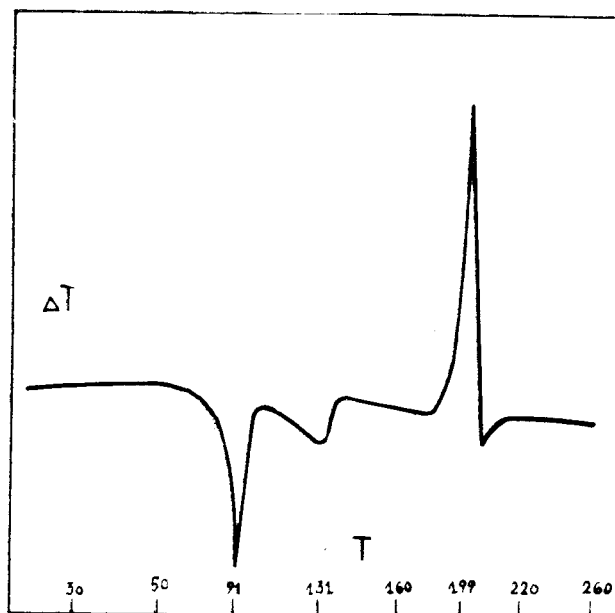


Fig 1

Fig. 1 shows the DTA curve of the complex. The first endothermic peak at 91° C is due to solid phase transition, the second to melting whereas the exothermic effect at 199° C is due to decomposition. In order to see whether the effect at 91° C is a reversible one, the DTA was performed again (Fig. 2) (a), but only until about 140° C; then the cooling curve (b) was registered and the heating curve was repeated (c). There is no doubt, that the solid phase transition is reversible. It is an enantiotropic change.

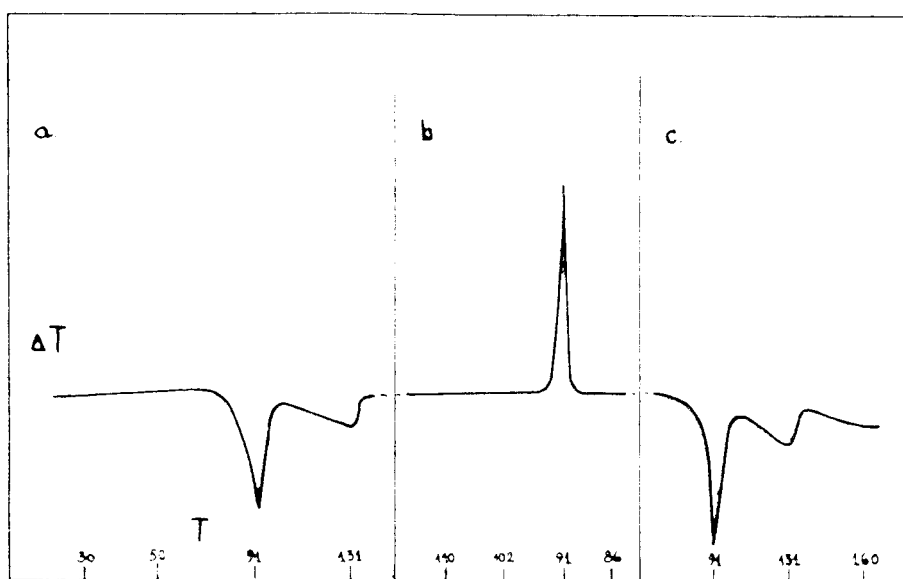


Fig. 2

The enthalpy of transition could be estimated from the area of the peak corresponding to about 2.2 kcal/mole.

The reversibility of the solid phase change was supported by X-ray examination. The room temperature lines of the debyeagramm of the complex before and after the heating over the transition point were at the same place. The same applied to the intensities of the lines.

Cotton<sup>7)</sup> Francis and Horrochs have shown, that bonding of DMSO through sulphur results in an increase, and that bonding through the oxygen atom is accompanied by a decrease of the S-O stretching frequency. Investigation of the IR spectrum of our adduct showed that the S-O stretching frequency moved down to 940  $\text{cm}^{-1}$ , indicating bonding through the oxygen atom.

**Acknowledgment.** We are grateful by the Council of Scientific work of the S. R. Bosna and Hercegovina for a financial support. The authors would like to acknowledge also the assistance of the Union Braunkohlen Kraftstoff A. G. Wesseling for the delivery of DMSO free of charge. Thanks are due also to professor D. Hadži for performing the IR spectrum, to Mr. M. Šljukić for the X-ray photographs and to Mrs. G. Siarić for assistance in the interpretation of the X-ray diffractograms.

## REFERENCES

1. G. F. Smith and F. Ring, J. Am. Chem. Soc. **59** (1937) 1889.
2. A. I. Vogel: Quantitative inorganic analysis, Second edition (1955). pg. 497.
3. T. Škerlak, B. Ninkov and V. Sišlov, Bull. Soc. Chim. Sarajevo.
4. J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Volume II. London 1960. pg. 399.
5. F. A. Cotton, R. Francis and W. D. Horrocks, J. Phys. Chem., **64** (1960) 1534.

## IZVOD

### **Enantiotropija kompleksa srebrnog perhlorata sa dimetilsulfoksidom, Ag(DMSO)ClO<sub>4</sub>**

T. Škerlak i A. Papo

Direktno reagovanje argenticum (I)-perhlorata sa dimetil-sulfoksidom (DMSO) tako je burno, da se smjesa zapali. Međutim iz rastvora AgClO<sub>4</sub> u benzenu dodatkom DMSO taloži se kompleksna so Ag(DMSO)ClO<sub>4</sub>. Oredene su neke konstante ovog adukta (tabela 1.). Termogravimetrijska (TGA) i diferencijalno termička analiza (DTA) pokazuju, da je adukt stabilan gotovo do 200° C (dijagram DTA na slici 1.). Iz slike 2. se vidi, da je endotermijski efekat sa maksimumom oko 91° C odraz reverzibilnog prelaza jedne u drugu modifikaciju čvrstog adukta. Na a) vidi se efekat grijanja do 140°, na b) efekat hlađenja na sobnu temperaturu i c) ponovnog grijanja Rentgenografsko ispitivanje potvrđuje, da se tu radi o enantiotropiji. Infracrvena valentna oscilacija S-O grupe smanjena je na 940 mμ, što ukazuje na to, da je DMSO koordiniran preko atoma kisika.

Primljeno 19. maja 1964.

LABORATORIJ ZA FIZIČKU HEMIJU I  
LABORATORIJ ZA ANORGANSKU HEMIJU  
HEMIJSKI INSTITUT UNIVERZITET U  
SARAJEVU

## TERMIČKI RASPAD NEKIH JEDNOSTAVNIH KOMPLEKSNIH SOLI SA DIMETILSULFOKSIDOM

T. Škerlak, B. Ninkov i V. Šišlov

Laboratorij za fizičku hemiju, Hemijski institut, Univerzitet u Sarajevu

Tretiran je termički stabilitet  $PbCl_2 \cdot DMSO$ ,  $PbJ_2 \cdot 2 DMSO$  i  $KCNS \cdot DMSO$ . (DMSO = dimetilsulfoksid). Infra-crveni spektri ovih jedinjenja ukazuju na koordinaciju DMSO preko atoma kisika. Veoma jednostavna konstitucija ovih adukata prouzrokuje, da su i njihove krive termolize jednostavne pa se mogu lako interpretirati. Pošto se svako od ovih kompleksnih jedinjenja kod termolize drukčije ponaša, njihove krivulje DTA mogu da se kao reprezentanti jednostavnih, tipičnih slučajeva koriste kod interpretacije termolize komplikovanih adukata sa DMSO.

### UVOD

M. Glavaš<sup>1)</sup> i T. Škerlak ispitali su termički stabilitet četrdesetak kompleksnih soli prelaznih elemenata sa dimetilsulfoksidom (DMSO) kao ligandom uz primenu postupka diferencijalne termičke analize (DTA) i termogravimetrije (TGA). Postupak DTA kombinovan sa TGA veoma je podesan za prikazivanje detalja termičkog raspadanja adukata sa DMSO. Težište rada M. Glavaš bilo je na karakterizaciji termičkog stabiliteta pojedinih grupa soli (npr. klorida, nitrata, perklorata), a ispitivani su većinom adukti sa visokim sadržajem DMSO.

Može se očekivati da će krive termolize jednostavnih adukata biti jednostavne pa prema tome, podesne za prikaz nekih tipičnih ponašanja kod termolize. Kao takve supstance odabrali smo kompleksne soli  $KCNS \cdot DMSO$ ,  $PbJ_2 \cdot 2DMSO$ ,  $PbCl_2 \cdot DMSO$ . Pošto su ovi adukti prvi put sintetizirani, ispitali smo i njihovu konstituciju, tj. da li su koordinirani preko atoma kisika ili sumpora sulfoksidne grupe.

## EKSPERIMENTALNI DIO

**Kemikalije:** Primenjen je tehnički DMSO (firme Braunkohlen Kraftstoff AG., Wesseling), čišćen frakcioniranom destilacijom na koloni uz smanjeni pritisak. Korištena je frakcija tališta od 18,30 do 18,40. — Ostale kemikalije su bile p. a. odnosno pripremljene su iz p. a. kemikalija.

**Sinteze:** Primenjivani postupak je analogan onome, koji je Schläfer<sup>2)</sup> primenio za adukte soli prelaznih elemenata sa tom razlikom, da su dobiveni adukti sušeni na 45° uz smanjeni pritisak (vodena pumpa) u »pištolju za sušenje«.  $PbCl_2 \cdot DMSO$  i  $PbJ_2 \cdot 2DMSO$  sušeni su do konstantne težine. Kod  $KCNS \cdot DMSO$  treba veoma pažljivo pratiti sušenje tako, da se ono prekine, čim počinje minimalno raspadanje jednog dela kristala u prašak (raspad adukta)

**Analiza:  $PbCl_2 \cdot DMSO$ :**  $Pb^{2+}$  je određen gravimetrijski kao  $PbSO_4$ , a  $Cl^-$  titriran je prema Mohru.

Izračunato: 58,18% Pb 21,93% Cl  
nađeno: 58,06% Pb 21,47% Cl

**$PbJ_2 \cdot 2DMSO$ :**  $Pb$  je određen kao gore, a  $J$  iz težine  $PbJ_2$ , dobivenog ispiranjem adukta sa vodom

Izračunato: Pb 33,57%, J 41,12%  
nađeno: Pb 33,43%, J 40,90%

**$KCNS \cdot DMSO$ :**  $K^+$  i  $CNS^-$  određivani su acidimetrijski posle propuštanja kroz kationski odn. anionski izmenjivač.

Izračunato: K 22,30%, CNS 33,14%  
nađeno: K 22,27%, CNS 33,00%

**DTA:** vršena je u aparaturi firme Linseis sa optičkom registracijom. Brzina grejanja cca 5° min. Eksperimenti na vazduhu vršeni su sa 300 mg uzoraka naprama slepoj probi 300 mg izarenog  $Al_2O_3$  u niklenim kalorimetrijskim čašicama (merenje temperature indirektno. DTA u vakuumu (ispod 8 mm Hg) vršena je pomoću platinskih cilindara uz slojasto pakovanje probe: prvi sloj 100 mg  $Al_2O_3$ , drugi 100 mg uzorka, treći kao prvi, a kao slepa proba opet je služio 300 mg  $Al_2O_3$ . Ocena toplotnih efekata vršena je tako, da je izrezana iz »standardnog« pauspapira figura, jednaka površini odgovarajućeg pika i izvađana na analitičkoj vazi. Iz rada<sup>1)</sup> preuzeli smo baždarnu vrednost tog papira u cal mg papira, dobivenu uz upotrebu toplotnog efekta kompletne dehidracije  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

**TGA:** primenjivana je termovaga firme Amsler, tipe Chevenard sa mehaničkom registracijom. Uzorak: 100 mg u otvorenom lončiću. Brzina grejanja 5° min. Tačnost termogravimetrijskih podataka  $\pm 0,5$  do  $\pm 1\%$ .

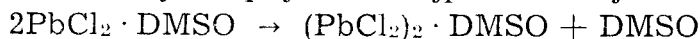
Određivanje tališta i tačke ključanja vršeno je u kapilari uz brzinu grejanja cca 3° min.

Infracrveni spektri snimljeni su na registrirajućem aparatu Perkin-Elmer u parafinskom ulju.

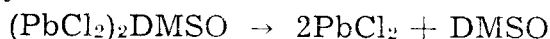
## REZULTATI I DISKUSIJA

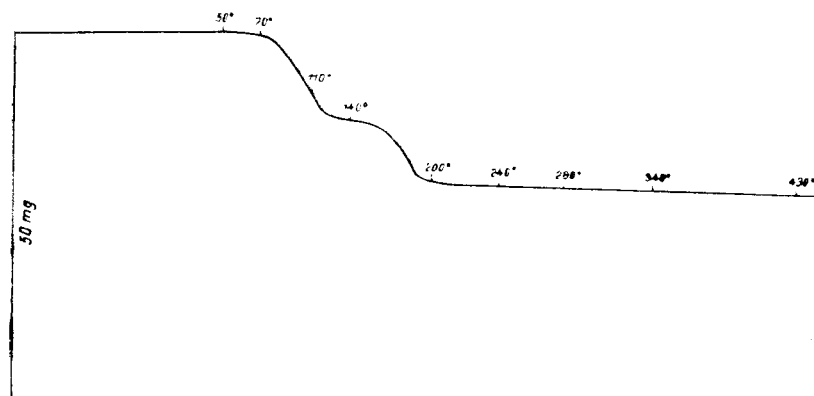
Na osnovu sastava očekivali smo, da će se raspad  $PbJ_2 \cdot 2DMSO$  možda odvijati stupnjevito. Ali i najjednostavnija jedinjenja mogu da kriju iznenađenja.

Sl. 1. je kriva TGA  $PbCl_2 \cdot DMSO$ . Kao što se vidi, odpuštanje DMSO se odvija stupnjevito. Najpre se odvija reakcija



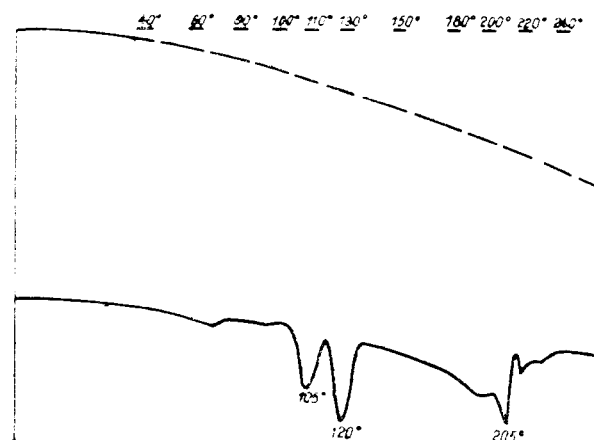
a toj sledi





Sl. 1 TGA  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{DMSO}$

Kriva DTA na vazduhu (Sl. 2) pokazuje dva dosta oštra endotermijska efekta (raspad mono i seskviadukta), na koji se nadovezuje razvučeni endotermijski efekat isparavanja oslobođenog DMSO, koji završava oštrim pikom u vezi sa ključanjem DMSO. Tu nastupa inače kod adukata sa DMSO redak slučaj, da se adukt ne topi.



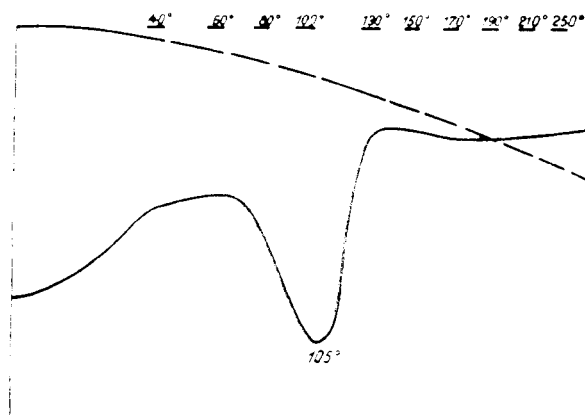
Sl. 2. DTA  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{DMSO}$  na vazduhu

Činjenica, da se odpuštanje DMSO na krivoj DTA na vazduhu manifestuje kod više temperature nego kod krive TGA razumljiva je iz sledećih razloga. TGA se vrši u otvorenom kvarcnom sudu  $\varnothing$  cca 25 mm. Odvaga 100 mg predstavlja tanak rahal sloj, uslovi otparavanja DMSO su dakle veoma povoljni. Kod DTA na vazduhu 300 mg DMSO je kompaktno zbijeno (štapićem) u »kalorimetrijskoj čašici«, tj. uskom i visokom cilindru  $\varnothing$  6 mm. Tu DMSO neuporedivo teže otparava.

Toplotni efekat raspada adukta u semiadukt je oko 2 kcal/mol, a kompletnog raspada adukta nešto iznad 4 kcal.

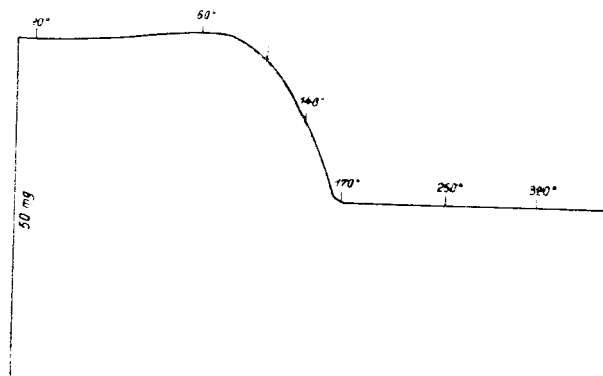
Međutim, ako se vrši DTA u vakuumu, onda su svi oni efekti, kod kojih je suštinski element odparavanje, pomaknuti u pravcu nižih temperatura, dok su sve transformacije u kondenzovanoj pari veoma malo povišene od spoljašnjeg pritiska i mogućnosti difuzije.

Na sl. 3 vidimo, da su kod DTA u vakuumu svi efekti sukcesivni raspad adukta i odparavanje DMSO koncentrisani u jednom jakom endotermijskom piknu i da se ovaj put proces kod DTA odigrao kod nižih temperatura nego kod TGA.



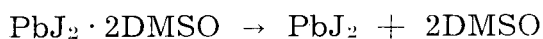
Sl. 3 DTA  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{DMSO}$  u vakuumu

Zagrijavanje u kapilari i posmatranje sa lupom potvrđuje, da se adukt raspada bez topljenja.



Sl. 4 TGA  $\text{PbJ}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$

Na slici 4 vidi se, da se nasuprot očekivanju, raspad  $\text{PbJ}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$  vrši u jednom kontinuiranom procesu, koji počinje oko  $70^\circ$  i završen je na cca  $165^\circ$  prema jednačini

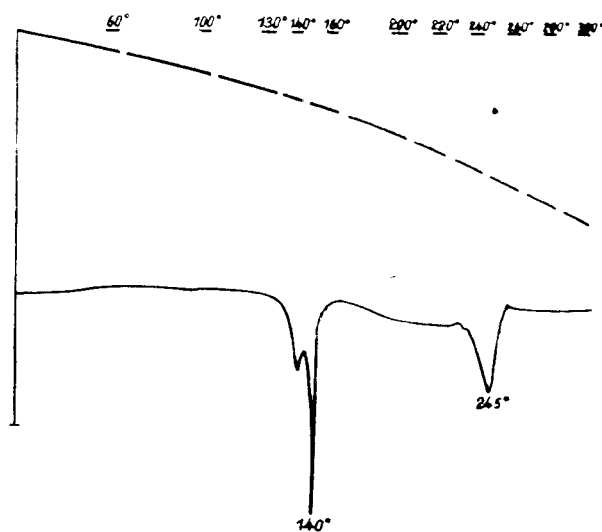


Malo pre  $140^\circ$  jedva se primećuje malo usporenje otpuštanja DMSO.

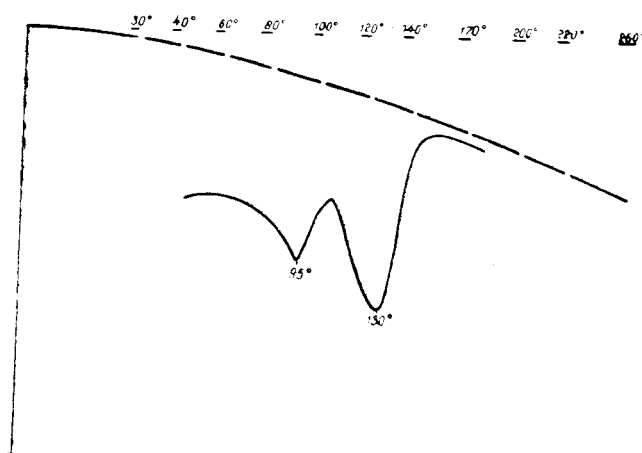
Posmatrane adukta u kapilari pokazuje, da se odukt topi oko  $142^\circ$ . Usporenje TGA oko  $140^\circ$  u vezi je dakle sa topljenjem.

Na krivoj DTA (sl. 5) prvi oštri endotermijski pik svakako je u vezi sa topljenjem i raspadom adukta. Dubletna struktura ovog pika može se tumačiti kao posledica toga, da se usled topljenja menja toplotna provodljivost probe, ali i tako, da prvi deo dubletnog pika

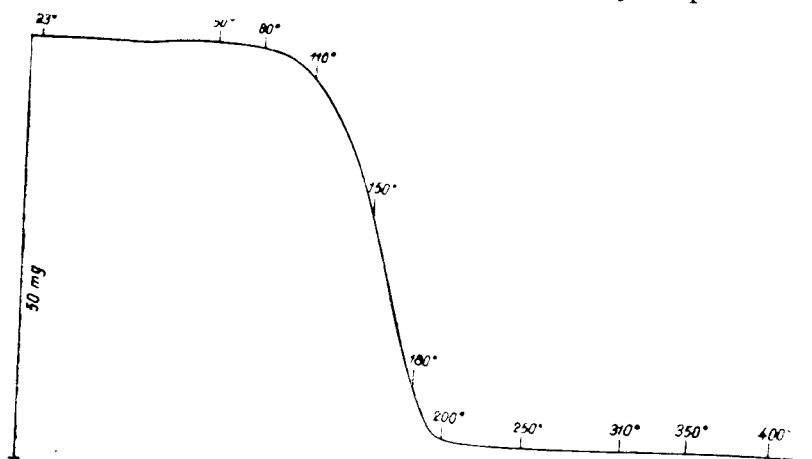
odgovara raspadu, a drugi topljenju (u stvari bi to onda značilo barem delimično rastvaranje u izlučenom tečnom DMSO).



Sl. 5 DTA  $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{DMSO}$  na vazduhu



Sl. 6 DTA  $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{DMSO}$  uz smanjeni pritisak



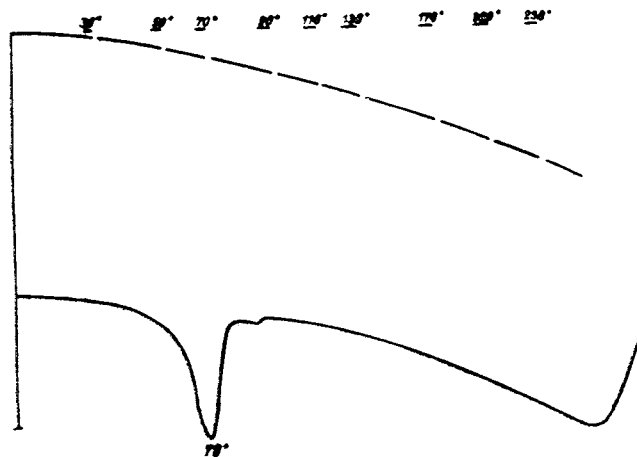
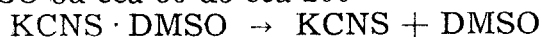
Sl. 7 TGA  $\text{KCNS} \cdot \text{DMSO}$



DTA uz smanjeni pritisak (sl. 6) govori u prilog ove druge interpretacije. Ovde prvi pik odgovara raspadu i delimično evaporaciji DMSO, a drugi topljenju i potpunom odlaženju DMSO.

Adukt  $\text{KCNS} \cdot \text{DMSO}$  razlikuje se od predidućih, koji se u DMSO ne tope naročito dobro, po svojoj veoma velikoj topivosti u DMSO.

Kriva TGA ovog adukta (sl. 7) održava kontinuirano otpuštanje DMSO od cca 80 do cca 200°



Sl. 8 DTA KCNS na vazduhu

Kriva DTA na vazduhu (sl. 8) pokazuje najprije endotermijski efekt sa maksimumom oko 70°, topljenje i raspad adukta; na to se nadovezuje razvučeni efekt otpuštanja DMSO. Posebnost ove krive DTA jeste odsutnost ključanja, što je u vezi sa velikom rastvorljivošću KCNS u DMSO. Odlaženjem DMSO rastvor postaje sve koncentrovaniji i raste mu tačka ključanja. Raspad je završen pre dostizavanja tačke ključanja. Toplotni efekt, koji odgovara oštrom piku, iznosi oko 4 kcal/mol.

Frekvencija valentne oscilacije S-O grupe u sva tri adukta smanjene su u odnosu na čisti DMSO, što u smislu Cottona<sup>3)</sup> znači, da je koordinacija grupe DMSO realizirana preko atoma kisika. Brojčani podaci su sledeći:

adukt	frekvencija valentne oscilacije S-O (m $\mu$ )
$\text{PbCl}_2 \cdot \text{DMSO}$	922
$\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{DMSO}$	935,947
$\text{KCNS} \cdot \text{DMSO}$	933,939

Zahvala: zahvaljujemo Fondu za naučni rad SRBiH na materijalnoj pomoći, Union. Brannkohlen-Kraftstoff A. G., Wesseling na besplatnim uzorcima DMSO, prof. Dr. D. Hadžiju na izradi infracrvenih spektara.

#### LITERATURA

1. Mira Glavaš, Disertacija, Sarajevo 1964.
2. H. L. Schläfer, *Angew. Chem.* **72** (1960), 618.
3. F. A. Cotton, R. Francis i W. D. Horrochs, *J. Phys. Chem.* **64** (1960), 1534.

## SUMMARY

### **Thermic Decomposition of Some Simple Complex Salts with Dimethylsulphoxide**

By T. Škerlak, B. Ninkov and V. Šišlov

The thermic stability of  $PbCl_2 \cdot DMSO$  (DMSO = Dimethylsulfoxide),  $PbJ_2 \cdot 2DMSO$  and  $KCNS \cdot DMSO$  as shown by thermogravimetric (TGA) and differential thermic analysis (DTA) is reported. The infra red spectra of these new compounds show that the coordination is accomplished through the oxygen atom.

Because of their very simple structure, the thermic decomposition curves of these adducts are very easily interpreted. However, each of them shows some typically different behaviour. The present authors therefore believe, that the pyrolysis curves of these and similar simple adducts may be useful also for the interpretation of the thermic decomposition curves of complicated adducts with DMSO.

Primitljeno 19. maja 1964.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY  
CHEMICAL INSTITUTE UNIVERSITY OF  
SARAJEVO

## SINTEZA I OSOBINE REDUKOVANIH SILIKOMOLIBDENSKIH KISELINA

(Predhodno saopštenje)

**B. Škundrić i T. Škerlak**

Laboratorij za fizičku hemiju, Hemijski institut, Univerzitet u Sarajevu

Pomoću raznih reducenata u rastvoru reducirane alfa i beta silikomolibdenske kiseline (SMK) izolirane su u čvrstom stanju, analizirane i ispitane su njihove osobine. U redukovanim alfa i beta SMK na jedan atom silicija uvijek dolazi 12 atoma molibdena. Kod redukcije sa natrijumhidrogensulfitom za oksidaciju redukovane alfa SMK utroše se dva, a za beta SMK tri ekvivalenta kalijum permanganata.

Redukovane beta SMK u vodenom rastvoru ne prelaze u alfa redukovane SMK, ali se i jedne i druge dužim stajanjem raspadaju, vjerovatno u redukovani molibdat i silicijevu kiselinu. Efekat dodatka natrijum hidroksida je sličan. Opisani su spektri redukovanih kiselina i produkata njihove spontane razgradnje i raspada pod uticajem natrijum hidroksida, koji će biti publikovani na drugom mjestu.

**Sinteza i analiza.** Otopine alfa i beta silikomolibdenskih kiselina (SMK) redukovane su u rastvoru različitim reducentima: hidrogensulfidom, cinkom, stano kloridom, amon ferum(II)-sulfatom i natrijumhidrogensulfitom u prisustvu 1-amino 2-naftol 4-sulfonske kiseline, a zatim su redukovane kiseline izdvojene ekstrakcijom sa eterom u hidrogenklorid kiseloj sredini.

Za ekstrakciju su se morale upotrijebiti različite količine konc. hidrogenklorida u zavisnosti od toga da li se radi sa alfa ili beta kiselinom i donekle, u zavisnosti od upotrijebljenog reducenta. Iz eterata je isteran eter, redukovana kiselina je otopljena u što manje vode i osušena u vakumu.

Reproduktivnost izdvojenih produkata (kontrolisana mjerenjem ekstinkcije) je prilično varirala, naročito za redukovane beta SMK. Najbolja reproduktivnost postignuta je upotrebom natrijumhidrogensulfita i amino naftol sulfonske kiseline, kao reducenta (za beta redukovanu SMK  $\pm 4,5\%$ , a za alfa  $\pm 2,2\%$ ).

Gravimetrijska analiza alfa i beta redukovanih SMK (redukovane sa cinkom i natrijumhidrogensulfitom uz amino naftol sulfonsku kiselinu) pokazuje da je odnos broja atoma silicija prema broju atoma molibdena isti kao kod neredukovanih kiselina, to jest 1 : 12.

Za oksidaciju redukovane alfa SMK (redukovane sa natrijumhidrogensulfatom) utroše se dva ekvivalenta kalijum permanganata, a za oksidaciju beta redukovane SMK tri ekvivalenta.

**Osobine.** Spektri svih redukovanih alfa SMK su slični. Imaju jednu široku, zaobljenu apsorpcionu traku sa maksimumom na 750—800 nm i jedan oštiri maksimum, manjeg intenziteta 1.500 nm. Izuzetak je SMK redukovana sa stano kloridom, kod koje je i maksimum na 750 nm oštar.

I spektri beta redukovanih SMK imaju jedan manji maksimum na 1.500 nm. Osim toga imaju tri apsorpcione trake sa maksimumima na 700, 850 i 1.050 nm. Intenzitet tih maksimuma jako varira u zavisnosti od upotrebljenog reducenta. Kod amonium-ferum (II) sulfata su sve tri trake jako izražene, sa natrijumhidrogensulfatom uz amino-naftol-sulfonsku kiselinu jako je favorizovana traka na 850 nm. a ostale dvije su degenerisane u prevojne tačke. (Spektri će biti publikovani na drugom mjestu).

Stajanjem u vodenom rastvoru beta redukovane SMK ne prelazi u alfa formu. Dužim stajanjem spektar se mijenja, traka na 850 nm nestaje, a ostaju samo one na 700 i 1.050 nm. Isto se događa i stajanjem alfa redukovane SMK u vodenoj otopini. Autori ovog članka misle, da se radi o raspadu do redukovanog molibdata.

Dodatkom natrijum hidroksida na redukovane SMK dolazi do njihovog raspada. Mjerenjem spektra poslije dodatka natrijum hidroksida, dobije se oblik spektra koji je sličan spektru redukovanih molibdata.

Spektri alfa i beta redukovanih SMK poslije dodatka natrijum hidroksida, po obliku su isti, ali su maksimumi kod beta kiseline pomjereni prema većim talasnim dužinama.

#### ZUSAMMENFASSUNG

##### **Darstellung und Eigenschaften reduzierter Silikomolybdänsäuren**

(Vorläufige Mitteilung)

B. Škundrić und T. Škerlak

Wässrige Lösungen der  $\alpha$ -Silikomolybdänsäure (SMS) und  $\beta$ -SMS wurden durch Schwefelwasserstoff, Zink, Stannochlorid, Ammoniumferrosulfat und mit Natriumhydrosulfit in Gegenwart von 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure reduziert und die reduzierten Säuren durch Extraktion mit Äther in stark salzsauerer Lösung isoliert. Durch Vertreiben des Äthers, Auflösen in möglichst wenig Wasser und Eintrocknen im Vakuum konnten die reduzierten Säuren im festen Zustand dargestellt werden.

In allen so dargestellten Säuren ist das Verhältniss der Atome Mo: Si gleich 12. Zur Oxydierung der durch Natriumhydrosulfit reduzierten  $\alpha$ -SMS werden 2, und der  $\beta$ -SMS 3 Äquivalente Permanganat verbraucht.

In wässriger Lösung der reduzierten  $\beta$ -SMS giebt es keinen Übergang in die entsprechende  $\alpha$ -Form. Alle reduzierten Silikomolybdänsäuren, sowohl der  $\alpha$ - wie der  $\beta$ -Form, zersetzen sich in wässriger Lösung im Laufe der Zeit, wobei sich das Molybdän wahrscheinlich immer in der Form des reduzierten Molybdates befindet. Zugabe von Natronlauge hat ähnliche Folgen.

Die Lage der Absorptionsmaxima der reduzierten Säuren und deren Zersetzungsprodukte ist angegeben; die Spektren werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Prinljeno 19. maja 1964.

LABORATORIUM FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE  
CHEMISCHES INSTITUT, UNIVERSITÄT SARAJEVO

## O MOGUĆNOSTI PRIMJENE OTPADNOG LUGA IZ TVORNICA SULFITNE CELULOZE ZA PROIZVODNJU ŠTAVNIH MATERIJAMA

D. Murko i V. Milović

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Sarajevu

Ispitali smo mogućnost primjene sulfidnog otpadnog luga za proizvodnju štavila za kožu. Kada se taj lug upotrijebi kao otapalo za ekstrakciju tanina iz biljnog materijala postižu se veći prinosi na štavnim materijama, nego kod ekstrakcije toplom vodom. Pretpostavljamo da do ovog povećanja dolazi radi kondenzacije tanina sa lignosulfonskim kiselinama, u prisustvu slobodne sumporaste kiseline. Na taj način povećava se broj -OH i -SO<sub>3</sub>H grupa, sposobnih za reakciju sa kolagenom.

Problem iskorištavanja otpadnog luga iz tvornica sulfidne celuloze, koji zaostaje u deset puta većoj količini od proizvedene celuloze, star je vjerojatno koliko i sam tehnološki postupak. Već 1878 god. patentirao je Mitscherlich<sup>1)</sup> postupak za proizvodnju štavila iz sulfidnog otpadnog luga (u daljem tekstu SO-lug). Kasnije je na tom području patentiran velik broj pronalazaka<sup>2,3)</sup> od kojih su mnogi našli i industrijsku primjenu.

U našoj zemlji godišnje zaostaje preko 1,400.000 tona SO-luga, koji se u većini slučajeva otpušta u rijeke, što dovodi do zagađenja rijeka i uništavanja njihove flore i faune. Radi toga se na našem Hemijskom institutu Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu pod rukovodstvom prof. dr Mladena Deželića pristupilo sistematskom ispitivanju mogućnosti iskorištavanja ovih otpadnih lugova, napose iz naših tvornica u Prijedoru i Banja Luci. U toku tih istraživanja ispitali smo i mogućnost njihove primjene u industriji kože, čime bi se donekle ublažila nestašica štavila koja se već duži niz godina osjeća ne samo kod nas, nego i u mnogim drugim zemljama<sup>4)</sup>.

Kao jednu od mogućnosti primjene SO-luga za proizvodnju štavila, ispitali smo njegovu upotrebljivost kao ekstrakcionog sredstva

za izluživanje tanina iz biljnih sirovina. U tu svrhu izvršili smo niz ekstrakcija raznog usitnjenog biljnog materijala sa SO-lugom raznih koncentracija i na različitim temperaturama. Velika njemačka tvornica celuloze »Zellstoffabrik Waldhof — Mannheim«, patentirala je već 1942 god. postupak oplemenjivanja sulfitnog otpadnog luga za dobivanje štavila. Međutim ovaj postupak nismo uspjeli primijeniti kod ekstrakcija svih biljnih sirovina. Po tom postupku usitnjeni se biljni materijal ekstrahira razrijeđenim SO-lugom, na temperaturama ispod 100° C i bez povećanog pritiska. Ustanovili smo, međutim, da pri ekstrakciji pirogalolnih tanina iz lišća domaćeg ruja, dolazi na temperaturi između 60—100° C do njihove hidrolitičke razgradnje, te je iskorišćenje tanina znatno smanjeno. Zbog toga smo pristupili sistematskom istraživanju ekstrakcije štavinih materija iz kore smrče (*Picea excelsa* L.), drveta hrasta (*Quercus sessiliflora*, *Q. pedunculata* Ehrh.) i pitomog kestena (*Castanea sativa* Mill.), te lišća domaćeg ruja (*Rhus cotinus* L.) pomoću razrijeđenog SO-luga.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Ekstrakciju biljnog materijala vršili smo na slijedeći način: 30 g fino usitnjene kore, drveta ili lišća, zagrijava se u čaši od 1.000 ml sa 200 ml razrijeđenog SO-luga (1 + 1) 2 sata na vodenoj kupelji od 50° C. Nakon toga SO-lug se odfiltrira u odmjernu tikvicu od 1000 ml, a na zaostali ekstrakcioni materijal dolije se svježi SO-lug (200 ml, 1 + 1), te se ekstrakcija nastavlja na temperaturi od 60° C u toku daljnja 2 sata. Nakon toga se SO-lug odfiltrira i pomiješa prvom filtratu u odmjerenoj tikvici. Operacija se ponavlja na isti način na temperaturi od 70, 80 i 95° C. Zaostali ekstrakcioni materijal (kora, drvo ili lišće) nekoliko se puta propere destiliranom vodom, a pritom dobivene otopine pomiješaju se ekstraktu u odmjerenoj tikvici, koji se zatim nadopuni destiliranom vodom do marke. Od ovako dobivenog ekstrakta 200 ml razrijedi se sa 800 ml destilirane vode u odmjerenoj tikvici. Na taj je način priredena analitička otopina koja je dalje služila za određivanje štavinih materija. Neštavne materije su određivane po zvaničnoj internacionalnoj metodi određivanja štavila (5, 6) filtriranjem analitičke otopine kroz slabo kromirani kožni prah (Poudre de Peau, EFT No. 8), dok su ukupne topljive materije određivane filtriranjem te otopine kroz Berkefeld-sviječú<sup>7</sup>). Štavne materije su izračunate kao razlika između suhog ostatka 50 ml ukupno topljivih materija i ostatka iste količine neštavnih materija pomnoženih sa 10<sup>3</sup>).

Rezultati ekstrakcije smrčeve kore, hrastovog i kestenovog drveta, te rujevog lišća, pomoću razrijeđenog SO-luga (1 + 1) na raznim temperaturama, prikazani su na slijedećoj tabeli:

TABELA I

Rezultati ekstrakcije biljnih materijala vodom i SO-lugom (1 + 1) iz Tvornice celuloze Prijedor, na raznim temperaturama

	Ekstr. vodom na 95° C	Ekstrahirano SO-lugom na				
		50°	60°	70°	80°	95°
Smrčeva kora	11,12			16,1	17,54	17,28
Hrastovo drvo	5,4			8,5	9,62	9,45
Kestenovo drvo	9,4			10,8	12,76	12,80
Rujevo lišće	22,9	26,7	26,4	21,7	20,4	16,8

Sam SO-lug razrijeđen vodom u omjeru 1 + 1 sadržavao je 2,3% materija uz 3,3% neštavnih.

Takoder je primjećeno da ekstrakti dobiveni upotrebom svježeg SO-luga imaju svjetliju boju i da su postojaniji na taloženje i delovane plijesni. Zbog toga smo izvršili prepariranje tvorničkog hrastovog tanina iz Kombinata Beč, kuhanjem njegove 12° Be- otopine jedan sat sa svježim SO-lugom, pod pritiskom u hladilom na vodenoj kupelji od 90° C. Upoređujući taloženje njezine 6° Be otopine dobivene razrijeđivanjem predhodne, 12 bomejske, sa toplom 6° Be otopinama hrastovog ekstrakta koji je na isti način prepariran sa 2,5% natrijevog sulfita i 2,5% natrijevog hidrosulfita<sup>10)</sup> odnosno ditionita<sup>11)</sup>, dobili smo slijedeće rezultate:

TABELA II

Taloženje 6° Be otopine prepariranih i neprepariranih otopina hrastovog tanina

	Vrijeme taloženja				
	1 sat	2 sata	3 sata	4 sata	24 sata
Hrastov ekstrakt neprepariran	94	90,5	87,5	83,0	40,0%
Hrastov ekstrakt + SO-lug	79	57,0	32,5	27,0	18,5%
Hrastov ekstrakt + 2,5% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33	24,5	21,5	20,0	11,5%
Hrastov ekstrakt + 2,5% NaHSO <sub>3</sub> + 2,5% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	91	79	62	55,0	20,0%

Iz tabele br. 2 vidi se da je disperziono djelovanje svježeg SO-luga ekvivalentno, pa čak i bolje od klasičnih sredstava za dobivanje »bladno topljivih« štavnih ekstrakata — natrijevog sulfita i hidrosulfita<sup>12)</sup>, koji se osim toga pri industrijskoj preradi moraju duže zagrijavati (3—4 sata) na višim temperaturama (čak i do 150° C), a ponekad i uz povećani pritisak. Primjenjujući naprijed navedenu metodiku prepariranja uspjeli smo prirediti štavne ekstrakte sa smanjenom količinom taloga, od tvorničkih tanina smrče, kestena, šiške (izraslina nastalih ubodom ose *Cynips calycis* u mladi hrastov žir prilikom nošenja jaja) i ruja. Postignuto smanjenje taloga kod pojedinih taninskih ekstrakata vidi se iz slijedeće tabele:

TABELA III

Smanjenje taloga kod nekih tvorničkih tanina primjenom prepariranja sa sulfitnim otpadnim lugom

6° Be otopina	neprepariran	prepariran
Hrastov ekstrakt	40% taloga	18,5% taloga
Kestenov ekstrakt	12,5% taloga	5,0% taloga
Smrčev ekstrakt	98,5% mutož	6,5% taloga
Šiška ekstrakti	73,0% talog	38,5% taloga
Rujev ekstrakt	97% zamućenje	5,0% taloga

Osim smanjenja taloga pri sulfitaciji, uslijed djelovanja sumpornog dioksida iz upotrijebljenih spojeva, dolazi i do promjene boje taninskih ekstrakata. Do ove pojave dolazi i pri obradi svježim SO-lugom, što se vidi i iz slijedeće tabele:

TABELA IV

Boje analitičkih otopina prepariranih i neprepariranih hrastovih taninskih otopina

	Hrast	Hrast + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hrast + NaHSO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Hrast + SO-lug	SO-lug (1 : 10)
crvena	3,5	2,0	2,0	2,5	4,5
žuta	7,0	3,5	6,0	3,5	6,0
plava	0,1	0,1	0,5	0,25	1,5

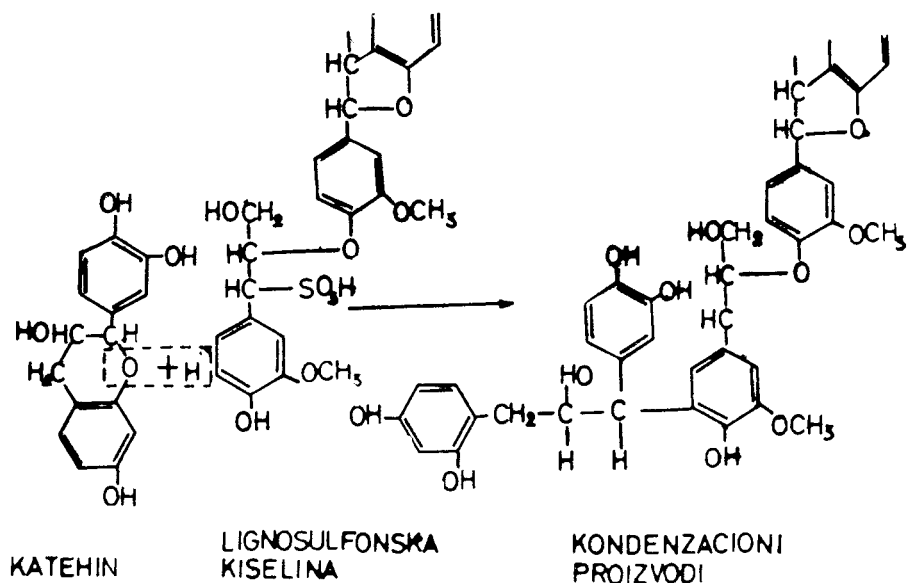
Boje otopina su određivane na Lovibond-tintometru<sup>13)</sup> 48 sati nakon priređivanje njihovih otopina. Pomoću navedene metode prepariranja taninskih ekstrakata dobivaju se otopine svijetlije boje, sa manjim sadržajem crvenih jedinica, koje se u kožarstvu više cijene jer omogućuju svijetlije štavljenje. U novije je vrijeme prijavljeno više patenata za proizvodnju kako svijetlijih, tako i taninskih ekstrakata koji stajanjem daju minimalne količine taloga<sup>14)</sup>.

## DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

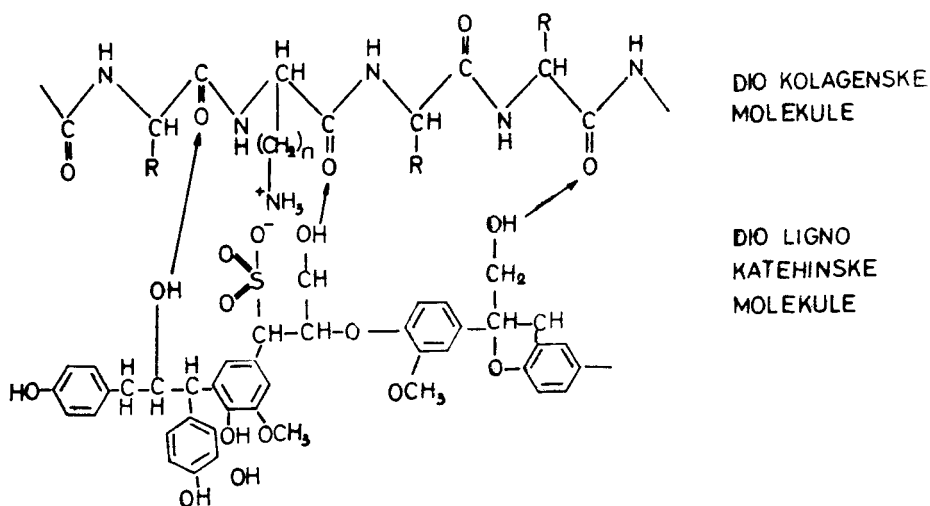
Na osnovu dobivenih rezultata (tabela 1) možemo vidjeti, da ekstrakcija pirokatehinskih (kondenziranih) tanina iz smrčeve kore i prelaznih tanina iz drveta hrasta i pitomog kestena, teče bolje na višoj temperaturi, dok se ekstrakcija pirogalolnih (hidrolizirajućih) tanina iz rujevog lišća bolje odvija na umjerenj temperaturi od 50—60° C. Upada u oči činjenica da se pri ekstrakciji sa SO-lugom postiže veći ekstrakcioni efekt nego pri upotrebi čiste vode, tj. ako se saberu štavne materije iz razrijeđenog SO-luga (kojim je vršena ekstrakcija) i štavne materije nađene u biljnom materijalu pri ekstrakciji pomoću vode, dobiva se manji rezultat, nego pri ekstrakciji biljnog materijala SO-lugom. Ova pozitivna razlika je najveća kod smrčeve kore iz koje se ekstrakcijom sa SO-lugom dobiva 3,8% tanina više (odnosno 25,2% ukupnog sadržaja tanina) nego što bi se to moglo zaključiti iz njihovog sadržaja u polaznim sirovinama. Kao razlog ovoj pojavi može se smatrati da i ovdje dolazi, kao i kod sulfitacije pomoću natrijevog sulfita i natrijevog hidrosulfita, dijelom do peptizacije flobafenskih komponenti tanina, a dijelom do kondenzacije između molekula tanina i lignosulfonskih kiselina. Ova kondenzacija se najvjerovatnije odvija neesterskim vezivanjem, a u njoj vjerovatno učestvuju i polarizovani dijelovi molekula<sup>15,16)</sup>. Iz tabele 1 primjećuje se da do povećanja količine štavni materija dolazi u znatnijoj mjeri kod pirokatehinskih tanina (iz kore smrče), koji su i inače postojaniji jer su i sami nastali kondenzacijom. Pri njihovoj polimerizaciji sa



»molekulama lignosulfonske kiseline«<sup>17)</sup> moglo bi, prema toj pretpostavci, doći do stvaranja slijedećeg kondenzacionog proizvoda:

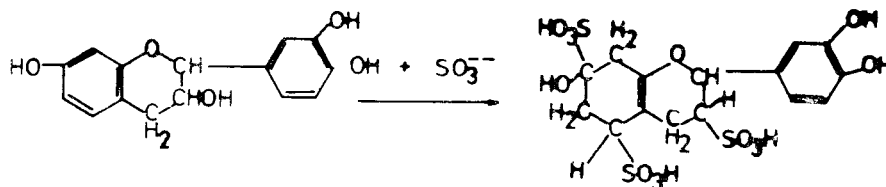


Kako novonastali hipotetični spoj sadrži uz hidroksilne grupe koje se vodikovim vezama mogu povezivati sa karbonilnim grupama kolagena, i sulfite SO<sub>3</sub>-grupe, sposobne za vezivanje na elektro pozitivne amino grupe<sup>18)</sup>, to bi na taj način mogli razjasniti povećanje štavni materija u ekstraktu dobivenom pomoću prije opisane ekstrakcije. Vezivanje hipotetičnog spoja na kolagen, moglo bi se prikazati slijedećom shemom:



Iako po ovoj pretpostavci dolazi do stvaranja većih molekula sa izraženijim štavni djelovanjem, njihova se topivost znatno povećava. Ova je pojava zapažena već odavno kod mnogih taninskih ekstrakata, a napose kod ekstrakta iz kvebračo-drвета, koji se već od

1897 god. sulfitiranjem proizvodi u »hladno topljivom« obliku.<sup>19)</sup> Ovu pojavu su među prvima proučavali Bergmann i Pojarlyef<sup>20)</sup>, koji su prihvativši strukturnu formu kvebračo-tanina prema Freudenbergu<sup>21)22)23)</sup> pretpostavili da pri sulfitaciji dolazi do uvođenja sulfonskih i hidrosulfonskih grupa u njegovu molekulu, radi čega se povećava njegova topljivost u vodi (tabele 2 i 3).



Uvođenje ovih grupa u molekulu štavila ima za posljedicu i djelimično gubljenje njegove boje (tabela 4), a radi njihovog dezinfekcionog djelovanja<sup>24)</sup> preparirana vegetabilna štavila daleko manje podliježu napadu plijesni nego nepreparirana. Dok su se plijesni (*Aspergillus niger* i dr.) pojavile na neprepariranim otopinama 6<sup>o</sup> Be hrastovih tanina već nakon 5—7 dana, ekstrakti iste koncentracije preparirani na opisani način sa  $\text{SO}$ -lugom pokazali su znake pljesnivljenja tek 19—22 dana, a preparirani sa natrijevim ditionitom nisu pljesnivili niti nakon mjesec i više dana, sve mjereno na temperaturi od 21—22<sup>o</sup> C. Primjenom ovako prepariranih ekstrakata, mogla bi se izbjeći i upotreba raznih fungicida npr. natrijevog fluorida i silikofluorida<sup>25)</sup> i sl. koji se u posljednje vrijeme preporučuju a koji baš nisu posve bezazleni za kožu.

Na osnovu izloženog vidi se da bi se sulfitni otpadni lug, koji se još uvijek kod nas neiskorištava, mogao korisno upotrijebiti kao štavilo, odnosno kao sredstvo za oplemenjivanje nekih domaćih štavila i sirovina za proizvodnju sintana. U tu svrhu bilo bi korisno pristupiti pokusima u poluindustrijskom mjerilu, na ekstrakciji biljnih materijala sa  $\text{SO}$ -lugom, čime bi se stvorili uslovi za proizvodnju oplemenjenih štavila, koja bi eventualno mogla zamijeniti štavila koja smo danas još prisiljeni uvoziti.

**Napomena:** Poticaj za ovaj rad dao nam je prof. dr. Mladen Deželić, pa mu se na tome, kao i na mnogim korisnim savjetima najljepše zahvaljujemo.

Rad je izrađen zahvaljujući materijalnoj pomoći Republičkog fonda za naučni rad. Zahvaljujemo se i Tvornicama celuloze u Prijeduru, tanina u Sisku i Belišću, za ustupljene uzorke  $\text{SO}$ -luga i tanina, te Institutu za drvo u Zagrebu za upotrebu Lovibond-tintometra.

#### LITERATURA

1. Mitscherlich A.: DRP 4178 Kl. 28 a, od 1878 god.
2. Pollak L.: Die Gerbung mit Celluloseextrakten, u knjizi: W. Grassmann: Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, Zweitwer Band, 2 Teil; J. Springer, Wien 1939, str. 739—51.
3. Vogel H.: Sulfitzellstoff-Ablaugen, Wopf & Co., Besel 1948. str. 275—81.
4. Murko D.: Narodni šumar, **17** (1963) 397.

5. Gnam m H.: Priručnik za kožarstvo, Industr. knjiga, Beograd 1944, str. 154—156.
6. Kubelka V.: Koželužske analysy a zkoušeni usni, Čs. S. K. Ch. — Brno 1946, str. 270—272.
7. E. Merck: Chemisch-Technische Untersuchungs-Methoden für die Lederindustrie, Verlag Chemie GMBH — Weinheim Bergstr. 1958, str. 82.
8. Vogel H.: Sulfitzellstoff-Ablaugen, Wepf & Co., Basel 1948, str. 70.
9. O. Th. Schmidt, Natürliche Gerbstoffe, u knjizi 9 K. Peach — M. W. Tracey: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Bd. III, Berlin 1955, str. 529—531.
10. Restek I.: Tehnika, **15** (1960) 1565.
11. Radić I. i Murko D. još nepublikovani radovi.
12. Pawlowitsch P.: Die Gerbextrakte, Wien 1929.
13. Asatijan V. S.: Biokhimičeskaja fotometrija, Moskva 1957, str. 27.
14. Strachota J. i Kotasek Z.: ČS. pat. br. 92324 i 92325 od 15. 10. 1959.
15. Freudenberg K., Coll. 1934, 563.
16. Kubelka V. i Binko I.: Trisliva rostinna a jejich nahražky, VTN-Praha 1951, str. 36.
17. Kratzl K.: Osterr. Chem. Zeit., **62**, 105 (1961).
18. Stather F.: Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akad. Verl. Berlin 1957, str. 380.
19. Belavsky, Gerbtechn. Rdsch., 1938, 35.
20. Bergmann i Pojarlieff, Coll. 1931, 239.
21. Putnam R. C. i Gensler W.; JALCA XLVI, (1951), 615.
22. Freudenberg K.: Tannin, Cellulose, Lignin, J. Springer, Berlin 1933.
23. Freudenberg K.; Ann. 510 (1934) 193, Ann., 668 (1963) 92.
24. Murko D., Drvna industrija, XIV (1963), 75—76.
25. Bangaruswamy S., Bull. Centr. Leather res. Inst., 1962, 9, 1—11.

## ZUSAMMENFASSUNG

### **Über die Anwendungsmöglichkeit der Sulfitablauge für die Gerbstoffmittelproduktion**

D. Murko und V. Milović

Die Sulfitlaugen die als Abwässer aus Zellulosefabriken in Flüsse abgelassen werden, sind schon öfters für die Produktion von Gerbmitteln verwendet worden. Wir haben die Sulfitlaugen aus unseren Zellulosefabriken als Lösungsmittel für Extraktion von Gerbstoffe aus verschiedenen Pflanzenmaterial verwendet. Auf diese Weise bekamen wir Extrakte in denen die Gerbstoffkonzentration grösser war, als wenn man das Material nur mit warmen Wasser extrahierte. Wahrscheinlich kommt es hier, in Gegenwart von freien schwelliger Säure, zur Kondensation von Pflanzengerbstoffen mit Lignosulfonsäuren. Auf diese Weise vergrössert sich die Zahl von Hydroxyl- und Sulfon-Gruppen die für die Reaktion mit Kollagen fähig sind.

Primljeno 1. marta 1964.

CHEMISCHES INSTITUT  
MEDIZINISCHE FAKULTÄT — SARAJEVO

## KONDEZNACIONI DERIVATI PIROLKETONA SA ALDEHIDIMA

B. Bobarević, M. Deželić i V. Milović

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Sarajevu

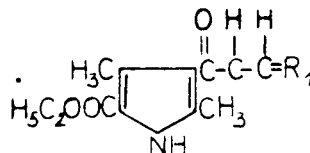
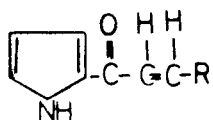
Priređeni su kondenzacioni spojevi  $\alpha$ -acetil-pirola. (piril-2-metil-ketona) i 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirola sa raznim aromatskim i heterocikličkim aldehydima. Kondenzacije su vršene u baznoj sredini u vodenoj i alkalnoj otopini. Dobiveni su odgovarajući nezasićeni mješoviti ketoni.

Našim prethodnim radovima ustanovili smo da pirol-2-aldehyd posjeduje sedativne i hipnotske osobine<sup>1)</sup> koje su došle do izražaja i pri kondenzaciji  $\alpha$ -aldehyd-pirola sa barbituratima<sup>2)</sup>. Iz literature je poznato da  $\alpha$ -acetil-pirol posjeduje narkotične osobine<sup>3)</sup>.

U ovom radu kondenzacijom  $\alpha$ -acetil-pirola i 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbetoksi pirola sa aromatskim i heterocikličkim aldehydima priredili smo nezasićene mješovite ketone. Očekujemo da će neki od priređenih spojeva također posjedovati sedativni efekat.

Razni autori priredili su kondenzacione derivate iz pirolketona i aldehyda. C. Finzi i suradnici dobili su furakril-derivat<sup>4)</sup> iz  $\alpha$ -aceti-pirola i furfurola, a H. Fischer i suradnici priredili su sa p-dimetilamino-benzaldehydom halkonderivat<sup>5)</sup>. Kondenzacijom acetona, metil-etilketona, acetofenona sa pirol-2-aldehydom dobili su W. Herz i J. Brasch<sup>6)</sup> pirolal-2-aceton uz [bis-pirolal(2)] aceton, 1 —[piril(2)]-penten(1)on(3) i pirolal(2)acetofenon. R. Palland i F. Delaveau<sup>7)</sup> priredili su kondenzacione produkte furfurola sa ciklopentanonom, ciklopentanonom, cikloheksanonom i cikloheptanonom. Isti autori konstatovali su da dolazi do kondenzacije tiofen-2-aldehyda sa cikloalifatskim, aromatskim i heterocikličkim ketonima<sup>8)</sup>. G. A. Hanson<sup>9)</sup> kondenzirao je furfurol sa acetofenonom i dobio  $\beta$ -[fural(2)akrilofenon], a benzaldehyd sa 2-acetilfuranom, pri čemu dobiva 1-[fural(2)]-3-fenilpropen(2)on(1).

Primijenivši Claisen-Schmidtovu reakciju kondenzirali smo  $\alpha$ -acetil-pirol sa benzaldehidom,  $\alpha$ -aldehidpirolom odn. piperonalom. Nadalje smo priredili kondenzacione produkte 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbetoksi pirola sa p-dimetilaminobenzaldehidom, furfurolom, benzaldehidom,  $\alpha$ -aldehid-pirolom i piperonalom.



R = fenil,  $C_6H_5$ ; piril,  $C_4H_3NH$ ; piperonil,  $C_7H_5O_2$

R<sub>1</sub> = fenil,  $C_6H_5$ ; dimetilaminofenil,  $C_6H_4N(CH_3)_2$ ;

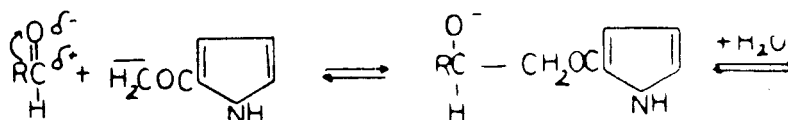
furil,  $C_6H_3O$ ; piril,  $C_4H_3NH$ ; piperonil  $C_7H_5O_2$ .

Kondenzacije smo vršili u alkoholu ili vodi uz bazni katalizator (KOH, NaOH) kod povećane temperature (vodena ili uljna kupelj). Mehanizam reakcije katalizirane bazom tekao je prema niže navedenoj shemi:

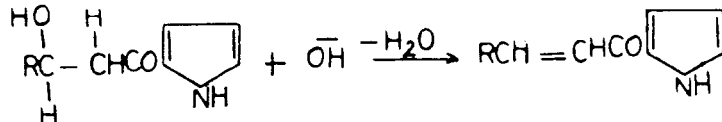
a



b.



c



Dobivene su čvrste supstancije u obliku žutih kristala, koji se u vodi neotapaju. Prekristalizacija je vršena iz alkohola uz dodatak vode. Analogno teče reakcija sa 2,4-dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirolom kod kojeg je acetilni ostatak supstituiran u položaju 3.

Vidljivo je da se reakcija bazira na nukleofilnoj adiciji. U početku reakcije a) bazni katalizator odvlači acetilpirolu jedan proton i stvara za adiciju potreban anion (b). Intermedijarno dolazi do formiranja aldola (c), koji dalje pod utjecajem baznog katalizatora gubi molekulu vode i daje kao konačni kondenzacioni produkt nezasićeni keton. Kod priređivanja 1-[2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirola(3)]-3-[piril(2)]-propen(2)on(1) koristili smo alkoholnu otopinu NaOH kao kondenzaciono sredstvo. Do taloženja novog produkta došlo je tek neutralizacijom viška NaOH sa 5% otopinom HCl.

Piril-2-metil-ke-ton se može prirediti na više načina. Starije sinteze se baziraju na reakciji pirola sa octenom kiselinom ili njenim derivatima. Novije sinteze,<sup>13,14</sup> primjenjene u ovom radu, koriste za dobivanje piril-2-metil-ke-tona: pirol, fosforoksiklorid i dimetilacetamid slično metodi za dobivanje pirolaldehida<sup>15</sup>. Iz monobaznih organskih kiselina i pirola mogu se dobiti pirolketoni upotrebom silicijevog-tetrahlorida kao dehidratacionog sredstva<sup>16</sup>.

Obradom  $\alpha$ -metilfuril-ke-tona sa amonijakom u etanolu, dobiva se  $\alpha$ -metil-piril-ke-ton u 38%-tnom iskorištenju. Ta se reakcija može izvesti u amonijačnoj vodi u prisustvu amonijevog hlorida<sup>17</sup>).

2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol priredili smo iz acetocetnog-estera i acetylacetona u glacijalnoj octenoj kiselini uz natrijev nitrit prema metodi H. Fischera i suradnika<sup>18</sup>), odnosno iz izonitrozocetocetnog-estera i acetylacetona<sup>20</sup>). Taj se spoj može prirediti i iz 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirola sa acetylchloridom i aluminijum hloridom<sup>21</sup>).

#### EKSPERIMENTALNI DIO

**1-[Piril(2)]-3-fenil-propen(2)on(1).**  $\alpha$ -Acetil-pirol (0,54 g = 5 mM) i benzaldehid (0,53 g = 5 mM) otope se u 10 ml etanola uz dodatak 10 ml 10% KOH. Reakciona smjesa se kuha na vodenoj kupelji 30 minuta. Hlađenjem se talože žuti kristali. Prekristalizacija vršena iz  $C_2H_5OH + H_2O$ . T. t. 138–40°. Prinos: 0,48 g (52%).

Anal: 2,140 mg. supst.; 0,140 ml  $N_2$  (712 mm Hg, 21,5°)  
 $C_{13}H_{11}ON$  (197,27)                      rač: N 7,11%  
  nad: N 7,10%

**1-[Piril(2)]-3-[piril(2')]-propen(2)on(1).** —  $\alpha$ -Acetil-pirol (0,109 g = 1 mM) i pirol-2-aldehid (0,095 g = 1 mM) otope se u 10 ml 10% rastvora KOH u etanolu. Smjesa se kuha na vodenoj kupelji 15 minuta. Hlađenjem se izdvajaju svijetložuti kristali netopivi u etanolu. T. t. = 248° C. Prinos: 0,40 g (40%).

Anal: 2,082 mg supst.; 0,286 ml  $N_2$  (713 mm Hg, 22°)  
 $C_{11}H_{10}ON_2$  (186,21)                      rač: N 15,06%  
  nad: N 14,90%

**1-[Piril(2)]-3-piperonil-propen(2)on(1).** —  $\alpha$ -Acetil-pirol (0,21 g = 2 mM) i piperonal (0,30 g = 2 mM) otopi se u 20 ml 5% rastvora NaOH u etanolu. Smjesa se kuha na vodenoj kupelji 15 minuta. Nakon hlađenja izdvajaju se narančasti kristali. Prekristalizacija otopine i osušenih kristala vršena je iz etanola uz dodatak destilirane vode. Prinos: 0,18 g (75%) T. t. 155° C.

Anal: 3,097 mg supst.; 0,170 ml  $N_2$  (716 mm Hg, 20°)  
 $C_{14}H_{11}O_3N$  (241,24)                      rač: N 5,81%  
  nad: N 6,03%

**1-[2,4-Dimetil-5-karbetoksi-piril(3)]-3-p-dimetil-amino-fenil-propen (2)on-(1).** — 2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol (0,52 g = 2,5 mM) i p-dimetilaminobenzaldehid (0,35 g = 2,5 mM) otope se u 20 ml 10%-tne NaOH. Žuta otopina kuha se na uljanoj kupelji 1 sat. Nakon hlađenja iz reakcione otopine talože se žuti kristali. Prekristalizacija vršena je iz etanola. T. t. = 61–62° C. Prinos: 0,55 g (65%).

Anal: 3,500 mg supst.; 0,280 ml  $N_2$  (705 mm Hg, 23°)  
 $C_{20}H_{23}N_2O_3$  (341,42)                      rač: N 8,22%  
  nad: N 8,26%

**1-[2,4-Dimetil-5-karbetoksi-piril(3)]-3-[fural(2)]-propen(2)on(1).** — 2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol (0,52 g = 2,5 mM) i furfurol (0,24 g = 2,5 mM) svježe predestilirani otope se u 10 ml etanola uz dodatak 10 ml 10%-tne KOH. Reakciona smjesa se kuha 10—15 minuta na vodenoj kupelji. Nakon hlađenja, uz dodatak vode, talože se žuti kristali. T. t. = 153° C. Prekristalizacija vršena iz etanola i vode. Prinos: 0,50 g (69%).

Anal: 3,288 mg supst.; 0,149 ml N<sub>2</sub> (713 mm Hg, 23,5°).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N (287,304)      rač: N 4,88%  
  nađ: N 4,90%

**1-[2,4-Dimetil-5-karbetoksi-piril(3)]-3-fenil-propen(2)on(1).** — 2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol (0,52 g = 2,5 mM) i benzaldehid (0,25 g = 2,5 mM) otope se u 10%-tnoj alkoholnoj NaOH i kuhaju 1 sat na vodenoj kupelji. Nakon hlađenja talože se žuti kristali, koji se otapaju u etanolu. Prekristalizacija je vršena iz etanola i vode. T. t. 134—135° C. Prinos: 0,49 g (66%).

Anal: 4,020 mg supst.; 0,179 ml N<sub>2</sub> (713 mm Hg, 23,5°).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N (297,36)      rač: N 4,72%  
  nađ: N 4,81%

**1-[2,4-Dimetil-5-karbetoksi-piril(3)]-3-[piril(2)]-propen(2)on(1).** — 2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol (0,52 g = 2,5 mM) i pirol-2-aldehid (0,23 g = 2,5 mM) otope se u 20 ml 2%-tne NaOH u etanolu. Smjesa se kuha 20 min. na vodenoj kupelji uz povratno hladilo. Hlađenjem i dodatkom 5%-tne HCl talože se svijetložuti kristali. Prekristalizacija je vršena iz etanola i vode. T. t. = 210° C. Prinos: 0,47 g (65%).

Anal: 3,485 mg supst.; 0,329 ml N<sub>2</sub> (705 mm Hg, 23°).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      rač: N 9,80%  
  nađ: N 10,10%

**1-[2,4-Dimetil-5-karbetoksi-piril(3)]-3-piperonil-propen(2)on(1).** — 2,4-Dimetil-3-acetil-5-karbetoksi-pirol (0,52 g = 2,5 mM) i piperonal (0,35 g = 2,5 mM) otope se u 20 ml 2%-tne NaOH u etilnom alkoholu. Kuhamo na vodenoj kupelji uz povratno hladilo 30 min. Nakon hlađenja izdvajaju se žuti kristali. Prekristalizacija je vršena iz etanola i vode. T. t. = 220° C. Prinos: 0,43 g (51%).

Anal: 3,392 mg supst.; 0,130 ml N<sub>2</sub> (715 mm Hg, 19°)

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N (341,37)      rač: N 4,11%  
  nađ: N 4,31%

Napomena: Mikroanalize su izvršili Dr. Anica Repaš i Vatroslav Cezner na čemu im srdačno zahvaljujemo.

#### LITERATURA

1. B. Bobarević, S. Huković, M. Deželić, Bull. scientifique Yougoslavie, Tome 7 № 3 (1962).
2. M. Deželić, B. Bobarević, Croat. Chem. Acta, 34 (1962) 71.
3. A. Rabbeno, Arch. internat. Pharmacodynamie, 36 (1929) 172.
4. C. Finzi, E. Vecchi, Gazz. chim. ital., 47; II. (1917) 10.
5. H. Fischer, H. Beyer, E. Zancker, A 486 (1931) 63.
6. W. Herz, J. Brasch, J. Org. Chem., 23 (1958) 1513.
7. R. Palland, F. Delaveau, Bull. Soc. chim. France, (5) (1955) 1220.
8. R. Palland, F. Delaveau, Chem. Z. (1954) 10942, 11428.
9. G. A. Hanson, Chem. Z. (1960) 131, 16415.
10. B. Oddo, B. 43 (1911) 1012; G. 42 (1912) 257.

11. G. Ciamician, M. Dennstedt, G. 13 (1883) 445. 15 (1885) 11.
12. R. Schiff, B., 10 (1877) 1500.
13. W. C. Anthony, J. Org. Chem., 25 (1960) 2049.
14. E. Ghigi, A. M. Drusiani, Atti acad. Bologna Rend. (XI) 5 (1960) 56. cf. Chem. Abstr. 54 (1960) 5613.
15. Silverstein, E. E. Ryskiewicz Chaikin, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 4485.
16. R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz, C. Willard, R. C. Koehler, J. Org. Chem. 20 (50) (1955) 668.
17. E. Zalay, Vegyipari Kutato Intezetek Kozlemenyei, 4 (1954) 101. cf. Chem. Abstr. 52 (1958) 16273 b.
18. H. Sugisawa, K. Aso, Tohoku J. agr. Res., 10 (1959) 137.
19. H. Fischer, E. Baumann, H. J. Riedl, A. 476 (1929) 238. cf. Chem. Abstr. 54 (1960) 11015 b. up. L. Knorr i K. Hess, B., 44 (1911) 2758. i Zanetti B., 26 (1893). Ref. 798.
20. L. Knorr, K. Hess, B., 44 (1911) 2764.
21. H. Fischer, F. Schubert, H. 155 (1926) 102.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Kondensationsprodukte von Pyrrolketonen mit Aldehyden

B. Bobarević, M. Deželić und V. Milović

Durch Kondensation des  $\alpha$ -Acetylpyrrols und 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrols mit verschiedenen Aldehyden bekamen wir folgende ungesättigte Ketone: 1-[Pyrrol(2)]-3-phenyl-propen(2)on(1),  $C_{13}H_{11}ON$  aus Äthanol-Wasser gelbe Kristalle, F. 138—140° C. — 1-[Pyrrol(2)]-3-[pyrrol(2')]-propen(2)on(1),  $C_{11}H_{10}ON_2$  gelbe Kristalle unlöslich in Äthanol, F. 248° C. — 1-[Pyrrol(2)]-3-piperonyl-propen(2)on(1),  $C_{14}H_{11}O_3N$  aus Äthanol-Wasser orangefarbene Kristalle, F. 155° C. — 1-[2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol(3)]-3-p-dimethyl-aminophenyl-propen(2)on(1),  $C_{26}H_{25}O_3N_2$  aus Äthanol gelbe Kristalle, F. 61—62° C. — 1-[2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol(3)]-3-[furyl(2)]-propen(2)on(1),  $C_{16}H_{17}O_4N$  aus Äthanol-Wasser gelbe Kristalle, F. 153° C. — 1-[2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol(3)]-3-phenyl-propen(2)on(1),  $C_{18}H_{19}O_3N$  aus Äthanol-Wasser gelbe Kristalle, F. 134—135° C. — 1-[2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol(3)]-3-[pyrrol(2)]-propen(2)on(1),  $C_{17}H_{15}O_3N_2$  aus Äthanol-Wasser hellgelbe Kristalle, F. 210° C. — 1-[2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol(3)]-3-piperonyl(2)on(1),  $C_{19}H_{19}O_4N$  aus Äthanol-Wasser gelbe Kristalle, F. 220° C.

Primljeno 20. maja 1964.

CHEMISCHES INSTITUT  
MEDIZINISCHE FAKULTÄT—SARAJEVO



## O NEKIM DERIVATIMA 3-AMINO-4-HIDROSIKUMARINA

M. Deželić, M. Trkovnik, R. Ivanović i J. Grujić-Vasić

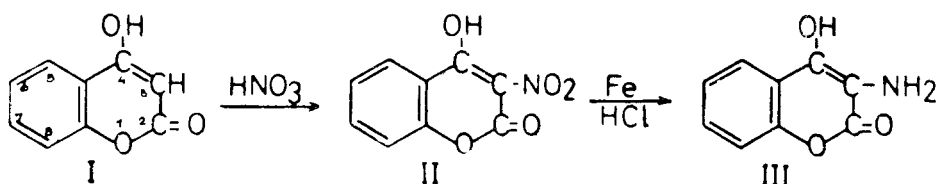
Laboratorij za organsku hemiju i biohemiju, Hemijski institut Univerziteta u Sarajevu

Opisano je priređivanje nekih derivata 3-amino-4-hidroksikumarina. Kondenzacijom sa različitim aldehidima daje spomenuti aminokumarin azometine.

U novije vrijeme derivati 4-hidroksikumarina postali su vrlo interesantni, jer izvjestan broj njihov pokazuje antikoagulacionu aktivnost.

Pored antikoagulacionog djelovanja derivati kumarina pokazuju i baktericidno djelovanje. U tom pogledu naročito su interesantni derivati 3-amino-4-hidroksikumarina<sup>1) 2)</sup>. Sličnost u strukturi između derivata ovog spoja i antibiotika novobiocina je očigledna, jer je novobiocin derivat 3-amino-4,7-hidroksi-8-metilkumarina. U tom cilju priredili smo derivate 3-amino-4-hidroksikumarina sa raznim aldehidima, koji još do sada nisu opisani u literaturi.

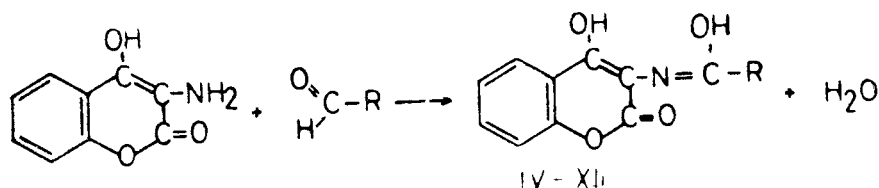
3-Amino-4-hidroksikumarin dobili smo iz 4-hidroksikumarina (I) nitriranjem, pri čemu nastaje najprije 3-nitro-4-hidroksikumarin (II), koji redukcijom pomoću željeznog praha u alkoholno solnokiseloj otopini prelazi u 3-amino-4-hidroksikumarin<sup>3)</sup> (III).



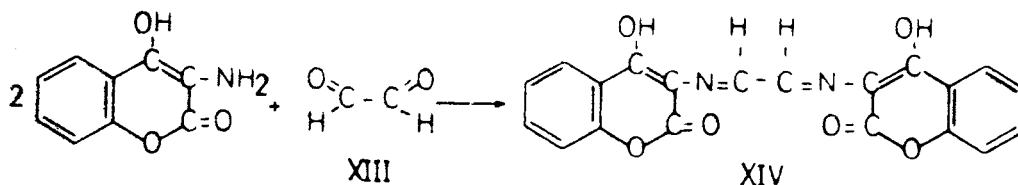
3-Amino-4-hidroksikumarin dobio je i J. Klosa<sup>9)</sup> također redukcijom 3-nitro-4-hidroksikumarina samo sa stanokloridom u solnoki-

seloj otopini. Međutim, prinos po ovoj metodi je znatno niži, a postupak kompliciraniji.

3-Amino-4-hidroksikumarin reagira sa monoaldehidima u molarnom odnosu 1 : 1, a sa dialdehidima (glioksal) 2 : 1, pri čemu nastaju azometini. Svi ovako dobiveni spojevi su kristalizirane obojene supstancije zbog prisustva kromoforne (azometinske) i auksohromne (hidroksilne) funkcije. Na taj način priredili smo azometine 4-hidroksikumarina sa slijedećim aldehidima: benzaldehidom (IV), o-oksibenzaldehidom (V), m-oksibenzaldehidom (VI), p-tolilaldehidom (VII), p-dimetilaminobenzaldehidom (VIII), piperonalom (IX), β-fenilpropionaldehidom (X), cimtaldehidom (XI) i furfurolom (XII).



Glioksal (XIII) kao dialdehid reagira sa 3-amino-4-hidroksikumarinom po ovoj shemi:



pri čemu nastaje purpurno crveno obojena kristalizirana supstancija. Molekula ovog spoja ima sistem konjugiranih  $\pi$ -veza koji se prostire na obe kumarinske jezgre preko dvije azometinske funkcije. Ovo proširenje sistema konjugiranih  $\pi$ -veza omogućava laku pokretljivost  $\pi$ -elektrona uzduž čitave molekule, pa time i apsorpciju svjetla u području valnih dužina veće talasne dužine (manje energije).

## EKSPERIMENTALNI DIO

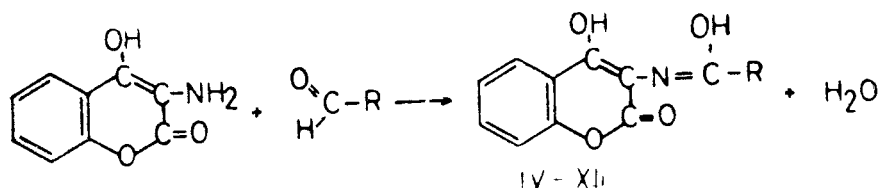
1). **Derivati benzaldehida (IV), m-oksibenzaldehida (VI), β-fenilpropionaldehida (X) i piperonala (IX) sa 3-amino-4-hidroksikumarinom.** 0,2 g 3-Amino-4-hidroksikumarina otopi se u cca 60 ml apsolutnog etanola i ovoj otopini doda ekvimolarna količina odgovarajućeg aldehida. Reakciona smjesa se grije pod povratnim hladilom na vodenoj kupelji 1 sat. Nakon otparavanja jednog dijela alkohola i stajanja na ledu izdvajaju se kristali novo nastalih spojeva. Prekristalizacijom iz alkohola dobiju se spojevi u čistom stanju.

a) **3-Benziliden-amino-4-hidroksikumarin (IV).** — Žuti kristali tališta 198—200° C, Prinos: 0,1734 g (57,8%).

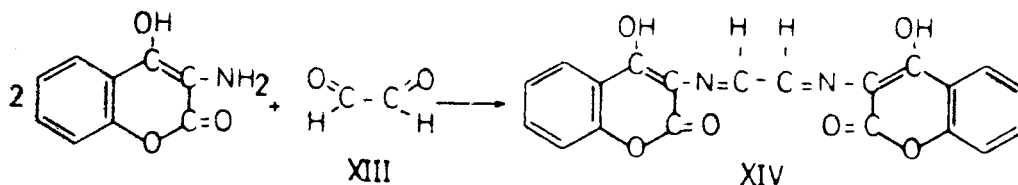
Anal: 5,089 mg supst.; 0,238 ml N<sub>2</sub> (713 mm Hg, 22°).  
 rač: N 5,28%  
 naš: N 5,08%

seloj otopini. Međutim, prinos po ovoj metodi je znatno niži, a postupak kompliciraniji.

3-Amino-4-hidroksikumarin reagira sa monoaldehidima u molarnom odnosu 1 : 1, a sa dialdehidima (glioksal) 2 : 1, pri čemu nastaju azometini. Svi ovako dobiveni spojevi su kristalizirane obojene supstancije zbog prisustva kromoforne (azometinske) i auksohromne (hidroksilne) funkcije. Na taj način priredili smo azometine 4-hidroksikumarina sa slijedećim aldehidima: benzaldehidom (IV), o-oksibenzaldehidom (V), m-oksibenzaldehidom (VI), p-tolilaldehidom (VII), p-dimetilaminobenzaldehidom (VIII), piperonalom (IX), β-fenilpropionaldehidom (X), cimtaldehidom (XI) i furfurolom (XII).



Glioksal (XIII) kao dialdehid reagira sa 3-amino-4-hidroksikumarinom po ovoj shemi:



pri čemu nastaje purpurno crveno obojena kristalizirana supstancija. Molekula ovog spoja ima sistem konjugiranih  $\pi$ -veza koji se prostire na obe kumarinske jezgre preko dvije azometinske funkcije. Ovo proširenje sistema konjugiranih  $\pi$ -veza omogućava laku pokretljivost  $\pi$ -elektrona uzduž čitave molekule, pa time i apsorpciju svjetla u području valnih dužina veće talasne dužine (manje energije).

## EKSPERIMENTALNI DIO

1). **Derivati benzaldehida (IV), m-oksibenzaldehida (VI), β-fenilpropionaldehida (X) i piperonala (IX) sa 3-amino-4-hidroksikumarinom.** 0,2 g 3-Amino-4-hidroksikumarina otopi se u cca 60 ml apsolutnog etanola i ovoj otopini doda ekvimolarna količina odgovarajućeg aldehida. Reakciona smjesa se grije pod povratnim hladilom na vodenoj kupelji 1 sat. Nakon otparavanja jednog dijela alkohola i stajanja na ledu izdvajaju se kristali novo nastalih spojeva. Prekristalizacijom iz alkohola dobiju se spojevi u čistom stanju.

a) **3-Benziliden-amino-4-hidroksikumarin (IV).** — Žuti kristali tališta 198—200° C, Prinos: 0,1734 g (57,8%).

Anal: 5,089 mg supst.; 0,238 ml N<sub>2</sub> (713 mm Hg, 22°).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N (265,18)

rač: N 5,28%

nađ: N 5,08%

b) **3-(m-Oksibenziliden)-amino-4-hidroksikumarin (VI)**. — Narandžasti kristali tališta 265—267° C. Prinos: 0,2650 g. (83,6%).

Anal: 3,094 mg supst.; 0,148 ml N<sub>2</sub> (716 mm Hg, 19°).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (281,25) rač.: N 5,02%  
nad.: N 5,26%

c) **3-(β-Fenilpropiliden)-amino-4-hidroksikumarin(X)**. — Žuti kristali tališta 146—147° C. Prinos: 0,1924 g (58,0%). A

Anal: 3,074 mg supst.; 0,146 ml N<sub>2</sub> (716 mm Hg, 20°).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (293,33) rač.: N 4,78%  
nad.: N 4,93%

d) **3-Piperonaliden-amino-4-hidroksikumarin (IX)**. — Crveni kristali tališta 244—245° C. Prinos: 0,3266 g (93,5%).

Anal: 4,206 mg supst.; 0,176 ml N<sub>2</sub> (705 mm Hg, 23°).

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N (309,26) rač.: N 4,53%  
nad.: N 4,48%

2). **Derivati p-tolilaldehida (VII), p-dimetilaminobenzaldehida (VIII), furfurola (XII) i glioksala (XIII) sa 3-amino-4-hidroksikumarinom**. 0,2 g 3-Aminokumarina otopi se u cca 60 ml apsolutnog etilnog alkohola. Nakon otapanja doda se ekvimolarna količina odgovarajućeg aldehida i reakciona smjesa grije 30 min. pod povratnim hladilom na vodenoj kupelji. Nakon otparavanja jednog dijela alkohola i stajanja u frižideru izdvajaju se kristali novo nastalih spojeva. Spojevi se čiste prekrizalizacijom u alkoholu.

a) **3-(p-Toluiden)-amino-4-hidroksikumarin (VII)**. — Žuti kristali tališta 177—179° C. Prinos: 0,2276 g (72,5%).

Anal: 3,074 mg supst.; 0,146 ml N<sub>2</sub> (716 mm Hg, 20°).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (279,28) rač.: N 5,02%  
nad.: N 5,22%

b) **3-(p-Dimetilaminobenziliden)-amino-4-hidroksikumarin (VIII)**. — Narandžasti kristali tališta 260—262° C. Prinos: 0,2010 g (57,7%).

Anal: 2,998 mg supst.; 0,247 ml N<sub>2</sub> (713 mm Hg, 22°).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (308,32) rač.: N 9,08%  
nad.: N 8,95%

c) **3-Furfuriliden-amino-4-hidroksikumarin (XII)**. — Žutosmeđi kristali. Supstancija se tali uz raspadanje na 228—230° C. Prinos: 0,2000 g (63,4%).

Anal: 2,870 mg supst.; 0,147 ml N<sub>2</sub> (716 mm Hg, 19°).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N (255,22) rač.: N 5,49%  
nad.: N 5,63%

d) **3,3'-(Etanbis)-amino-4-hidroksikumarin (XIV)**. — Purpurno crveni kristali tališta 237—239° C. Prinos: 0,1383 g (65,1%).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (376,31) rač.: N 10,17%  
nad.: N 10,33%

3). **Derivati o-oksibenzaldehida (V) i cimaldehida (XI) sa 3-amino-4-hidroksikumarinom**. 0,2 g 3-amino-4-hidroksikumarina otopi se u cca 60 ml apsolutnog etanola i ovoj otopini doda ekvimolarna količina gore navedenih aldehida. Odmah po dodatku aldehida počinju se izdvajati kristali novo nastalih spojeva koji se teško tope u alkoholu. Reakcija se provodi 15 min. Oba ova spoja prečišćena su ispiranjem sa alkoholom nakon čega su dati na elementarnu analizu.

a) **3-(o-Oksibenziliden)-amino-4-hidroksikumarin (V)**. — Žuti kristali tališta 281—282° C. Prinos: 0,3130 (98,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>).

Anal: 2,810 mg supst.; 0,139 ml N<sub>2</sub> (698 mm Hg, 23°).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N (281,25)                      rač.: N 5,02<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
  nad.: N 5,24<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

b) **3-Cinamiliden-amino-4-hidroksikumarin (XI)**. — Crvenonarandžasti kristali tališta 256—258° C. Prinos: 0,2690 (83,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>).

Anal: 2,588 mg supst.; 0,118 ml N<sub>2</sub> (716 mm Hg, 20°).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (291,31)                      rač.: N 4,82<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
  nad.: N 5,01<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Napomena: Autori se zahvaljuju Vatroslavu Cezneru na izvršenim elementarnim mikroanalizama.

## LITERATURA

1. G. Rodighiero, C. Antonello, *Boll. Chim. Farm.*, **97** (1958) 592.
2. C. Antonello, G. Baretta, *Il Farmaco, Ed. Sci.*, **18** (1963) 514.
3. L. Repel, W. Schmollack, *Arch. Pharm.* **296** (1963) 365.
4. J. Klossa, *Pharmazie*, **8** (1953) 221.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Über einige Derivate des 3-Amino-hydroxycumarins

M. Deželić, M. Trkovnik, R. Ivanović und J. Grujić-Vasić

Durch Kondensation von 3-Amino-4-hydroxycumarin mit verschiedenen Aldehyden wurden folgende Azomethine dargestellt: 3-Benzyliden-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, gelbe Kristalle, F. 200°.— 3-(m-Oxybenzyliden)-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, orangegelbe Kristalle, F. 267°.— 3-(β-Phenylpropyliden)-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, gelbe Kristalle, F. 197°.— 3-Piperonyliden-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, rote Kristalle, F. 245°.— 3-(p-Toluiden)-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, gelbe Kristalle, F. 179°.— 3-(p-Dimethylamino-benzyliden)-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, orangegelbe Kristalle, F. 262°.— 3-(Furfuryliden)-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, braungelbe Kristalle, F. 230°.— 3,3'-(Äthanbis)-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, purpurrote Kristalle, F. 239°.— 3-(o-Oxybenzyliden)-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, gelbe Kristalle, F. 282°.— 3-(Cinnamyliden)-amino-4-hydroxycumarin, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 258°.

Primljeno 20. maja 1964.

LABORATORIUM FÜR ORGANISCHE CHEMIE UND BIOCHEMIE  
CHEMISCHES INSTITUT, UNIVERSITÄT SARAJEVO

### **SPECIFIČNOSTI RADIOKEMIJSKIH ODREĐIVANJA AKTIVITETA NISKOG NIVOA**

**Zvonko Knežević i Zdravko Pujić**

Primjena različitih radionuklida i izlaganje radioaktivnom zračenju proširilo se u nauci i praksi toliko da su i mnogi stručnjaci kod nas orijentisani na ovu problematiku. Često se ne radi sa većim količinama aktivnih elemenata, koji se lako tretiraju konvencionalnim kemijskim postupcima (uz manja prilagođavanja) i koje je lako mjeriti, nego se pojavljuje i potreba da se odrede aktiviteti toliko mali da im je red veličine osnovne aktivnosti koja potiče iz tla i kosmosa.

Zahtjevi biologije, kemije, fizike i niza drugih disciplina ne dozvoljavaju više da se aktivitet niskog nivoa zanemaruje, jer određivanje malih količina radionuklida omogućava:

a) proučavanje prirodne i vještačke aktivnosti u životnoj sredini, što pored ostalog uključuje:

— da se procjenjuje stepen radioaktivne kontaminacije i ispravnosti rada sa radioizotopima, gdje god se oni primjenjuju;

— da se prati hazard od nuklearnih proba;

— da se osigura bezbjednost stanovništva u okolini nuklearnih instalacija (instituta sa reaktorima, atomskih centrala i sl.);

— da se vrši evaluacija doza zračenja kojima je izložena populacija pojedinih regiona;

— da se određuje aktivitet u prirodnim vodama, stijenama i dr. i da se procjenjuje starost geoloških i arheoloških nalaza itd.;

b) istraživanja aktiviteta koji se indukuju u atmosferi i meteoritima pod djelovanjem kosmičkog zračenja<sup>1</sup>);

c) određivanje elemenata u tragovima pomoću aktivacione analize, u količinama koje su nedostupne bilo kome drugom analitičkom postupku<sup>2</sup>);

d) proučavanje nuklearnih reakcija u kojima je inicijalni snop zračenja mali, kao i određivanje efikasnog presjeka nuklearnih reakcija u području submikrobarn-a.

Sve ovo prisililo je mnoge radiokemičare da pristupe razvijanju metoda za separaciju i detekciju aktiviteta niskog nivoa<sup>3</sup>).

Poučeni vlastitom praksom o teškoćama pri određivanju niskog aktiviteta i ponukani rastućim brojem zainteresovanih za ove postupke, smatramo da može biti korisno da se ukaže na glavne odlike određivanja niskog nivoa radioaktivnosti.

Kemičari ponekad koriste pogrešnu analogiju, izjednačavajući mjerenja niskog aktiviteta sa uobičajenim mjerenjima radioaktivnosti. Oni se tada povode za iskustvom da je, na primjer, mikroanaliza če-

sto isto što i neko makrokemijsko određivanje, provedeno samo sa manje materijala, sa mikroaparaturom i uz više pažnje. Ali, statistička priroda radioaktivnog raspada, kada se broj dezintegracija u uzroku smanji do nivoa osnovne aktivnosti, čini određivanje statistički toliko nepouzdanim da moramo govoriti o novom kvalitetu problema u poslu.

Sigurnost procjene intenziteta nekog radioaktivnog izvora ovisi od kvaliteta upotrebene aparature, dužine mjerenja i od prethodne kemijske obrade uzorka. Zbog toga se pri mjerenjima niskog aktiviteta pojavljuju poteškoće koje po svojoj suštini sačinjavaju dvije kategorije problema:

1. One koji proističu iz nedovoljne statističke sigurnosti mjerenja niskog aktiviteta i
2. Teškoće proistekle iz separacije traženog radionuklida i njihov uticaj na valjanost rezultata.

### 1. Kako postići statističku sigurnost određivanja.

Kada neki izvor zračenja mjerimo sukcesivno, broj impulsa u jedinici vremena neće biti identičan, zbog varijacija koje su u saglasnosti sa vjerovatnoćom odigravanja raspada. Odstupanje će biti to veće što je niži nivo mjerenog aktiviteta, obzirom na nedovoljno signifikantan broj pojedinačnih fenomena pojave koju pratimo u jediničnom vremenu.

Teškoća procjenjivanja niskog aktiviteta je u tome što se pri ovom određivanju jedan slučajni fenomen male signifikantnosti ocjenjuje u sumi sa pojavom analognog karaktera, sa osnovnom aktivnosti. Kada je osnovna aktivnost uređaja osjetna, potrebno je dopunsko izračunavanje standardne devijacije brojanja koje potiče od samog uzorka, jer je varijanca dviju nezavisno promjenljivih suma kvadrata njihovih devijacija:

$$\Delta N_p^2 = \Delta N_o^2 + \Delta N_u^2 \quad \text{ili}$$

$$\Delta N_p = (\Delta N_o^2 + \Delta N_u^2)^{1/2}$$

gdje su:

- $\Delta N_p$  = standardna devijacija mjerene probe
- $\Delta N_o$  = standardna devijacija osnovne aktivnosti upotrebjenog brojačkog uređaja
- $\Delta N_u$  = standardna devijacija ukupnog brojanja dobijenog mjerenjem (proba sa osnovnom aktivnosti).

Očigledno je da vrijednost  $\Delta N_p$  mora biti barem  $\Delta N_o \sqrt{2}$  i da je vrijednost brojanja osnovne aktivnosti ograničavajući faktor u mjerenju niskog aktiviteta.

Standardna devijacija za brojanje samog uzorka je:

$$\Delta N_p = \frac{(N_o + N_u)^{1/2}}{t}$$

za jednako vrijeme brojanja ukupne i osnovne aktivnosti, ili:

$$\Delta N_p = \left( \frac{N_o}{t_o} + \frac{N_u}{t_u} \right)^{1/2}$$

ako su vremena brojanja različita<sup>4</sup>).

Prema tome, veza između rezultata mjerenja, osnovne aktivnosti uređaja i veličine greške (sa određenom sigurnosti), data je izrazom

$$\Delta N_p = k \sqrt{\frac{N_o}{t_u} + \frac{N_u}{t_a}}$$

gdje su:

- $N_u$  = ukupna izmjerena aktivnost, u impulsima u minuti;
- $N_o$  = osnovna aktivnost uređaja, u impulsima u minuti;
- $t_u$  = vrijednost mjerenja ukupne aktivnosti, u minutama;
- $t_o$  = vrijednost mjerenja osnovne aktivnosti, u minutama;
- $k$  = faktor sigurnosti procjene greške (za sigurnost od 68%  $k = 1$ , za 90%  $k = 1,645$ , za 95%  $k = 1,96$ );
- $\Delta N_p$  = vjerovatno odstupanje izmjerene aktivnosti uzorka (probe), u impulsima u minuti, pri odabranoj sigurnosti određenoj sa  $k^{5,6}$ .

Lako je pokazati da pri mjerenju aktivnosti uzorka od nekoliko hiljada impulsa u minuti, ako je osnovna aktivnost reda veličine nekoliko desetina i/m, u toku mjerenja od desetak minuta odstupanje nije veće od 1%.

Mjeri li se neki aktivitet čiji je nivo reda veličine osnovne aktivnosti, sa desetak minuta mjerenja greške će se kretati oko 10%.

Ako je aktivnost uzorka manja od osnovne aktivnosti, greška poprima takve vrijednost da u rezultatu ima mnogo veći udio, nego sama pojava koju želimo da registrujemo.

Produživanjem vremena mjerenja greška se smanjuje i u području rezultata većih od osnovne aktivnosti moguće je na ovaj način dostići prihvatljivu vrijednost. Međutim, kod niskog aktiviteta bilo bi potrebno toliko produžiti mjerenje, da je to iz praktičnih razloga neprihvatljivo.

Kada je razvoj instrumentacije omogućio da se primjene: anti-koincidentni brojači, interni proporcionalni brojači i brojački uređaji sa tečnim scintilatorima, osnovna aktivnost uređaja za mjerenje svedena je na dijelove impulsa u minuti, čime je silno povećana mogućnost da se u dostupnom vremenu za mjerenje vrijednost niskog aktiviteta odredi na zadovoljavajući način<sup>2,7,8,9</sup>).

Novi brojački uređaji omogućili su pouzdano mjerenje niskog aktiviteta ne samo za neke nuklide, nego i za radionuklide čija je emisija veoma niske energije.

## 2. Problemi kemijske separacije.

Razmatrajući uticaj dužine mjerenja i osnovne aktivnosti na sigurnost rezultata kod određivanja niskog aktiviteta, pretpostavljano je da je uzorak za mjerenje sadržavao u sebi uspješno izdvojen samo onaj materijal koji smo željeli da mjerimo.

Pri upotrebi aparatura sa relativno visokom osnovnom aktivnošću, greška u rezultatu koja je poticala od statističke prirode pojave bila je znatno veća od greške koja je mogla nastati zbog propusta u prethodnom kemijskom pripremanju uzoraka.



Ide li se na grubu procjenu vrijednosti niskog aktiviteta, sa aparaturom čija je osnovna aktivnost reda veličine desetak impulsa u minuti, moći će se primjeniti ista kemijska separacija kao i za odvajanje većih količina aktivne supstance, jer će u cjelokupnoj proceduri određivanja dominirati greška statističke prirode koja je vezana za instrumentaciju, dok će uticaj greške koja rezultira iz nedostataka separacionog postupka biti mali i u krajnjoj liniji zanemarljiv.

Uspjelo sniženje osnovne aktivnosti specifičnih brojačkih uređaja i njihova sposobnost da se mogu koristiti za mjerenje jednog uzorka i u toku nekoliko dana, svelo je grešku brojanja do veličine od nekoliko procenata. Iz toga proizlazi da će na konačnu grešku postupka određivanja nekog radionuklida niskog nivoa aktiviteta uplivisati i omaške separativnog zahvata. A ove često nisu male, jer se većina nuklida koji se određuju kao izvori niskog aktiviteta izdvajaju redovno iz obilnih polaznih mješavina.

**2. 1. Mjerilo valjanosti metode.** Da bi se jedan radionuklid izdvojio iz polazne ili neke intermedijarne mješavine, potrebno ga je zbog što potpunije dekontaminacije od primjesa više puta prečišćavati. A treba naglasiti da neadekvatnost izdvajanja komponente koju želimo da mjerimo ne upliviše na konačni rezultat linearno, nego je ovaj uticaj eksponencijalan, jer se valjanost nekog postupka za određivanje niskog aktiviteta procjenjuje odnosom:

$$\frac{(\text{aktivnost uzorka})^2}{(\text{osnovna aktivnost})}$$

Smanjenje prinosa ispitivanog nuklida ili povećanje količine pratećeg nuklida čine rezultat manje pouzdanim sa kvadratom, dok odgovarajuće promjene osnovne aktivnosti utiču linearno. Zbog toga se mora voditi računa da se u svakom obnovljenom ciklusu dekontaminacije uzorka ne smanji kemijski prinos, jer prinos utiče bitnije od veličine osnovne aktivnosti. Ovome treba dodati da ne postoji tehnika koja bi kod višestrukog ponavljanja osiguravala 100 %-tne prinose, pa se mora tražiti najpovoljniji odnos između stepena onečišćenja i korisnog prinosa, da bi iz svega proistekla što manja eksperimentalna greška<sup>10)</sup>.

Eksperimentalni doprinos procjeni valjanosti neke metode može da bude i u tome da se izdvojeni nuklid poslije mjerenja podvrgne ponovljenom kemijskom postupku prečišćavanja, pa da se poslije toga još jedanput mjeri i razlika između ova dva mjerenja može da bude putokaz pri donošenju suda o nekom postupku.

**2. 2. Kemijski prinos i kontaminirajući nuklidi.** Kod separacije nekog nuklida iz smjese pojavljuju se dvije eksperimentalne greške:

a) Kemijski prinos separacije je nepotpun i odstupa i po nekoliko desetina procenata od polazne količine, što je razumljivo, jer se obično radi o kvantitetima reda veličine manjeg od  $10^{-15}$  grama.

b) Pri separaciji se uz nuklid koji želimo da izdvojimo priključuje i neki drugi radioaktivni nuklid, što je česta pojava kad su u pitanju slični elementi, kao što su npr. rijetke zemlje.

**2. 2. 1. Primjena nosača.** Da bi se dobio visok kemijski prinos ispitivanog radionuklida, čija količina je u probi vanredno mala, mora se u rastvor unijeti odgovarajući neaktivni izotopski ili neizo-

topski nosač, bez obzira koja će kemijska tehnika biti primjenjena. Međutim, unošenjem u probu nosača, kao i primjenom raznih kemikalija (reagensa), unosi se izvjesni — iako minimalan — aktivitet, koga uzorak nije sadržavao. Ocjenjivanje ove dodatne vrijednosti aktiviteta izvodi se uporednim vođenjem slijepa probe, analize u kojoj su zastupljeni svi stepeni postupka i sve kemikalije, izuzev uzorka.

2. 2. 2. **Slijepa proba.** Slijepa proba, kao i osnovna aktivnost brojača, nije nikada ravna nuli. Ako je uđio slijepa probe znatniji u završnom rezultatu, kod procjenjivanja aktiviteta niskog nivoa pojavice se greška ne manja od one koju bismo imali kod pokušaja da obrađeni uzorak mjerimo aparaturom visoke osnovne aktivnosti. Prema tome i sa vrlo kvalitetnim brojačkim uređajem doći ćemo do pogrešnog rezultata ako je slijepa proba suviše visoka ili nepoznata, bez obzira što svi drugi uslovi u izvođenju analize mogu biti besprijeekorno sprovedeni.

Dobiti zanemarljivo malu vrijednost slijepa probe izuzetno je teško, jer ona uključuje niz činilaca. Treba uočiti kakve su mogućnosti za uklanjanje kontaminirajućeg aktiviteta prisutnog u probi ili unesenog sa reagensima, koji potiče od nuklida neizotopskih sa nuklidom koji želimo da odredimo, a s druge strane treba voditi računa o udjelu iz reagensa nuklida izotopskih ili identičnih sa onim koji određujemo. Prvo se postiže dobrom kemijskom separacijom, a drugo pravilnim izborom reagensa.

2. 2. 2. 1. **Izbor kemikalija.** Izbor kemikalija podložan je u ovom slučaju radiokemijskom kriteriju, koji je po mnogo čemu drugačiji i rigorozniji na primjer, od izbora kemikalija za spektralnu analizu. Za mnoge reagensa nađeno je da sadrže više od 0,1 i/m aktiviteta na 10 mg. Barijeve soli redovno sadrže mjerljive količine radijevih izotopa, dok su cezijeve soli uvijek kontaminirane sa K-40 i Rb-87. Takođe je utvrđeno da reagensi koji sadrže klor ili sumpor imaju u sebi redovno mjerljive količine P-32, koji je nastao pod djelovanjem kosmičkog zračenja<sup>10</sup>).

Kako nesvakidašnji faktori mogu uticati na vrijednost slijepa probe pokazuje i primjer da se razlike mogu pojaviti i kada se uzimaju istovremene kemikalije jedne firme (maksimalno čiste), sa analognim primjesama tragova. Uzrok razlikama u rezultatu u ovim slučajevima ne treba tražiti u kemijskim raznolikostima ovih za normalnu primjenu identičnih reagenasa, nego u tome iz kojih nalazišta potiču sirovine za njihovu proizvodnju i na kojoj nadmorskoj visini su bile uskladištene. Znači da sa stanovišta određivanja niskog nivoa aktiviteta treba voditi računa i o tome da je naša Zemlja stalno poprište nuklearnih reakcija i da posredan uticaj kosmičkog zračenja treba u izvjesnim slučajevima uzeti u obzir.

Naravno da i prisustvo kalijeve soli, sa svojih 0,012% K-40 u prirodnoj mješavini kalijeve izotopa, može ozbiljno da utiče. Povećanje količine kalija u nekom reagensu za svega 0,001% daje po gramu reagensa 1,9 d/m aktiviteta koji potiče od prisutnog K-40. Ovakve i slične greške lako se kontrolišu ako se za čitav niz mjerenja reagens priprema u velikoj količini od kemikalije jednog pakovanja.

2. 2. 2. 2. **Način filtracije.** U mnogim radiokemijskim postupcima na kraju se talog sa nuklidom za mjerenje prenosi na filterpapir vakumskom filtracijom. Već propuštanjem nekoliko litara zraka može da se ukupni beta aktivitet na papiru poveća za nekoliko i/m. Ovaj efekat je izrazit kad je velika vlažnost zraka, a aktivitet potiče od mješavine raspadnih produkata radona<sup>11,12</sup>). Od ovog aktiviteta 5—10% je dugoživeće (vjerovatno Pb-212 i njegovi potomci) i zaostaje u uzorku praktički trajno. Zbog toga za dobru slijepu probu treba spriječiti ovaj udio iz zraka:

— isključiti potpuno vakumsku filtraciju (to je lako postići kada brzina izvođenja nije bitna),

— zrak koji prolazi kroz uzorak crpiti kroz visoko efikasan filter, kakav je npr. Millipore HA (učinak ovog postupka ide do 90%),

— zrak za vakumsku filtraciju pročititi kroz seriju ispiralica sa punjenjem specifičnim za uklapanje radona i njegovih produkata (obično jedna ispiralica sa vodenim rastvorom i jedna punjena sa aktivnim ugljem, koji je na temperaturi suvog leda).

2. 2. 2. 3. **Ostali udjeli u slijepoj probi.** I destilovana voda za postupak određivanja aktiviteta niskog nivoa, naročito u njegovom završnom dijelu, mora biti provjerena. Pokazalo se kao nepoželjno korišćenje obične destilate iz metalnih uređaja, pa se upotrebljava voda iz staklenih aparatura za destilaciju.

Na slijepu probu se često najbitnije utiče u završnom dijelu kemijskog postupka. To je npr. kada iz rastvora treba da staložimo nuklid za mjerenje, a ima više dobrih taložnih sredstava. Nekog pravila za izbor reagensa ni u ovom slučaju nema.

Ako izotopski nosač koji unosimo u probu ne zadovoljava rigorozne uslove potrebne radiokemijske čistoće i znatno doprinosi veličini slijepa probe, bolje je upotrebiti odgovarajući neizotopski nosač sa manje kontaminanata.

Poteškoće su različite i one se povećavaju ako se određivanje niskog nivoa aktiviteta izvodi u laboratoriji u kojoj se uporedno radi sa većim aktivitetima, naročito kad su u pitanju identični nuklidi. Od najvećeg je značaja izvršiti segregaciju laboratorijskog stakla, posuđa, brojačkih uređaja i pribora (vaga, sušnica, centrifuga i sl.) koji se upotrebljava za rad sa malim aktivitetima. Ide se i na to da se kad je god to moguće upotrebljava posuđe od polietilena, umjesto staklenog iz koga može da se u probu izdvoji dio kalija sa svojim popratnim aktivitetom.

2. 2. 2. 4. **Nepotpuna korekcija slijepom probom.** Slijepa proba u radiokemijskoj separaciji znači približno isto što i u analizi elemenata u tragovima: udio od dodanih reagenasa i drugih sastojaka uzorka u veličini koju mjerimo. Jedna procedura, naravno, može imati raazličitu slijepu probu za brojanje na gama spektrometru, od one koju dobijamo kad mjerimo ukupnu beta aktivnost.

Redovno nije jednostavno odlučiti kako da se odredi slijepa proba. Dobar je primjer mjerenje niskog nivoa aktiviteta pri određivanju Ce-144 iz oborina u morskoj vodi. Prema odgovarajućoj proceduri cer se kemijski izdvaja iz uzorka. Slijepa proba određuje se dodavanjem neaktivnog cerovog nosača u volumen destilovane vode koji

odgovara uzorku morske vode. Zatim se postupak vodi pod istim uslovima kao i pri obradi stvarnog uzorka i najzad se frakcija sa cerom broji. Ali, ovakvo određivanje slijepa probe ne mora da bude dobro, jer uključuje samo udio upotrebljenih kemikalija. Morska voda može sadržavati i aktivitet koji ne potiče od cera, a kemijski prati cer, naročito kad nisu dodani zadržavački nosači. Zbog toga bi se idealna slijepa proba dobila sa morskom vodom koja sadrži smetajuću komponentu, ali ne i Ce-144. Međutim, danas nemamo uzorka morske vode koji ne sadrži izvjesnu količinu Ce-144, čak i kada se uzme iz dubine od 1500 metara<sup>10)</sup>.

Pred ovakvim poteškoćama izgleda bolje — ali nije — da se neaktivni cerov nosač doda u već obrađenu morsku vodu i iz nje separiše. Pri prvom izdvajanju cera iz morske vode (za koje ćemo zbog jednostavnosti pretpostaviti da je izvedeno kvantitativno) izdvojeni su:

- a) Ce-144 prvobitno prisutan u uzorku,
- b) Ce-144 iz upotrebljenih kemikalija,
- c) dio ili cjelokupni aktivitet uzorka koji ne potiče od cera.
- d) dio ili cje okupni aktivitet koji ne potiče od cera, a unesen je upotrebljenim kemikalijama i kemijski prati cer.

Prilikom druge separacije cera, neaktivnog nosača u već tretiranoj morskoj vodi, izdvojiće se samo komponente pomenute pod b) i d). Očito da onda ovo ne može biti mjerilo za količinu aktiviteta koji ne potiče od cera. Ako konstantna količina ovakvog aktiviteta prati svaku separaciju cera, rezultat drugog izdvajanja cera je zadovoljavajuće mjerilo slijepa probe. Ali, malo je izgleda da bude tako, pa ni ovaj postupak ne osigurava nedvosmisleno određivanje slijepa probe.

Već ove izložene teškoće za uzimanje u obzir slijepa probe, pokazuju da se stvarna vrijednost slijepa probe rijetko može pouzdano odrediti i njen uticaj je od slučaja do slučaja različit. Možemo, dakle, zaključiti da je za dobru kemijsku separaciju potrebno načelno postići pored visokog kemijskog prinosa i izuzetne radiokemijske čistoće još i to da slijepa proba bude što manja i po vrijednosti stalna. Intuicija radiokemičara može biti presudna za kvalitetnu korekciju rezultata zbog uticaja slijepa probe.

**2. 2. 3. Postupci bez nosača.** U posebnu grupu mjerenja aktiviteta niskog nivoa idu ona kod kojih je potrebno sačuvati autentičnost izotopskog odnosa u uzorku. Iz odnosa radioaktivnog izotopa u smjesi sa neaktivnim izotopima istog elementa, mogu se izvoditi zaključci o starosti uzorka, o njegovom porijeklu i sl. Zbog toga, pri izdvajanju nekog elementa kome se želi očuvati izotopski odnos, ne dolazi uopće u obzir upotreba izotopskih nosača.

Pri mjerenjima niskog nivoa ove vrste istraživački rad je posebno otežan pripremom uzorka i sa ovakvim poteškoćama se prvi uspješno suočio Libby<sup>1)</sup>. Da bi sa uspjehom mjerio količinu C-14 u uzorcima koji su bili konzervirani u prirodi, morao je konstruisati jednu od najsjloženijih aparatura savremene kemije, potrebnu za »sterilno« izdvajanje ugljika iz mješavine, uz očuvanje odnosa C-14 sa drugim ugljikovim izotopima.

Za radove sa niskim aktivitetima Libby je dobio i Nobelovu nagradu i u svojoj prigodnoj besjedi rekao je da je »mjerenje niskog

nivoa aktiviteta nešto slično kirurgiji — visoka čistoća, izuzetna pažnja, ozbiljnost i praktičnost«<sup>10)</sup>).

### 3. Identifikacija izdvojenog radionuklida.

U mnogim određivanjima aktiviteta niskog nivoa u kojima se radi o dugoživećim nuklidima iz oborina, o prirodnim ili kosmičkim zračenjem proizvedenim radionuklidima, brojanje samo pokazuje prisustvo izvjesnog aktiviteta. Ako je ispravno određena slijepa proba poznata, razlika u vrijednosti brojanja ukazuje na količinu ispitivanog nuklida. Ali, kako biti siguran da je izmjereni aktivitet zaista ono što očekujemo da jeste?

Da bi se neki nuklid identifikovao, principijelno dolazi u obzir: da se odredi vrijeme poluraspada, da se izvrši gama-spektrometrijska analiza uzorka, da se izvrši novo mjerenje poslije dodatnog kemijskog tretiranja uzorka ili da se snimi apsorpciona kriva.

3. 1. **Kriva raspada.** Samo u nekoliko izuzetnih slučajeva, kao što su oni sa Sr-90 ili Ac-227, koji imaju potomke podesnog poluživota, može se identifikovanje zasnovati na krivi raspada. Međutim, u većini slučajeva nema podesnog raspada.

3. 2. **Gama — spektrometrija.** Analiza gama — spektra nije primjenjiva na nekoliko impulsa aktiviteta u minuti, bar ne pri današnjoj instrumentaciji<sup>13)</sup>).

3. 3. **Multiplicirana separacija.** Standardna kemijska metodika koristi se u ponavljanim postupcima prečišćavanja, dok se ne postigne da specifične aktivnosti uzorka između dva sukcesivna ponavljanja budu jednake. Iz ove stalnosti zaključuje se o kemijskoj prirodi nuklida izdvojenog za mjerenje. Ali, treba naglasiti da stalna specifična aktivnost nije obavezno mjerodavna ako se u svakom obnovljenom zahvatu koristi isti kemijski postupak. Pretpostavimo da je nuklid A, koji ispitujemo, slabo ili nikako odvojen primjenjenom procedurom od drugog elementa B i da uzorak A sadrži nešto B. Ponavljanje istog postupka ne poboljšava razdvajanje A od B i mada specifična aktivnost ostaje stalna, u uzorku je prisutna znatna količina onečišćenja B. Druga kemijska procedura, međutim, u kojoj se nuklid A i B drugačije razdvajaju, promjeniće specifičnu aktivnost. Općenito znači da treba koristiti različite kemijske procedure u uzastopno obnavljanim postupcima prečišćavanja za postizanje mjerodavne stalne specifične aktivnosti<sup>10)</sup>).

3. 4. **Kriva apsorpcije.** Za identifikovanje beta-emitera može pomoći snimanje apsorpcione krive. Ali, sa npr. 0,5 i/m aktiviteta, uz osnovnu aktivnost od 0,2 i/m, apsorpcione karakteristike teško se mogu mjeriti. Zbog toga se obično pretpostavlja izvjesna apsorpciona kriva koja odgovara očekivanom nuklidu i mjerenjem se samo provjerava orijentaciono oblik krive i učinak poludebljine.

Apsorpcione krive za male aktivitete obično se snimaju sa plastičnim apsorberima, jer su oni najčešće nekontaminirani, za razliku od metala, pri čijoj primjeni treba vršiti dodatnu korekciju slijepa probe.<sup>14)15)</sup> Nepodesno je kod plastika što se oni lako elektrostatički

nabijaju, a ovaj naboj se postepeno prazni i to se očituje kao porast brojanja na beta-brojaču sa tankim prozorom. U takvim slučajevima praktikuje se da se apsorber postavi nad uzorak nekoliko sati prije mjerenja i da se ne dira prije nego što se mjerenje ne završi.

#### 4. Umjesto zaključka.

Zbog delikatnosti čitavog niza detalja pri određivanju aktiviteta niskog nivoa, kao pomoć pri razvijanju procedura mogu dobro doći sljedeće sugestije:

a) Pristupajući određivanju treba naći brz i efikasan polazni postupak za određivanje ispitivanog nuklida iz mase uzorka, koja je obično veoma obilna. Slaba dekontaminacija od drugih nuklida u ovom času je potpuno prihvatljiva. Pošto uzorci mogu biti stijene, meteoriti, morska voda, zemljište, ciklotronska meta i dr., poželjno je dati i specifične napomene za odgovarajuće uzorke.

b) Uočiti druge moguće aktivitete u uzorku, čija količina može uticati na rezultat, pa unijeti odgovarajući nosač i povlačivački agens, da se povede računa o svakom stranom aktivitetu. Toga ima više ili manje u svakom radiokemijskom postupku.

c) Naći postupak visoko specifičan za nuklid koji je u pitanju. Ovo je općenito uvijek moguće ako su prethodno na odgovarajući način uklonjene smetnje.

d) Izdvojiti uzorak u formi podesnoj za brojanje, vodeći računa da svaki reagens (uključujući vodu i druge rastvarače) upotrebljen u završnom dijelu postupka bude sa što manje aktiviteta. Može biti potrebno koristiti filtrirani zrak, a kontaminacija iz reagensa upotrebljenih ranije, dade se ukloniti visokospecifičnim postupkom. Izbor završne operacije treba da bude kompromis između niske slijepe probe i mogućeg maksimalnog prinosa. Za meki beta-emiter poželjno je naravno da uzorak bude što veće specifične aktivnosti.

e) Ako je kemijski prinos prihvatljiv, odrediti slijepu probu kako je opisano i paziti da mjerenje slijepe probe bude autentično. Ako ona nije zanemarljiva, uvesti dodatne stepene u postupak i ponavljati ih dok se ne dobije zadovoljavajuće mala slijepa proba.

f) Za izdvojeni ispitivani radionuklid, beta-emiter, snimiti apsorpcionu krivu (ako je dugoživeći) i uporediti je sa očekivanom. Ako je nuklid kraćeživeći, slijediti raspad, dok aktivitet ne padne ispod vrijednosti slijepe probe. Kriva gama-raspada može se pratiti na analogan način, a visoko stabilni gama-spektrometar, sa malom osnovnom aktivnosti, može se iskoristiti da se provjeri čistoća uzorka i njegova autentičnost.

g) Ako je uzorak dugoživeći, vratiti ga ponovo u rastvor i provesti ga kroz ponovljen ciklus završnog izdvajanja, koristeći u tački c) drugačiji postupak specifičan za mjereni nuklid. Ako nema promjene u specifičnom aktivitetu, izgledi su da je postupak adekvatan.

h) Slijepa proba mora biti ponovo određena kad god se upotrebi novo pakovanje kemikalija. Zbog toga, ako postupak treba da se primjeni za veliki broj uzoraka, poželjno je osigurati potrebnu količinu reagensa istog pakovanja. Određivanje slijepe probe izvodi se povremeno i onda kad je u upotrebi isti reagens.

i) Ako se postupak pokaže kao podesan i treba da se primjeni rutinski na velik broj proba, često je vrijedno ispitati mogućnosti eliminisanja nekih faza posla ili reducirati broj ponavljanja nekih operacija<sup>10)</sup>.

#### LITERATURA

1. W. F. Libby, Radiocarbon Dating, 2<sup>nd</sup> ed., University of Chicago Press, Chicago, 1955.
2. G. W. Reed, K. Kigoshi, and A. Turkevich, Activation Analysis for Heavy Elements in Stone Meteorites, Proceeding of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, UN, Geneva, 1958, vol. 28, pap. 953.
3. US Public Health Service, Radionuclide Analysis of Environmental Samples, A Laboratory Manual of Methodology, R. A. Taft SEC, Cincinnati, 1959.
4. U S AEC, NYO-4700, Health and Safety Laboratory, Manual of Standard Procedures, New York, 1963.
5. US Public Health Service, Radiological Health Handbook, Office of Technical Services, Washington, 1960.
6. SKNE, Radioaktivni izotopi i zračenja II, Naučna knjiga, Beograd, 1963.
7. E. C. Anderson and F. N. Hayes, Recent Advances in Low-Level Counting Techniques, Annual Review of Nuclear Sciences, Annual Reviews, Inc., Palo Alto, California, 1956, vol. 6, p. 303.
8. W. H. Johnston, Low-Level Counting Methods for Isotopic Tracers, Science, 124 (1956) 801.
9. G. D. O'Kelley, Detection and Measurement of Nuclear Radiation, NAS Nuclear Science Series, Office of Technical Services, Washington, 1962.
10. T. T. Sugihara, Low-Level Radiochemical Separations, NAS Nuclear Science Series, Office of Technical Services, Washington, 1961.
11. A. Z. Belousov, J. V. Novikov, V. F. Oreško and E. I. Polivoda, Radioactivity of Atmospheric Air Due to Aerosols, Nuclear Science Abstract, 23 (1959) 2693.
12. J. M. Matuszek, Jr. T. T. Sugihara, Low-Level Radiochemical Separation of Manganese, Anal. Chemistry, 33 (1961) 35.
13. C. E. Crouthamel, Applied Gamma-Ray Spectrometry, Pergamon Press, New York, 1960.
14. J. R. Merrill, M. Honda and J. R. Arnold, Methods for Separation and Determination of Beryllium in Sediments and Natural Waters, Anal. Chemistry, 32 (1960) 1420.
15. T. T. Sugihara, H. I. James, E. J. Troianello and V. T. Bowen, Radiochemical Separation of Fission Products from Large Volumes of Sea Water. Strontium, Cesium, Cerium, and Promethium, Anal. Chemistry, 31 (1959) 44.

## Upute saradnicima

U »GLASNIKU« HEMIČARA I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE mogu se publicirati originalni naučni i stručni radovi, prikazi iz naše industrije, privrede i školstva, dopisi i recenzije, kao i društvene vijesti.

**Rukopisi** namijenjeni za objavljivanje treba da budu na našem ili jednom svjetskom jeziku, prepisani mašinom, na jednoj strani papira normalnog formata (A—4, 21 × 29 cm), sa bjelinama od najmanje 3 cm na lijevoj strani i u proredu. Ispod naslova treba napisati ime i prezime autora, a ispod toga naziv ustanove ili laboratorije u kojoj je rad izrađen. Stranice i prilozi moraju biti označeni brojevima. Upotrebu skraćenica u tekstu treba izbjegavati.

**Literarne podatke** treba priložiti na kraju rada, na posebnoj stranici i numerisati ih onim redoslijedom kako se pojavljuju u tekstu. Citate iz časopisa treba pisati skraćeno: inicijal imena i prezime autora, naslov časopisa, volumen, godinu i stranicu. Prilikom citiranja knjiga treba navesti najprije autora, zatim naslov knjige, pa — gdje je izdana i stranicu sa koje se koristi tekst.

**Izvod** na jednom svjetskom jeziku (ili na našem jeziku, ako je tekst rada na stranom jeziku) treba da bude priložen uz svaki originalni rad. Ispod naslova rada u izvodu treba da stoji ime autora, a na kraju naziv ustanove na odgovarajućem jeziku.

**Crteži** treba da budu izrađeni tušem na pauspapiru ili bijelom papiru za crtanje. Slike i fotografije — na matpapiru, podesne za reprodukciju. Na svakom crtežu i slici treba olovkom napisati u gornjem desnom uglu (kod fotografija na poledini) ime autora i početak naslova rada, kao i broj slike. U tekstu treba naznačiti gdje je mjesto za crteže ili slike. Dimenzije treba u pravilu podesiti veličini stranice rukopisa, a popratne tekstove za crteže i slike treba priložiti na posebnom papiru. Prikazivanje istih rezultata na crtežima i u tabelama treba izbjegavati.

**Formule i simbole** treba u tekstu ispisati tintom. Strukturne formule, koje treba kliširati, neophodno je nacrtati tušem na posebnom papiru. Svaku formulu treba posebno označiti rimskim brojem i te brojeve unijeti u tekst na odgovarajuća mjesta.

Autori dobivaju 50 komada separata besplatno, a veći broj otisaka izrađuje se na trošak autora, ukoliko zahtijev podnese prije posljednje korekture.

Na svakom rukopisu mora biti označena adresa autora na koju treba da se šalju korekture i separadni otisci.

Rukopise treba slati na adresu administracije: Hemijski institut, Sarajevo, Maršala Tita 114. sa naznakom »za Glasnik hemičara«.

Redakcija može prije recenzije vratiti autoru rukopis koji nije sačinjen prema ovim uputama.



---

Redakcija završena 30. maja 1964.  
Izdaje: Savez hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine. — Glavni i odgovorni urednik: prof. dr Mladen Deželić. — Štampa: Novinsko preduzeće »Oslobođenje«, Sarajevo. — Za štampariju: Pero Grinfelder.