

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK
HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

13/14
SARAJEVO 1965.

**BULLETIN OF THE CHEMISTS AND TECHNOLOGISTS
SOCIETY OF BOSNIA AND HERZEGOVINA**

Sarajevo, Yugoslavia

Volume 13/14 (1964—65.)

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, Vladimir Milićević i Tibor Škerlak

Adresa redakcije — Editorial Office

REDAKCIJA GLASNIKA HEMIČARA I TEHNOLOGA SRBIH

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta

Sarajevo, Vojvode Putnika ul.

SADRŽAJ — CONTENTS

Radovi — Papers

| | Strana |
|--|--------|
| M. Milenković, V. Ukropina-Panić i E. Kučukalić: Odsoljavanje bioloških tečnosti na jonskim izmjenjivačima — Kvantitativnost postupka (Déminéralisation des solutions biologiques sur les échangeurs d'ions — Étude quantitative des procédés) | 5 |
| F. Krleža: Odvajanje aluminijuma, željeza i kroma od nikla, kobalta i mangana kao i aluminijska i željezna od cinka u prisutnosti fosfata i bez fosfata modificiranom amonijak metodom (Die Trennung des Aluminiums, Eisens und Chrom von Nickel, Kobalt und Mangan bzw. des Aluminiums und Eisens von Zink bei An- und Abwesenheit von Phosphat, mittels der modifizierten Ammoniakmethode) | 15 |
| B. Ribar: Dimenzije elementarne ćelije, prostorna grupa i korekcija formule »trihidrata« bakar (II)-nitrata (Die Gitterkonstanten, Raumgruppe und Korrektur der Formel des Kupfernitrats »Trihydrat«) | 23 |
| M. Deželić, B. Nikolin i R. Popović: Određivanje sastava i molekularskih težina nekih soli heterocikličnih baza na osnovu UV-spektara (Über die Bestimmung der Zusammensetzung und der Molekulargewichte einiger Salze von heterozyklischen Basen auf Grund ihrer UV-Spektren) | 27 |
| M. Deželić i K. Dursun-Grom: O azometinima pirolaldehida IV (Über Azomethine der Pyrrolaldehyde IV) | 37 |
| B. Bobarević, M. Deželić i V. Jovanović: Polarografsko određivanje hidrazida u obliku hidrazona (Über die polarographische Bestimmung der Hydrazide in Form von Hydrazonen) | 47 |
| S. Kapetanović: Eterično ulje iz cvijeta hercegovačkog duhana IV (The Essential Oils from Tobacco Flowers of Herzegovina IV) | 51 |
| S. Kapetanović: Eterično ulje iz cvijeta hercegovačkog duhana V (The Essential Oils from Tobacco Flowers of Herzegovina V) | 55 |
| Z. Pavlović, R. Popović i A. Šabotić: Termodinamika taloženja sulfida kationa druge analitičke grupe (Die Fällung der Metallsulfide der zweiten analytischen Gruppe vom thermodynamischen Standpunkt betrachtet) | 63 |
| P. Veronese i M. Deželić: Anorgansko-organski spojevi nikotina (Anorganic-organic Nicotine Compounds) | 77 |

| | |
|---|-----|
| M. Trkovnik, S. Ramić i J. Grujić—Vasić: Kromatografska ispitivanja nekih derivata kumarina (Chromatographische Untersuchung von einiger Cumarinderivate) | 85 |
| A. Repaš i M. Hadžimusić: Sinteze N-tetraacetilsalicinhidantoina i N-glukozid-hidantoina (Syntheses of N-Tetraacetylsalicycin-hydantoin and Glucosido-hydantoin) | 91 |
| D. Murko i S. Ramić: Identifikacija sastavnih komponenti u sredstvima za impregnaciju drveta pomoću kromatografije na papiru (Identifikationsmöglichkeit der Bestandkomponenten in den Holzschutzmitteln mittels der Papierchromatographie) | 95 |
| B. Bobarević i M. Dinić: Prilog određivanju nekih sulfonamida sa vanilinom i mineralnim kiselinama (Die photokolorimetrische Bestimmung der Sulfonamide als Azomethinsalze) | 99 |
| J. Grujić—Vasić, S. Ramić i M. Trkovnik: Prilog kromatografskom određivanju kumarinskih glukozida (Ein Beitrag zur chromatographischen Bestimmung der Cumaringlukoside) | 105 |
| J. Grujić—Vasić i R. Popović: Prilog rješavanju problema stabilizacije vitamina C — Utjecaj temperature na njegovu autooksidaciju (Ein Beitrag zur Lösung der Stabilisierung des Vitamins C) | 113 |
| Z. Knežević: External Environmental Radiation in the Larger Towns of Bosnia and Herzegovina (Spoljašnje pozadinsko zračenje u većim naseljima Bosne i Hercegovine) | 123 |

Dodatak — Appendix

| | |
|--|-----|
| Z. Knežević: Pozadinsko zračenje — njegovo porijeklo, mjerenje i odgovarajuće doze | 127 |
|--|-----|

Društvene vijesti

| | |
|--|-----|
| Plenum i Skupština Saveza hemičara i tehnologa Jugoslavije | 143 |
|--|-----|

ODSOLJAVANJE BIOLOŠKIH TEČNOSTI NA JONSKIM IZMJENJIVAČIMA

Kvantitativnost postupka

M. Milenković, V. Ukropina—Panić i E. Kučukalić

Institut za fiziologiju, patofiziologiju i biohemiju, Veterinarski fakultet,
Sarajevo

Proučavana je kvantitativnost postupka demineralizacije ekstrakata slobodnih aminokiselina i bjelančevinastog hidrolizata raznih bioloških tečnosti na nekim katijonitima. Ciljevi rada: dobijanje jasnih i reproduktivnih hromatograma na papiru, uz najmanje moguće gubitke α -amino azota tokom demineralizacije, kao i pojednostavljenje postupka za serijski rad, u potpunosti su postignuti na jako kiselim katijonskim izmjenjivačima: Dowex 50 i Merck-ov izmjenjivač NoI, dok je na Amberlitu IR 100 (Fluka AG) postupak nešto duži, a gubici i kvalitet efluenta pokazuju izvjesne razlike u odnosu na druge ispitivane katijonite.

Demineralizacija na jonskim izmjenjivačima ima neosporne prednosti (naročito u kvalitetu hromatograma) nad često primjenjivanim postupcima elektrodijalize i ekstrakcija organskim rastvaračima uz dodavanje sone kiseline.

Poznato je da papirna hromatografija aminokiselina, kako slobodnih tako i onih iz hidrolizata bioloških materijala, zahtijeva prethodni postupak odsoljavanja. Odsoljavanje bioloških tečnosti, s ciljem njihovog prečišćavanja za određene analitičke postupke, vrši se na više načina, uključujući različite metode ekstrakcije slobodnih aminokiselina, elektrodijalizu i jonske izmjenjivače¹⁻⁴. Neravnomjerni gubici aminokiselina, do kojih dolazi primjenom različitih postupaka odsoljavanja ekstrakata ili hidrolizata aminokiselina iz bioloških materijala, rezultiraju vrlo često u neujednačenim hromatogramima, dok oblici mrlja ukazuju na ostatke neuklonjenih soli. Prednost primjene jonskih izmjenjivača u procesu odsoljavanja nad primjenom drugih navedenih postupaka je u relativnoj jednostav-

nosti samog postupka i u uspješnom otklanjanju jedinjenja koja ometaju pravilan tok hromatografisanja na papiru.

Poznato je da odsoljavanje na raznim jonoizmjenjivačima ne daje ujednačene rezultate i da kvantitativnost postupka, a samim tim i zastupljenost pojedinih aminokiselina u efluentu, često zavisi od primjenjenog jonoizmjenjivača i načina eluiranja. Kako je naša industrija najavila proizvodnju domaćih jonoizmjenjivača, bilo je od interesa proučiti preciznost i kvantitativnost postupaka odsoljavanja na nekim inostranim jonoizmjenjivačima, dalje pojednostaviti i poboljšati postupak, radeći komparativno sa raznim vrstama smola, i najzad primijeniti ovako dobijene tehnike na domaćim jonoizmjenjivačima, ispitujući na taj način mogućnost i način njihove upotrebe u ovom pogledu.

Cilj je našeg rada u prvoj fazi bio, da u okviru nekoliko nama raspoloživih katijonita, izvršimo odsoljavanje deproteiniziranog krvnog seruma, urina, seminalne plazme, zatim hidrolizata seminalne plazme odnosno spermatozoida, te da se pronađu optimalni uslovi koji daju reproduktivne hromatograme uz najmanje moguće gubitke aminokiselina. Poznato je da mnogi autori primjenjuju na istim jonskim izmjenjivačima dva postupka ukoliko vrše hromatografiju aminokiselina i određivanje α -amino azota^{5,6}. Zadatak našeg rada je pored ostalog uključivao i razradu jednoobrazne tehnike za oba navedena postupka.

EKSPERIMENTALNI DIO

Najširu primjenu u odsoljavanju rastvora aminokiselina ima Dowex 50, pa smo zasad najveći dio naših ispitivanja izvršili na ovom katijonitu.

Primjenjivani su: Dowex 50 x4 100/200 mesh; Dowex 50 x4 200/400 mesh; Dowex 50 x8 100/200 mesh i Dowex 50 x8 200/400 mesh.

Dowex 50 je izrazito kiseli katijonski izmjenjivač. Spada u grupu sintetičkih smola-kopolimera stiren-divinilbenzola, čija je aktivna grupa $C_6H_4SO_3H$. Procenat divinilbenzola izražen je brojem nakon oznake x u signaturi smole. Približan totalni kapacitet razmjene je $5,2 \pm 0,3$ m. ekv. po gramu suhe materije.

Postupak je ispitivan i na Amberlitu IR-100 i katijonitu N^oI jako kiselom, proizvodnje Merck. Amberlit IR-100 spada u grupu izrazito kiselih katijonskih izmjenjivača, a kao aktivnu grupu sadrži $C_6H_3(OH)SO_3H$. Približan totalni kapacitet razmjene je 1,8 m. ekv. po gramu suhe smole. Merck-ov jako kiseli katijonit ima kapacitet izmjene oko 4,5 m. ekv./g, a veličinu zrna 0,4—0,6.

U uzorku α -amino azot je komparativno određivan prije nanošenja na jonoizmjenjivač i u uparenom efluentu. Određivanje α -amino azota je vršeno prema metodi Sobel-a⁹ koja je prihvaćena nakon detaljnog proučavanja primjene i nekih drugih metoda⁷.

Naša dugotrajna ispitivanja različitih tehnika pranja i pripremanja katijonita⁵⁻¹⁵ pokazala su da postupak prečišćavanja i rege-

neracije razrađen na bazi radova Opienske i saradnika^{16,17} ima znatne prednosti. Prednost ovog postupka sastoji se u relativno jednostavnoj regeneraciji, koja ne zahtjeva prebacivanje smola iz kolona i samim tim sa stanovišta ekonomičnosti kako materijala, tako i vremena postupak se preporuča.

Uzorak smole Dowex 50 (firme FLUKA AG) težine 50 g stavljen je na guč G2 i ispiran sa 500 ml 2N HCl. Slijedeća faza je ispiranje vodom do neutralnosti, zatim sa 500 ml 2N NaOH i najzad do neutralnosti. Ispiranje se vrši uz spontano isticanje tečnosti, bez vakuuma. Ovako isprana smola suši se na vazduhu najmanje 24 sata.

Nakon sušenja, u staklene cijevi Ø 10 mm visine 200 mm, koje na dnu imaju sinterovano staklo ili staklenu vunu i završavaju se šlifovanom slavinom, stavlja se odvagana količina smole (cca 5 g) tako da visina nenabubrenih stubaca iznosi 7 cm. Kroz kolone, napunjene jonoizmjenjivačem propušta se 100 ml 2N HCl (bez vakuuma) uz ravnomjerno održavanje nivoa tečnosti iznad smole. Na kraju se vrši ispiranje vodom do neutralnosti. Ovako pripremljen katjonit (neposredno pred nanošenje uzorka) služi za odsoljavanje aminokiselina iz različitog biološkog materijala. Na kolonu se stavlja zakiseljen uzorak, pri čemu se ujednačavanje uzoraka vrši podešavanjem rastvora na pH-vrijednost = 2.

Regeneracija i pripremanje Amberlita IR-100 je znatno duže, jer se dosta teško otklanjaju jake alkalije (2N NaOH) kojima se ispira smola nakon elucije uzorka. Visina stubca odnosno težina smole je veća u zavisnosti od kapaciteta razmjene ovog katjonita.

Uzorci, koji se odsoljavaju, nanose se pažljivo na pripremljeni stubac i ispiraju sa 100 ml redestilovane vode. Već nakon 50 ml reakcija je neutralna, ali je utvrđeno da efluenti još uvijek sadrže neke balastne materije koje se mogu ukloniti propuštanjem veće količine vode. Nakon provedenog ispiranja, kojim se otklanja čitav niz nepotrebnih jedinjenja, ali i aminokiselina taurin, vrši se elucija fiksiranih aminokiselina. Najpodesniji eluens je amonijak, radi svog lakog uklanjanja iz efluenta. Proučena je kvantitativnost eluiranih količina aminokiselina u odnosu na neodsoljen uzorak primjenom različitih koncentracija amonijaka i utvrđena je neosporna prednost 2N NH₄OH, što se vidi iz datog prosjeka eluiranog α-amino azota.

| koncentracija NH ₄ OH | prosjeak eluiranog N _{NH₂} u % |
|----------------------------------|--|
| 4N | 76 |
| 0,4N | 79 |
| 0,2N | 80 |
| 2N | 92 |

Elucija sa Amberlita IR-100 vršena je amonijakom kome je dodavan dietilamin u omjeru 95:5 ml.

Amonijačni eluat je otparavan do suha, rastvaran u redestilovanoj vodi i iz istog uzorka je vršeno određivanje α-amino azota i nanošenje na papir za hromatografiju. Količina hromatografisanih

uzoraka je kontrolisana na bazi sadržanih aminokiselina, tako da je na papir kapano 25 γ α -amino azota. U cilju rekuperacije svih aminokiselina iz uzorka podesno je propuštanje vode od ispiranja kationita kroz anijonit, pri čemu se fiksira taurin, koji se može posebno eluirati.

Nakon elucije aminokiselina katijonit je ispiran redestilisanom vodom, a regeneracija sa 2N HCl je vršena neposredno pred nanošenje novih rastvora za odsoljavanje. Kompletna regeneracija jonomjenjivača vršena je u intervalu od cca 2 mjeseca rada, ispiranjima na guču i sušenjem kao što je to vršeno i kod prvobitnog prečišćavanja smola.

a) Odsoljavanje deproteiniziranog krvnog seruma

Dobijanje ekstrakta slobodnih aminokiselina iz krvnog seruma ili plazme zahtjeva postupak deproteinizacije. Radeći na postupku deproteinizacije, a zatim demineralizacije, naišli smo na čitav niz poteškoća, jer su količine α -amino azota u ekstraktima bile neujednačene. Radi neujednačenog sadržaja amino azota u filtratu morao je i postupak deproteinizacije biti ispitan.

Deproteinizacija apsolutnim etanolom u odnosu 1:3, 1:5 i 1:10 sa i bez dodavanja HCl davala je dosta visoke vrijednosti α -amino azota (8—20 mg%), znatno iznad realne vrijednosti sadržanih slobodnih aminokiselina. Čak i taloženje na hladno (-1° C) apsolutnim etanolom daje u filtratu povećane količine amino azota koje u cjelini ne potiču iz slobodnih aminokiselina. S obzirom da nanošenje nativnog alkoholnog filtrata na Dowex 50 nije moguće (radi određenih promjena na smoli), a uparavanje filtrata uvodi još jednu dodatnu manipulaciju, to i deproteinizacija etanolom nije podesna pri ovom postupku. Dodavanje HCl alkoholu imalo je za cilj, naročito pri deproteinizaciji na hladno, parcijalnu demineralizaciju.

Uklanjanje bjelančevina acetonom daje u filtratu realne vrijednosti slobodnih aminokiselina, koje su u skladu sa vrijednostima dobijenim nakon deproteinizacije trihlorsirćetnom kiselinom. Međutim, odsoljavanje acetonskog ekstrakta zahtjeva takođe prethodno uparavanje, što utiče u manjoj mjeri i na rezultate postupka i uvodi jednu dodatnu radnju.

Deproteinizacija 20%-nom trihlorsirćetnom kiselinom daje realne vrijednosti aminokiselina u filtratu i u skladu je sa vrijednostima dobijenim kod acetonskog taloženja. Prednost ove tehnike je u činjenici da se kiseli filtrat može direktno stavljati na kolone katijonita.

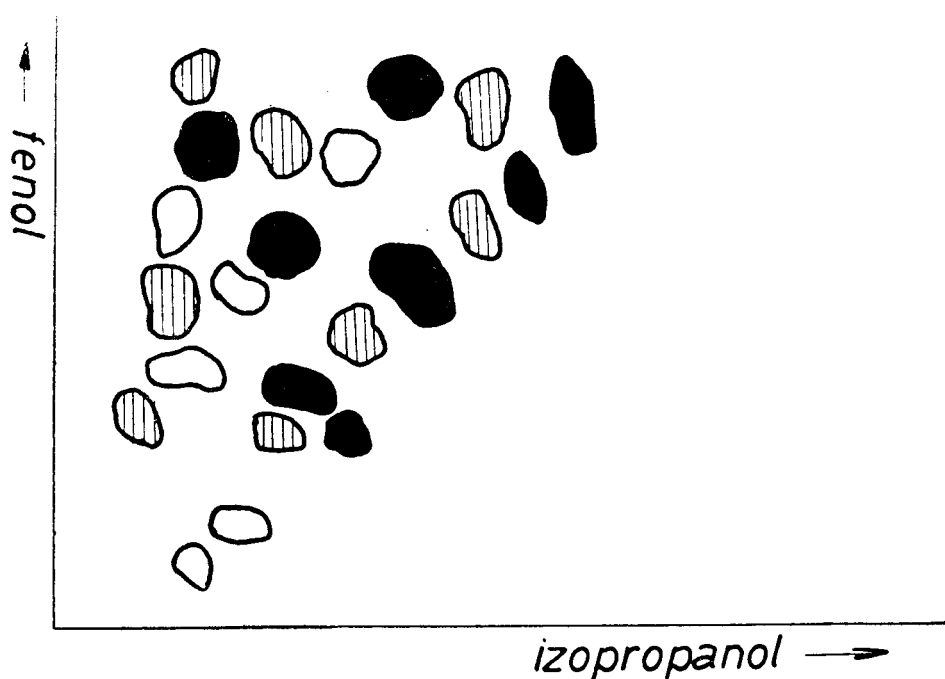
Visina stupca Dowexa 50 od 7 cm, \emptyset 1 cm, odsoljava uz maksimalnu kvantitativnost 4 ml seruma ili plazme (cca 250 γ α -amino azota). Gubici na sitnije i krupnije zrnastom Dowexu 50 (200/400 i 100/200 mesh) nisu pokazali nikakvih bitnih razlika pri navedenom postupku. Isto se odnosi i na različiti stepen dodatnog divinilbenzola. Prosjek gubitaka amino azota kreće se u granicama od 2,5—11% ukupnog amino azota sadržanog u nativnom filtratu, prije de-

GUBICI α N_{NH}, BIOLOŠKIH TEČNOSTI PRILIKOM
ODSOLJAVANJA NA DOWEX-U 50

| Biološka tečnost | Prosjeak gubitaka u % |
|---|-----------------------|
| 1. Krvni serum (Slobodne amino kiseline) | 2,5—11 |
| 2. Urin (Slobodne amino kiseline) | 8—15 |
| 3. Seminalna plazma (Hidrolizat) | 8—14 |
| 4. Spermatozoidi (Hidrolizat) | 0—6 |

mineralizacije. Gubici obračunati na bazi ispitanih 100 krvnih seruma su znatno manji od dosadašnjih prosjeka gubitaka u nama dostupnoj literaturi.¹⁶

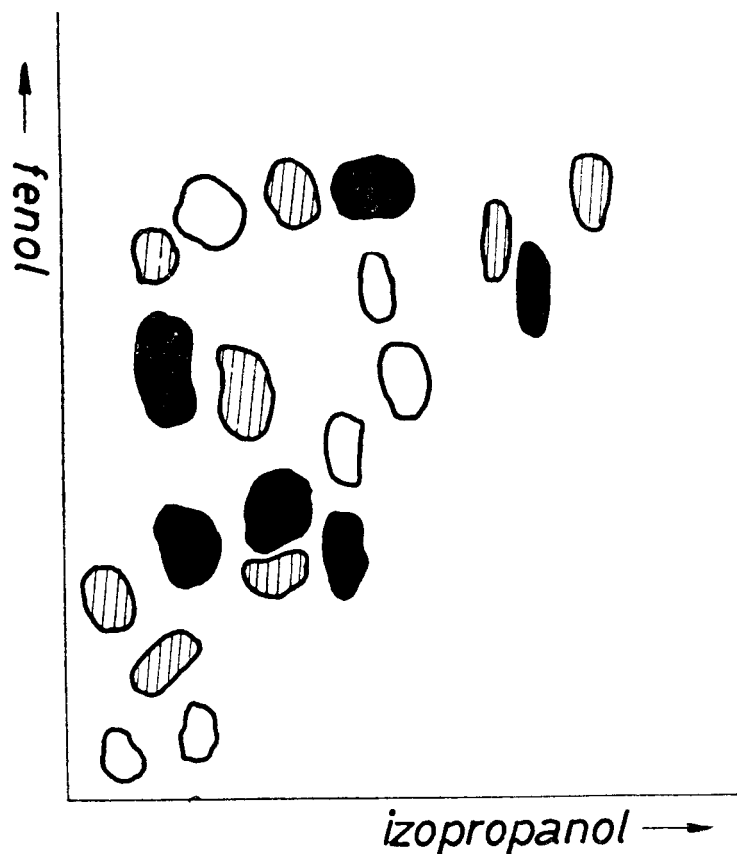
Hromatogrami ovako odsoljenih seruma u dvodimenzionalnoj uzlaznoj tehnici su jasni i reproduktivni (Sl. 1. — hromatogram 1). Mobilne faze su: prva faza — fenol zasićen vodom; druga faza — izopropanol : sirćetna kiselina : voda (70:20:10).



Sl. 1. Hromatogram 1 prikazuje jedan od ovčijih seruma odsoljavanih na Dowexu 50x4 200/400 mesha, nakon deproteinizacije trihlorsirćetnom kiselinom.

b) Odsoljavanje urina

Urin je zakiseljen na pH 2 pomoću 6N HCl, a na kolone je stavljeno 2—3 ml urina (250—300 γ α -NH₂ azota). Praćenje kvantitativnosti postupka eluiranjem sa 2 N NH₄OH pokazalo je ujednačenost gubitaka čija je gornja granica 15%. Naši podaci aminokiselinskog

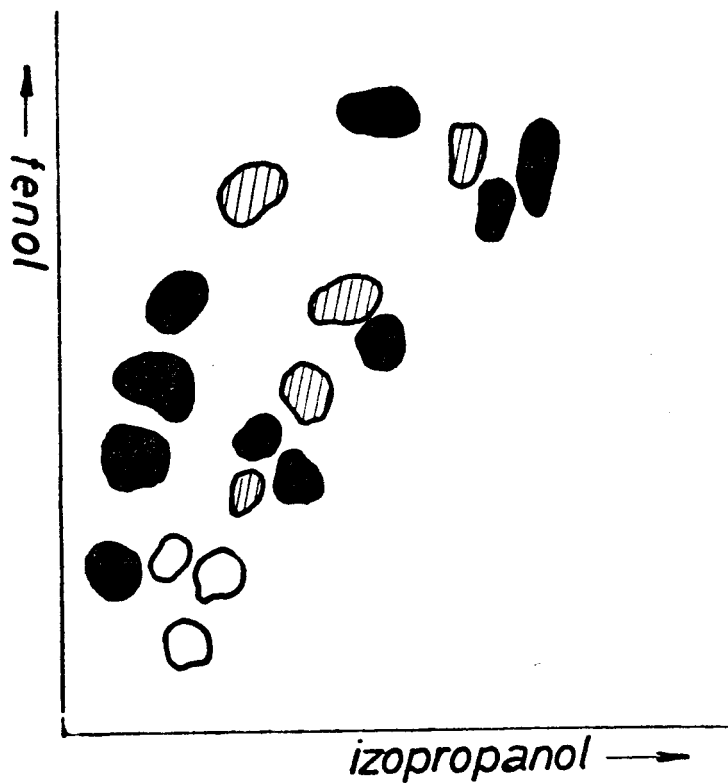


Sl. 2. Hromatogram 2 daje raspored aminokiselina jednog od odsoljivanih urina (humani) nakon provedenog postupka na Dowexu 50.

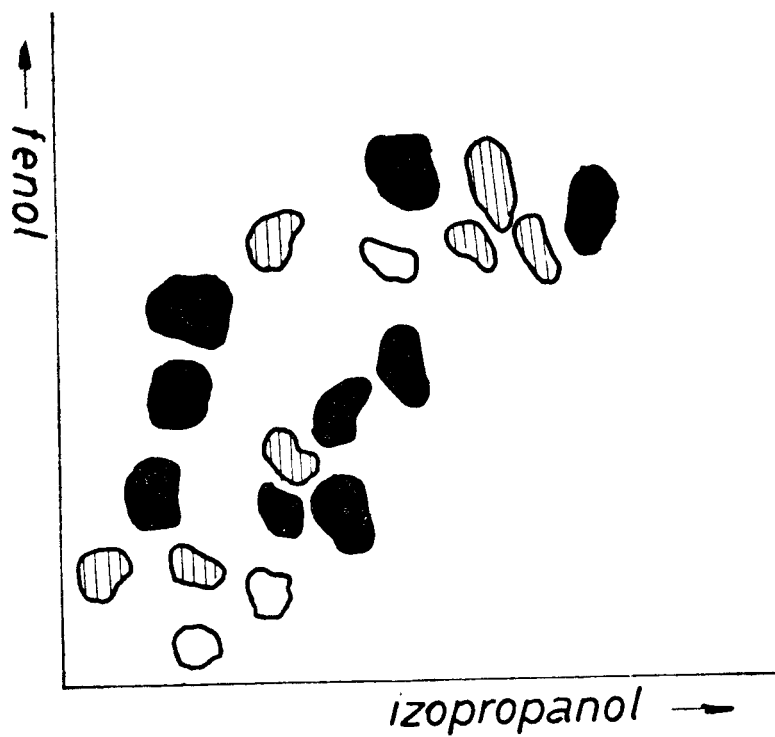
sastava urina ne uključuju taurin ni u nativnom ni u odsoljenom urinu, jer se primjenjenom metodom ne određuje, a kolona Dowexa 50 ga ne zadržava tokom ispiranja vodom. Hromatogrami su reproduktivni i jasni.

c) S p e r m a (ovnujska)

1) **Seminalna plazma** — dobijena nakon izdvajanja spermatozoida ultracentrifugiranjem, hidrolizovana je sa 6N HCl tokom 22 sata na 120—140° C. Istovremeno je određivan azot slobodnih aminokiselina i bjelančevina radi utvrđivanja kvantitativnosti hidrolitičkog postupka. Hidrolizati su nakon otparavanja HCl demineralizirani na Dowexu 50 ili pomenutim drugim katijonitima. Na kolone je nanošeno 0,1 ml hidrolizata plazme, čija je koncentracija aminoazota varirala od 25—350 mg%, odnosno na stupce katijona stavljano je 250—300 γ amino azota. Gubici efluenta u odnosu na amino



Sl. 3 Hromatogram 3 prikazuje aminokiselinski sastav hidrolizata seminalne plazme ovna nakon demineralizacije na Dowexu 50.



Sl. 4 Hromatogram 4 prikazuje aminokiselinski sastav hidrolizata spermatozoida.

azot nativnog hidrolizata iznosili su u prosjeku 10%. Hromatogrami dobijeni postupkom nakon demineralizacije pokazivali su izvanrednu ujednačenost, čak i kada smo provodili dva različita postupka hidrolize (na pješčanom kupatilu sa povratnim hladilom i u zataljenoj ampuli u termostatu na 110° C).

2) **Spermatozoidi** — hidrolizovani su sa 6 N HCl i nakon provedene hidrolize određivan je α -amino azot u hidrolizatu i u efluentima sa kolona. Na katijonite, u cilju odsoljavanja, stavljano je 2—4 mg hidrolizovanih spermatozoida (suha odvaga), odnosno između 250 — 300 γ α -amino azota. Određivan je takođe i sadržaj bjelančevina, kao i totalni azot, radi kontrolisanja postupka hidrolize. Hromatogrami odsoljenih hidrolizata su bili reproduktivni i jasni, a aminokiseline dobro razdvojene. Gubici amino azota efluenta u odnosu na neodsoljeni hidrolizat u prosjeku iznose 4,5%.

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Razmatranjem dobijenih rezultata zapaža se da su gubici amino azota, do kojih dolazi tokom prolaska uzoraka kroz stubac jonoizmjenjivača, interesantni za proučavanje. Postavljeni je cilj bio da se dobiju jasni i reproduktivni hromatogrami, uz mogućnost da se izradi jednoobrazna tehnika za određivanje amino azota i nanošenje na hromatogram, uz najmanje moguće gubitke α -amino azota. To je zahtjevalo razradu čitavog niza tehnika rada.

Pripremanje smola — katijonita — i postupak njihove regeneracije mogu se provesti na relativno jednostavan način, koji omogućava serijski rad sa većim brojem kolona. Elucija jakim alkalijama je podesna za određivanje amino azota, kako je to već isprobao i Jagenburg⁵, ali iz ovakvog efluenta nije podesno raditi hromatografiju na papiru, radi teškoća otklanjanja alkalija. Međutim, primjena dvostrukog postupka na svakom uzorku nije dovoljna kontrola direktnog sadržaja amino azota u efluentu za hromatografisanje.

Interesantan problem je utvrđivanje prirode jedinjenja koja tokom ispiranja katijonita, nakon nanošenja rastvora za demineralizaciju, nisu zadržana. U tom cilju je i proučavan sadržaj ispirača, uz njegovo istovremeno nanošenje na anijonit. Od azotnih materija u ispiraču su nađena uglavnom jedinjenja koja nisu mijenjala rezultat ni u nativnom uzorku prilikom određivanja amino azota Sobel-ovom metodom. Taurin je dokazan u efluentu sa anijonita.

Elucija sa 60 ml 2N NH₄OH je bila kompletna, što je provjerenom daljom elucijom i određivanjem amino azota u dodatnom efluentu, čiji je rezultat uvijek bio negativan. Prema tome, postupak ispiranja kako je proveden, omogućavao je zadržavanje maksimalnih količina amino kiselina na Dowexu 50, Amberlitu IR-100, i katijonitu N° I (Merck), odnosno maksimalnu eluciju. Vode od ispiranja i dodatna elucija sadržavali su tragove amino kiselina, te je u tom pogledu bila osigurana kvantitativnost postupka pri obradi uzoraka za hromatografiju. Provjera ovih analitičkih podataka je izvršena i dodatnom hromatografijom jedne i druge tečnosti (ispirača i viška dodatnog eluensa). Ispirač (vodeni) bio je bogatiji ninhidrin — pozitivnim jedinjenjima.

Paralelni rad sa Amberlitom IR-100 ukazao je na izvjesne razlike i u kvalitetu efluenta, djelimično odraženo i u nešto većim gubicima aminokiselina. Amberlit zahtjeva znatno duži postupak, kako prilikom regeneracije kolona nakon elucije, tako i prilikom pripremanja kolona. Eluens NH_4OH kompletno eluira aminokiseline tek dodatkom alifatičnih amina, što otežava pranje jonoizmjenjivača, koje se mora vršiti jakim alkalijama. Radi toga je i rad sa Dowexom 50 znatno jednostavniji.

Jako kiseli katijonski jonoizmjenjivač N°I (Merck) ponaša se skoro istovjetno sa Dowexom 50, kako u pogledu kvantitativnosti postupka, tako i u pogledu kvaliteta efluenta provjerenog paralelnim hromatografisanjem na papiru.

Serijski rad sa jako kiselim katijonitima, u cilju demineralizacije bioloških tečnosti, kako njihovih hidrolizata tako i ekstrakta slobodnih aminokiselina, moguće je provesti, uz maksimalnu kvantitativnost, relativno pojednostavljenim postupkom, u prvom redu na Dowexu 50 i katijonitu N°I proizvodnje Merck.

Napomena: Ovaj je rad izrađen uz materijalnu pomoć Fonda za naučni rad SRBiH u Sarajevu. Prethodno saopštenje je dato na III. Kongresu fiziologa i naučnih radnika srodnih naučnih grana u Zagrebu 1963. godine.

LITERATURA

- 1) Jirgl V., Clin. Chem. 3, (1957) 154.
- 2) Filteau G. Martel F., Rev. Canad. Biol., Vol. 15, No 3, (1956) 212.
- 3) Conden R., Gordon A. H., Martina A. J., Biochem. J., 41, (1947) 590.
- 4) Tinavská Z., Bratisl. lékař listy 1, No 9, (1960), 569.
- 5) Jagenburg R., Scand. Jour. of Clin. Labor. Invest. Vol. 11, Suppl. 43 (1959).
- 6) Mueller G. C., Bowman G., Herranen A., Analytical Chem., Vol. 27, No 8, (1955), 1357.
- 7) Panić—Ukropina V., Milenković M., Saopštenje na III. Kongresu fiziologa, Zagreb 1963, Zbornik referata No 85.
- 8) Boulanger P., Biserte G., Courtot F., Bull. Soc. Chim. Biol. 34, (1952), 366.
- 9) Sobel Ch., Henry R., Chiamori N., Segalove M., Proc. Soc. Exp. Med. Biol., 95, (1957), 808.
- 10) Boulanger P., Biserte G., Bull. Soc. Chim. Biol. 33, (1951), 1930.
- 11) Stein W., Moore S., Jour. Biol. Chem., 212, No 2, (1954), 915.
- 12) Noworytko J., Sarnecka-Keller M., Acta Biochim. Polon., 3, (1956), 309.
- 13) Cleaver C. S., Hardy R. A. Jr., Cassidy H. G., J. Amer. Chem. Soc., 67, (1945), 1343.
- 14) Cleaver C. S., Cassidy H. G., J. Amer. Chem. Soc., 72, (1950), 1147.
- 15) Caroten M. E., Cannan R. K., J. Amer. Chem. Soc., 74, (1952), 5956.
- 16) Opienska J., Kowalska H., Pietrusiewicz M., Acta Biochim. Polon., 3, (1956), 557.
- 17) Gasiór E., Pietrusiewicz M., Kowalska H., Opienska J., Acta Biochim. Polon. Vol. V., No 4, (1958), 333.

RÉSUMÉ

Déminéralisation des solutions biologiques sur les échangeurs d'ions

Étude quantitative des procédés

M. Milenković, V. Ukropina-Panić, E. Kučukalić

On a étudié les différents procédés de préparation des colonnes remplies d'échangeurs forts de cation (Dowex 50, Amberlite IR-100, Cationite No I-Merck), en vue de déminéralisation des acides aminés libres de sérum sanguin, de l'urine, — et des acides aminés contenus dans les hydrolisats du plasma séminal et des spermatozoïdes. Les dosages de l' N_{NH_2} dans les solutions mères et dans les éluats des colonnes ont servi de contrôle des pertes de ces constituants (surtout des acides aminés) au cours du procédé de déminéralisation et de préparation à la chromatographie sur papier.

La technique acceptée a permis l'obtention des chromatogrammes d'acides aminés très bien séparés, bien reproductifs, et les pertes ont été limitées au minimum possible.

Primijeno 11. jula 1964.

INSTITUT DE PHYSIOLOGIE, DE PATHOPHYSIOLOGIE ET DE BIOCHIMIE
FACULTE DE MÉDECINE VÉTÉRINAIRE — SARAJEVO

**ODVAJANJE ALUMINIJUMA, ŽELJEZA I KROMA OD NIKLA,
KOBALTA I MANGANA KAO I ALUMINIJA I ŽELJEZA OD
CINKA U PRISUTNOSTI FOSFATA I BEZ FOSFATA
MODIFICIRANOM AMONIJAK METODOM*)**

F. Krleža

Laboratorij za analitičku kemiju, Kemijski institut, Univerzitet u Sarajevu

Izvršeno je odvajanje trovalentnih kationa treće grupe od dvovalentnih kationa četvrte grupe modificiranom amonijak metodom u prisutnosti fosfata i bez fosfata. Ustanovljene su gornje granice za fosfate do kojih su odvajanja moguća. One su u vezi sa produktima topivosti fosfata ispitivanih kationa. Odvajanja bez fosfata izvršena su u nekoliko odnosa dvovalentnog prema trovalentnom kationu. Povoljne pH-vrijednosti za odvajanja nalaze se u slabo kiselim području. Rađeno je s takovim koncentracijama, koje omogućuju taloge povoljnih struktura, što također doprinosi mogućnosti uspješnog odvajanja.

UVOD

Odvajanje aluminijskih, željeznih i kromskih od nikla, kobaltnih, manganskih i cinkovih direktnim taloženjem amonijakom ne daje zadovoljavajuće rezultate. Naime, ako je reakcija otopine nakon taloženja trovalentnih kationa alkalijska, dobivaju se za dvovalentne katione preniski rezultati, a ako je reakcija prekisela neće se potpuno istaložiti trovalentni kationi. Gubici na dvovalentnim kationima mogu nastati uslijed taloženja istih u formi hidroksida, odnosno hidroksida i fosfata, ili uslijed adsorpcije na talozima trovalentnih kationa. Da bismo ipak mogli ova odvajanja izvesti kvantitativno, moramo uspostaviti potrebne uslove, koji će ukloniti navedene poteškoće.

*) Referirano na XXXIV Internacionalnom kongresu industrijske kemije u Beogradu, septembar 1963.

Eksperimentalno treba utvrditi prikladan način taloženja i povoljne pH-vrijednosti, uz koje će se uslove istaložiti samo fosfati i hidroksidi trovalentnih kationa, a dvovalentni kationi ostati neistaloženi. To je moguće provesti u slabo kiselom području.

U slučaju direktnog taloženja amonijakom dolazi do lokalnog prezasićenja amonijakom, a uslijed toga i do taloženja dvovalentnih kationa. To se može izbjeći ako taložimo u homogenoj sredini, s obzirom na pH-vrijednost, kakav je slučaj i kod modificirane amonijak metode.¹ Kako se pak potrebne pH-vrijednosti uspostavljaju primjenom pufera, mora se odabrati pufer sa prikladnim pufer-nivoom, u ovom slučaju otopina amonijeva nitrata i amonijaka u pogodnom odnosu. Kod modificirane amonijak metode, u otopinu koja sadrži amonijev nitrat i amonijak, dodajemo sistem za odvajanje pa se istalože samo fosfati i hidroksidi trovalentnih kationa, pH-vrijednost nakon taloženja leži u slabo kiselom području, a velike količine amonijevog nitrata sprečavaju adsorpciju dvovalentnog kationa. Odnos količine trovalentnog kationa prema količini fosfata — kod odvajanja uz fosfate — mora u principu biti toliki, da se sav fosfat veže na trovalentni kation, a višak trovalentnog kationa taloži se kao hidroksid, osim u slučaju odvajanja kroma od nikla i kobalta.

EKSPERIMENTALNI DIO

Odvajanje željeza, aluminijsa i kroma od nikla, kobalta i mangana, te odvajanje aluminijsa i željeza od cinka u prisutnosti fos-

Tablica 1.

Tabelle 1.

Odvajanje Al, Fe i Cr od Ni, Co i Mn te Al i Fe od Zn u prisutnosti fosfata. Trennung des Al, Fe und Cr von Ni, Co und Mn sowie Al und Fe von Zn in Anwesenheit der Phosphate.

| Kation | | Uzeto milimol u 150 ml Genommen mmol in 150 ml P ₂ O ₅ — količina predstavlja gornju granicu fosfata. P ₂ O ₅ — Menge darstellt die obere Phosphatgrenze. | | | Odnos molarnih kon- centracija Verhältniss der Molkonzentra- tionen | pH | Razlika u Differenz in ‰ Milimol XO |
|-----------------|-----------------|--|-------------------------------|-------------------------------|--|------|---|
| Y ³⁺ | X ²⁺ | XO | Y ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | XO:Y ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ | | |
| Al | Ni | 0,975 | 0,690 | 0,375 | 1,41 : 1 : 0,55 | 6,23 | —0,62 |
| | Co | 1,500 | 1,095 | 0,540 | 1,37 : 1 : 0,49 | 6,0 | +3,80 |
| | Mn | 1,575 | 1,155 | 0,405 | 1,37 : 1 : 0,35 | 6,0 | +0,10 |
| | Zn | 1,230 | 0,990 | 0,270 | 1,24 : 1 : 0,27 | 5,7 | +0,45 |
| Fe | Ni | 1,245 | 0,585 | 0,375 | 2,12 : 1 : 0,64 | 5,9 | —1,80 |
| | Co | 1,500 | 0,655 | 0,420 | 2,13 : 1 : 0,59 | 6,1 | —0,75 |
| | Mn | 1,485 | 0,660 | 0,180 | 2,25 : 1 : 0,27 | 6,1 | +0,90 |
| | Zn | 1,230 | 0,630 | 0,090 | 1,95 : 1 : 0,14 | 5,5 | +0,10 |
| Cr | Ni | 1,009 | 0,063 | 0,063 | 16,00 : 1 : 1 | 4,8 | —18,80 |
| | Co | 1,245 | 0,152 | 0,152 | 8,20 : 1 : 1 | 5,2 | —0,33 |
| | Mn | 1,485 | 0,651 | 0,018 | 2,28 : 1 : 0,03 | 6,1 | —2,36 |

fata i iz sistema bez fosfata izvršeno je po slijedećem postupku:
 U čašu od 600 ml odvagne se po 10 g amonijeva nitrata, odnosno
 kod odvajanja uz fosfate po 20 g amonijeva nitrata, i otopi u 80 ml

Tablica 2.

Tabelle 2.

Odvajanje Al, Fe i Cr od Ni, Co i Mn te Al i Fe od Zn iz sistema bez fosfata.
 Trennung des Al, Fe und Cr von Ni, Co und Mn sowie Al und Fe von Zn in
 Systemen ohne Phosphat.

| Kation | | Uzeto milimolova Genommen Mmol u in 150 ml | | Odnos molarnih koncentracija Verhältnis der Molkonzentrationen | pH | Razlika u Differenz in ‰ Milimol | |
|-----------------|-----------------|--|-------------------------------|---|---------|---|-------------------------------|
| X ²⁺ | Y ³⁺ | XO | Y ₂ O ₃ | XO : Y ₂ O ₃ | | XO | Y ₂ O ₃ |
| Ni | Al | 1,335 | 0,975 | 1,4 : 1 | 5,3 | -12,0 | +3,3 |
| | | 1,335 | 0,483 | 1,4 : 0,5 | 5,15 | -7,0 | +3,3 |
| | | 0,668 | 0,975 | 0,7 : 1 | 5,3 | -8,0 | +0,7 |
| | Fe | 1,355 | 0,616 | 2,2 : 1 | 5,6 | -8,3 | +10,6 |
| | | 1,335 | 0,308 | 2,2 : 1 | 5,7 | -2,6 | +4,0 |
| | | 0,668 | 0,616 | 1,1 : 1 | 5,8 | -4,7 | -1,0 |
| | Cr | 1,335 | 0,660 | 2,0 : 1 | 4,9 | -11,3 | +2,3 |
| | | 1,335 | 0,330 | 2,0 : 0,5 | 4,9 | -11,3 | -2,0 |
| | | 0,668 | 0,660 | 1,0 : 1 | 5,15 | -11,3 | -8,3 |
| Co | Al | 1,335 | 0,975 | 1,4 : 1 | 5,7 | +1,3 | +0,6 |
| | | 1,335 | 0,488 | 1,4 : 0,5 | 5,7 | -1,7 | -2,7 |
| | | 0,668 | 0,975 | 0,7 : 1 | 5,85 | +2,7 | -10,7 |
| | Fe | 1,335 | 0,615 | 2,2 : 1 | 6,2 | -2,0 | -10,3 |
| | | 1,335 | 0,308 | 2,2 : 0,5 | 6,2 | +3,3 | -4,7 |
| | | 0,668 | 0,615 | 1,1 : 1 | 6,2 | +2,0 | +9,7 |
| | Cr | 1,230 | 0,600 | 2,1 : 1 | 5,25 | +0,7 | -4,3 |
| | | 1,230 | 0,300 | 2,1 : 0,25 | 5,55 | -0,6 | +0,6 |
| | Mn | Al | 1,425 | 0,975 | 1,5 : 1 | 6,15 | -0,7 |
| 1,425 | | | 0,488 | 1,5 : 0,5 | 6,15 | -5,0 | 0,0 |
| 0,720 | | | 0,975 | 0,75 : 1 | 6,15 | +2,7 | -0,3 |
| Fe | | 1,425 | 0,645 | 2,2 : 1 | 6,5 | -6,0 | -1,0 |
| | | 1,410 | 0,315 | 2,2 : 0,5 | 6,5 | -0,7 | -2,6 |
| | | 0,720 | 0,975 | 0,74 : 1 | 6,6 | -10,0 | -1,0 |
| Cr | | 1,425 | 0,675 | 2,1 : 1 | 5,9 | -0,3 | 0,0 |
| | | 1,425 | 0,345 | 2,1 : 0,5 | 5,9 | -1,0 | -6,0 |
| | | 0,720 | 0,675 | 1,05 : 1 | 5,9 | -1,7 | -2,3 |
| Zn | Al | 1,245 | 0,975 | 1,3 : 1 | 5,5 | -7,3 | -2,0 |
| | | 1,245 | 0,495 | 1,3 : 0,5 | 5,5 | -6,3 | -5,3 |
| | | 0,615 | 0,975 | 0,65 : 1 | 5,5 | -4,0 | -2,0 |
| | Fe | 1,245 | 0,645 | 1,9 : 1 | 5,5 | -6,3 | -4,0 |
| | | 1,245 | 0,330 | 1,9 : 0,5 | 5,5 | -5,3 | -7,3 |
| | | 0,615 | 0,645 | 0,95 : 1 | 5,5 | -5,3 | -1,7 |

vode. Otopina se ugrije do vrenja, doda joj se potrebna količina 1% svježih priređene otopine amonijaka. Ova se količina odredi unaprijed pokusnim taloženjem, tako da se u otopinu, koja sadrži komponente za odvajanje sa pufer supstancom, dodaje amonijak do potpunog taloženja trovalentnog kationa. U gore spomenutu otopinu amonijeva nitrata, koja sadrži pokusnim taloženjem određenu količinu amonijaka, dodaje se kap po kap i uz mješanje sistem koji se sastoji od nitrata ili klorida dvovalentnog i trovalentnog kationa, a kad se radi sa fosfatima i od određene količine alkalijskog sekundarnog fosfata. Sistem sa fosfatom priređuje se tako, da se najprije biritira potreban broj ml otopine trovalentnog kationa, zatim sekundarnog alkalijskog fosfata i konačno dvovalentnog kationa. Nakon taloženja izmjeri se pH-vrijednost i, ako je potrebno, doda se još koja kap 1% otopine amonijaka da bi se trovalentni kation popuno istaložio. Sistem pokriven satnim stakalcem ostavi se stajati 20 do 30 minuta na 60° C i kroz to vrijeme dva puta dekanitira sa po 100 ml 2% otopine amonijeva nitrata. Talog se otfiltrira i ispere sa 300 ml 2% otopine. Ako nisu prisutni fosfati odredi se Y_2O_3 žarenjem taloga. U filtratu se određuje dvovalentni kation kompleksometrijski. Rezultati odvajanja prikazani su u tablici 1 i 2.

DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Ustanovljene su povoljne pH-vrijednosti za pojedina odvajanja uz upotrebljene koncentracije komponenata. Cijeli pH-interval kod odvajanja uz fosfate je između pH 4,8 do pH 6,3, dakle 1,5 pH-jedinica, dok kod odvajanja bez fosfata ukupni pH interval iznosi 1,7 pH-jedinica i leži između pH 4,90 do pH 6,60, dakle oba intervala su u slabo kiselom području. Najniže pH-vrijednosti imamo kod odvajanja od kroma, dok su pH vrijednosti kod odvajanja od željeza i aluminija više. Za odvajanje nikla i kobalta u prisutnosti fosfata od željeza i aluminija s jedne strane i za odvajanje ovih kationa od kroma s druge strane pH-vrijednosti dosta se razlikuju. Kod odvajanja od mangana, također uz fosfate, za sva tri trovalentna kationa pH-vrijednosti su skoro iste.

Odvajanje dvovalentnih kationa nikla, kobalta, mangana i cinka od trovalentnih kationa željeza i aluminija, odnosno nikla, kobalta i mangana od kroma, u prisutnosti fosfata moguća su uz određene pH-vrijednosti u određenim odnosima komponenata i to do onih maksimalnih količina fosfata, koje su dane ovim odnosima. Najviše granice dobivaju se redom kod odvajanja nikla, kobalta, pa mangana, a najniže kod odvajanja od cinka. Ove granične količine u vezi su sa produktima topivosti fosfata ispitivanih kationa. Poseban slučaj imamo kod odvajanja nikla i kobalta od kroma, gdje je količina kroma, znatno niža od količine dvovalentne kovine i stehiometrijski je količina Cr_2O_3 gotovo jednaka količini P_2O_5 ,

tako da se sav krom veže sa fosfatom i nema viška kroma koji bi se taložio kao hidroksid. Naime, kromfosfat taloži se u području od pH 4,6 do pH 5,7, a pH-vrijednosti taloženja fosfata dvovalentnih kationa leže između pH 5,3 do pH 6,3, pa s obzirom na veličinu produkta topivosti fosfata može doći do konkurentnog taloženja fosfata dvovalentnih kationa, kad bi količina fosfata bila veća. Ako bi kod odvajanja kroma od nikla i kobalta imali višak Cr_2O_3 iznad P_2O_5 , onda bi s obzirom na pH-vrijednosti ustanovljene za odvajanje uz fosfate morali naknadno dodavati otopinu amonijaka, a to bi uzrokovalo djelomično taloženje spomenutih dvovalentnih kovina. U razmatranjima treba stalno uzimati u obzir samu metodu, odnosno način taloženja i njegov uticaj na okolnosti pod kojima je taloženje izvršeno, čime su uslovljene i razlike između ove metode i karbamid metode.²

Taloženja hidroksida cinka zbiva se između pH 6 i pH 6,5, a hidroksida kroma između pH 5,3 do pH 6, pa je i to uzrok zašto se ovom metodom ne može izvršiti odvajanje kroma od cinka.

Ukupni koncentracijski interval kod naših radova, uzevši u obzir sve katione izražen u oksidima XO, odnosno Y_2O_3 , bio je od $9 \cdot 10^{-4}$ M/l do $1 \cdot 10^{-2}$ M/l i za fosfate od $1,2 \cdot 10^{-4}$ M/l do $3,6 \cdot 10^{-3}$ M/l P_2O_5 . Rađeno je, dakle, s takovim molarnim koncentracijama koje omogućuju taloge povoljnih struktura. To doprinosi mogućnosti uspješnijeg odvajanja, čemu pogoduju i procesi starenja taloga do kojih dolazi stajanjem taloga u matičnoj otopini uz povišenu temperaturu.

Kod odvajanja nikla, kobalta, mangana i cinka od aluminija, željeza i kroma u sistemima bez fosfata rađeno je u nekoliko različitih omjera dvovalentnog kationa naprama trovalentnom kationu. Uzet je jedan početni omjer, pa zatim drugi u kojem je količina trovalentnog kationa snižena i konačno treći, u kojem je prema početnom snižena količina dvovalentnog kationa.

Izvedena mjerenja pokazuju da je modificiranom amonijak metodom moguće izvršiti odvajanje aluminija i željeza od nikla, kobalta, mangana i cinka, kao i odvajanje kroma od nikla, kobalta i mangana ne samo u sistemima sa fosfatima, nego i u sistemima bez fosfata uz nađene pH-vrijednosti i u navedenim odnosima komponenata.

N a p o m e n a : Ovaj je rad izrađen uz materijalnu pomoć Fonda za naučni rad SRBiH u Sarajevu.

LITERATURA

1. F. Krleža, *Croatica Chemica Acta*, **30** (1958) 231.
2. F. Krleža, *Croatica Chemica Acta*, **35** (1963) 275.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Trennung des Aluminiums, Eisens und Chrom von Nickel, Kobalt und Mangan bzw. des Aluminiums und Eisens von Zink bei An- und Abwesenheit von Phosphat, mittels der modifizierten Ammoniakmethode

F. Krleža

Die Trennung des Aluminiums, Eisens und Chrom von Nickel, Kobalt und Mangan sowie des Aluminiums und Eisen von Zink wurde mittels der modifizierten Ammoniakmethode in Systemen mit Phosphat und ohne Phosphat durchgeführt. In einem 600 ml Becherglas löst man 10 g bzw. in Anwesenheit der Phosphate 20 g Ammoniumnitrat in 80 ml Wasser auf. Der bis zum Sieden erwärmten Lösung wurde die nötige Menge 1%-iger frisch hergestellter Ammoniaklösung zugegeben. Diese Ammoniakmenge bestimmt man für jedes System mittels experimenteller Fällung voraus so dass man in das vorbereitete System bis zur völligen Fällung des dreiwertigen Kations, 1%-igen Ammoniak zugibt. In die obenerwähnte Lösung gibt man unter Rühren tropfenweise das System, welches aus dem Nitrat oder Chlorid des dreiwertigen und zweiwertigen Kations und aus alkalischen sekundären Phosphat zusammengesetzt ist. Das System mit Phosphaten bereiten wir mittels Bürettirung der nötigen Mengen der Komponenten vor und zwar in folgender Reihe: dreiwertiges Kation, Phosphat und zweiwertiges Kation. Nach dem Fällern bestimmen wir die pH-Werte und wenn nötig geben wir noch einige Tropfen 1%-iger Ammoniaklösung zu. Das System lassen wir in mit Uhrglas bedecktem Becherglas 20 bis 30 Minuten bei 60° C stehen und dekantieren in dieser Zeitspanne dreimal je 100 ml 2%-iger Ammoniumnitratlösung. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 2%-iger Ammoniumnitratlösung gewaschen. Wenn kein Phosphat vorhanden war, konnte man die dreiwertige Metalle durch Glühen der Niederschlägen als Me_2O_3 bestimmen. Im Filtrat wurde das zweiwertige Kation komplexometrisch bestimmt.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Trennungen des Al und, Fe von Ni, Co, Mn und Zn sowie des Cr von Ni, Co, und Mn in Anwesenheit der Phosphate angeführt. Bei diesen Trennungen (für alle vier zweiwertige Kationen) war das ganze pH-Intervall zwischen $pH=4,8$ und $pH=6,3$ (1,5 pH Einheiten). Aus den Verhältnissen der Molkonzentrationen ist ersichtlich, dass wir die höchsten Grenzwerte für Phosphate bei Trennungen des Nickels, dann des Kobalts, des Mangans, und schliesslich die niedrigsten bei Trennungen des Zinks erhielten. Bei Trennungen des Chroms von Nickel und Kobalt war die Menge des Chroms viel kleiner als die Menge des zweiwertigen Kations. In Millimol ausgedrückt, war sie beinahe der P_2O_5 — Menge gleich. Es bestand also kein Überschuss an Chrom, der als Hydroxid ausfallen würde. Das Chromphosphat fällt aus im pH-Bereich zwischen 4,6 bis 5,7; und die Phosphate von Co und Ni zwischen

pH 5,3 bis 6,3. So kann es, bezüglich der Grösse der Löslichkeitsprodukte dieser Phosphate, zu konkurrenten Fällungen der Phosphate der zweiwertigen Kationen kommen. Wenn wir bei Trennungen des Ni und Co einen Überschuss von Chrom hatten, dann mussten wir noch Ammoniak zugeben, was teilweise zur Ausfällung des zweiwertigen Kations führen konnte. In Tabelle 2 sind die Resultate für die Trennungen in verschiedenen Verhältnissen von zweiwertigen zu dreiwertigen Kationen in phosphatfreien Systemen angeführt. Bei Trennungen ohne Phosphaten liegt das ganze Intervall pH-Werte zwischen pH:4,90 bis pH 6,60 (1,7 pH-Einheiten). Beide Intervalle liegen also im schwach sauren Bereich.

Das ganze Konzentrationsintervall, für alle Kationen in Oxyden ausgedrückt, war bei unseren Arbeiten von $9 \cdot 10^{-4}$ M/l bis $1,2 \cdot 10^{-2}$ M/l und für Phosphate in molaren Konzentrationen P_2O_5 von 10^{-4} M/l bis $3,6 \cdot 10^{-3}$ M/l. Es wurde also mit solchen Konzentrationen gearbeitet, welche eine günstigere Struktur der Niederschläge ermöglichen. Durch Stehenlassen in der Mutterlauge bei erhöhten Temperaturen verläuft ein Alterungsprozess, der auch zur erfolgreichereren Trennung beiträgt.

Mit der beschriebenen Methode erhielt man genauere Ergebnisse als durch die direkte Fällung mit Ammoniak.

Primljeno 26. novembra 1964.

LABORATORIUM FÜR ANALYTISCHE CHEMIE
CHEMISCHES INSTITUT — UNIVERSITÄT
SARAJEVO

DIMENZIJE ELEMENTARNE ĆELIJE, PROSTORNA GRUPA I KOREKCIJA FORMULE »TRIHIDRATA« BAKAR (II) — NITRATA

B. Ribar

Institut za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu

U okviru istraživanja struktura hidratnih nitrata dvovalentnih metala, započet je rad i na rešavanju strukture kupri-nitrata »trihidrata« metodom rentgenske strukture analize monokristala.

Kristalografski podaci

Kristali koji se dobiju isparavanjem zasićenog vodenog rastvora kupri nitrata iznad 26°C smatraju se kao trihidrati¹), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Higroskopni kristali, da bi bili zaštićeni za vreme oglada, bili su zataljeni u kapilari tankih zidova 1/100 mm iz Lindemannovog stakla. Kristalografski podaci određeni su metodom rentgenske difrakcije, snimanjem oscilacije od 15° oko sve tri kristalografske ose. Utvrđeno je da kristali pripadaju monoklinskom sistemu. Iz rentgenograma dobivene su sledeće vrednosti za dimenzije elementarne ćelije (periode identičnosti):

$$a=15,99 \text{ \AA}; \quad b=4,94 \text{ \AA}; \quad c=16,42 \text{ \AA}; \quad \beta=93^{\circ}50'$$

Monoklinski ugao β određen je iz snimka nulte slojne linije oko kristalografske ose b, koji je snimljen na Weissenbergovom goniometru. Gustina kristala određene je metodom lebdenja u metilen-jodidu (CH_2J_2) razređenoj benzolom i iznosi $D = 2,385 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (na 20°C).

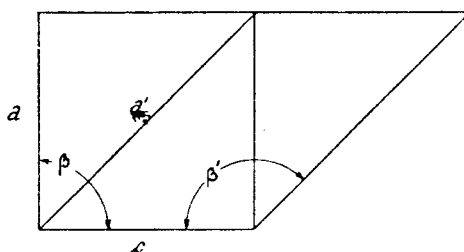
Na Weissenbergovom goniometru snimljene su sve pege nulte i prve slojne linije oko sve tri kristalografske ose i indiciranjem refleksa ustanovljena je sledeća zakonitost:

$$hkl : h + k + l = 2n,$$

tj. da je zbir indeksa za hkl reflekse paran broj. Iz toga se zaključilo da je elementarna ćelija kristala, pri ovakvom izboru kristalografskih osa, volumnocentrirana.

Transformacija rešetke

U monoklinskom sistemu, međutim, rešetka može biti primitivna ili baznocentrirana. Da bi se prešlo na baznocentriranu rešetku, morala se menjati jedna od osa, a ili c. Umesto ose a uzeta je za novu osu a' kraća dijagonala osnove stare rešetke, koju čine a



i c ($\beta = 93^{\circ}50'$) (slika 1). Iz rentgenograma kristala koji je bio orijentiran oko ove nove ose, dobila se sledeća perioda:

$$a' = 22,12 \text{ \AA}.$$

U ovom slučaju i monoklinski ugao se menja i ima vrednost $\beta' = 133^{\circ}50'$. Prema tome, dimenzije baznocentrirane ćelije su:

$$a' = 22,12 \text{ \AA}; \quad b = 4,94 \text{ \AA}; \quad c = 16,42 \text{ \AA}; \quad \beta = 133^{\circ}50'.$$

Izračunavanje broja stehiometrijskih jedinica u elementarnoj ćeliji

Ako se pomoću dimenzija elementarne ćelije, gustine kristala i molekularne težine izračuna broj stehiometrijskih jedinica u elementarnoj ćeliji, pod pretpostavkom da je trihidrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kao što je tretiran u literaturi¹⁾, tada se dobija sledeća vrednost:

$$Z = \frac{a' \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta' \cdot D}{M \cdot 1,66} = 7,70$$

gde je M molekularna težina.

Pošto broj stehiometrijskih jedinica u elementarnoj ćeliji mora biti ceo broj i pošto, s obzirom na elemente simetrije klasa u monoklinskom sistemu, taj broj može biti samo 1,2,4 ili 8, može se zaključiti da Z mora biti 8. S obzirom na tačnost rentgenskih merenja, veliko odstupanje izračunatog broja stehiometrijskih jedinica od celog broja, može se jedino tumačiti netačnošću formule za dotično jedinjenje.

Izračunavanje molekularne težine

Ako se sad iz broja molekula u elementarnoj ćeliji ($Z = 8$), perioda i gustine izračuna molekularna težina, tada se dobije sledeća vrednost:

$$M = \frac{a' \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta' \cdot D}{Z \cdot 1,66} = 232,5$$

a to se vrlo dobro podudara sa molekularnom težinom bakar nitrata sa 2,5 molekula vode, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 232,6$). Tačnost ove formule potvrdiće i kristalna struktura na kojoj je rad u toku.

Već su i drugi autori^{2,3,4}) predložili da bi formula ovog nitrata pre trebalo da bude $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, nego $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Određivanje prostorne grupe

Na Weissenbergovom goniometru snimljeni su svi refleksi nulte i prve slojne linije i oko nove ose i indiciranjem refleksa nulte i prve slojne linije, oko sve tri kristalografske ose baznocentrirane rešetke, ustanovljena je sledeća zakonitost:

$$hkl : h + k = 2n$$

$$h0l : l = 2n; (h = 2n).$$

Iz ovih zakonitosti refleksa, kao i iz toga da se nije moglo ustanoviti piezoelektričnost na ispitanim kristalima, zaključilo se da je prostorna grupa kristala C^{62h} ($C2c$, No. 15)⁵).

ZAKLJUČAK

Ispitani kristali pripadaju monoklinskom sistemu sa dimenzijama elementarne ćelije: $a' = 22,12 \text{ \AA}$; $b = 4,94 \text{ \AA}$; $c = 16,42 \text{ \AA}$; $\beta' = 133^\circ 50'$. Broj molekula u elementarnoj ćeliji je 8. Gustina kristala je $D = 2,385 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Prostorna grupa kristala je C^{62h} . Iz rendgenskih merenja izlazi da je formula jedinjenja $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

LITERATURA

1. J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans Ltd, London, 1960, Vol. III, p. 281.
2. F. A. H. Schreinemakers, G. Berkhoff, K. Posthumus, Rec. Trav. Chim. 43, (1924) 508.
3. K. W. Wilcox, C. R. Baily, J. Chem. Soc. (1927) 150.
4. K. Dornberger-Schiff, J. Leciejewicz, Acta Cryst. 11 (1958) 825.
5. International Tables for X-Ray Crystallography, Internat. Union of Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, 1952, Vol. I, p. 101.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gitterkonstanten, Raumgruppe und Korrektur der Formel des Kupfernitrats »Trihydrat«

B. Ribar

Mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen wurden folgende Gitterdimensionen angegeben:

$$a = 22,12 \text{ \AA}; b = 4,94 \text{ \AA}; c = 16,42 \text{ \AA}; \beta = 133^{\circ}50'; Z = 8.$$

Die Raumgruppe ist $C_{6h}^{2h} C2/c$, No. 15). Die Dichte beträgt $D = 2,385 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Aus diesen Messungen resultiert die Formel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, im Gegensatz zu der in der Literatur angegebenen Formel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Primljeno 28. novembra 1964.

PHYSIKALISCHES INSTITUT — NATURWISSENSCHAFTLICHE
FAKULTÄT — SARAJEVO

ODREĐIVANJE SASTAVA I MOLEKULSKIH TEŽINA NEKIH SOLI HETEROCIKLIČNIH BAZA NA OSNOVU UV-SPEKTARA

M. Deželić, B. Nikolin i R. Popović

Hemijski institut, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet — Sarajevo

Neke soli heterocikličnih baza nikotina, piridina i N-metilpirolidina podvrgli smo spektroskopskom ispitivanju. Rezultati tih ispitivanja mogu služiti za određivanje molekulskog odnosa komponenata (baza—kiselina) i molekulskih težina, a na osnovu praćenja ekstinkcionih vrijednosti karakterističnih apsorpcionih maksimuma kiselinskih komponenata.

U nizu naših istraživanja sintetizirali smo razne soli i kompleksne spojeve nikotina¹⁾, piridina i N-metilpirolidina²⁾ sa organskim kiselinama. Kod određivanja sastava i molekulskih težina nekih spojeva heterocikličnih baza poslužili smo se i ultravioletnim spektrima pomenutih spojeva. Primijetili smo da su ekstinkcione vrijednosti direktno proporcionalne sa sastavom spoja, odnosno sa učešćem kiselinske komponente. Ovo nas je zapažanje ponukalo da pomoću ultravioletnih spektara tih spojeva odredimo njihov sastav. Sastav određivan na ovaj način vrlo dobro se podudara sa vrijednostima dobivenim mikroanalitičkim određivanjem priređenih spojeva.

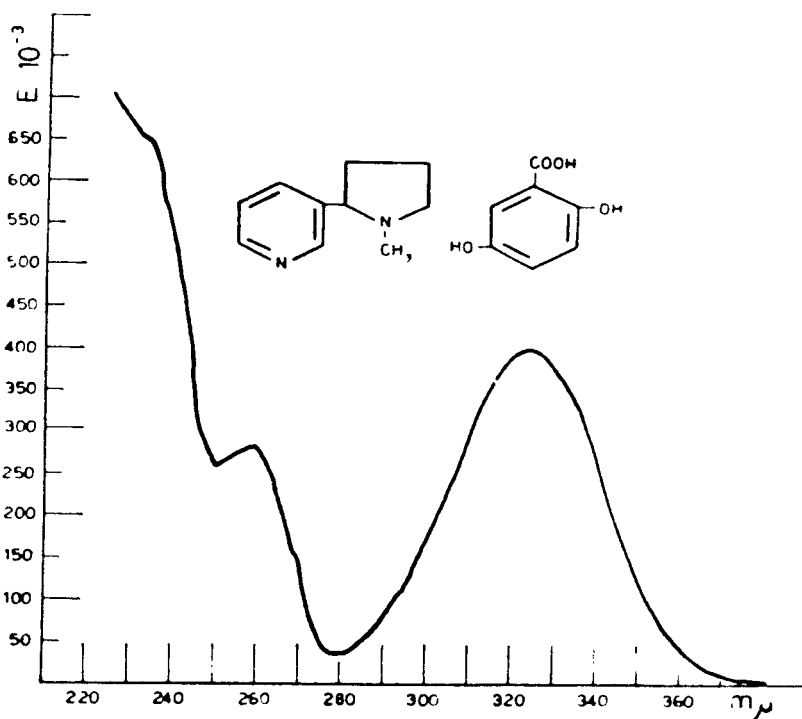
Kod nikotinskih soli određivali smo posebno i nikotin gravimetrijskom metodom u obliku nikotin-dipikrata³⁾, i na taj način takođe potvrdili rezultate mikroanalize s obzirom na učešće nikotinske molekule u spoju.

Rad K. G. Cunninghama⁴⁾ i saradnika, koji su opisali spektrofotometrijsku mikro-metodu za određivanje molekulskih težina raznih organskih baza u obliku pikrata, naveo nas je da određujemo na analogan način molekulske težine našim spojevima. Spomenuta određivanja vrlo su podesna jer zahtijevaju mikro-količine materijala koji se nakon određivanja može dobiti nepromjenjen. Kod biohemijskih radova, a posebno kod istraživanja alkaloida, ta mikro-metoda vrlo je podesna.

Prema tome može se iz UV-spektara zaključiti i o molekulskom sastavu i molekulskim težinama nekih soli heterocikličnih baza, na-pose pikrata stifenata i flavijanata⁵).

Kao predstavnika nikotinskih soli ekvimolarnog sastava podvrgli smo ispitivanju u ultravioletnom području nikotin-gentizinat. Spektar čiste gentizinske kiseline opisan je u literaturi⁶). U istoj molarnoj koncentraciji kao gentizinsku kiselinu odredili smo i ostale spojeve gentizinske kiseline: nikotin-gentizinat i N-metilpirolidin-gentizinat radi praćenja ekstinkcionih karakterističnih vrijednosti. Gentizinska kiselina u ultravioletnom području posjeduje jedan jaki apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini od 320 m μ čija ekstinkci-ona vrijednost kod koncentracije $C_m = 10^{-4}$ iznosi $E = 410$ (slika br. 2, isprekidana linija). Nikotinska molekula u ultravioletnom području ima jedan izražen apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini od 260 m μ koji potiče od piridinskog dijela nikotinske molekule, jer N-metilpirolidinska molekula, kao zasićen sistem ne apsorbira svi-jetlo u ovom području.

Ultravioletni spektrogram nikotin-gentizinata (slika broj 1) ima izražen apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini 320 m μ sa ekstink-cionom vrijednosti $E = 410$ iz čega rezultira sljedeće: a) prisustvo



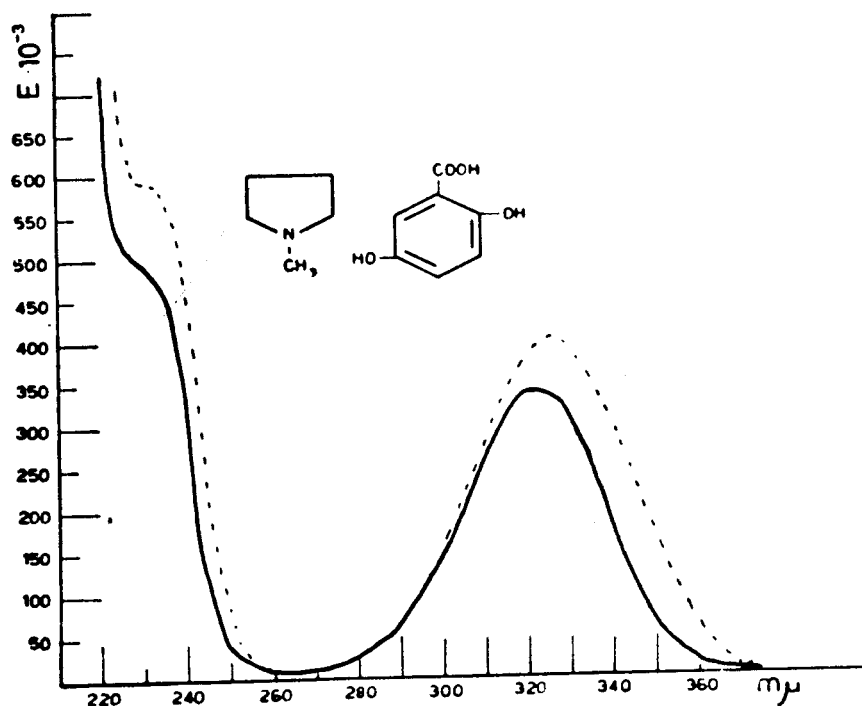
Sl. 1. Ultravioletni spektrogram nikotin-gentizinata
($C_m 10^{-4}$).

Fig. 1. UV-Spektrogram von Nikotin-gentisinat ($C_m 10^{-4}$).

ove trake ukazuje da nagrađena so posjeduje kao komponentu gentizinsku kiselinu, b) ekstinkciona vrijednost je ista sa ekstinkcionom vrijednošću čiste gentizinske kiseline, a pošto je rađeno u istoj molarnoj koncentraciji jasan je udio gentizinske kiseline u nikotinskom

spoju. U spektogramu je uočljivo i prisustvo jedne trake na 260 m μ koja nedvosmisleno, kako po svom položaju, tako i po veličini svoje ekstinkcione vrijednosti, potvrđuje kvalitativno učešće nikotinske molekule u građi soli nikotin-gentizinata.

Da bi dobili što jasniji uvid u molarni sastav nikotin-gentizinata snimljen je u ultravioletnom području i sintetiziran spoj N-metilpirolidin-gentizinat (slika br. 2, puna linija). Iz dobivenog spektrograma možemo konstatovati da je spektar ovog spoja identičan sa



Sl. 2. Ultravioletni spektrogram N-metilpirolidin-gentizinata (puna linija Cm 10⁻⁴). Ultravioletni spektrogram gentizinske kiseline (isprekidana linija Cm 10⁻⁴).

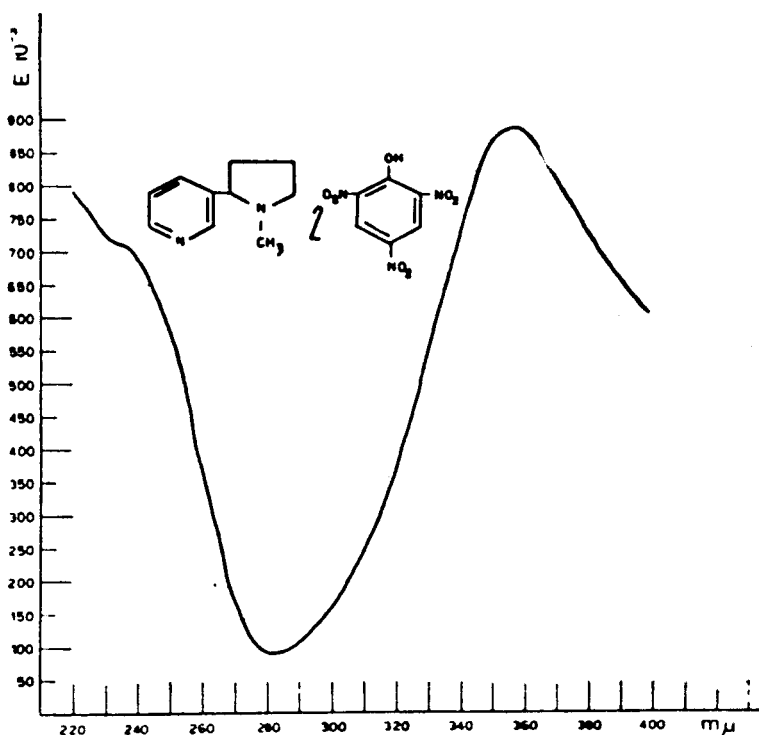
Fig. 2. UV-Spektrogramm von N-Methylpyrrolidin-gentisinat (voll ausgezogene Linie), UV-Spektrogramm von Gentisinsäure (gestrichelte Linie), Cm 10⁻⁴.

spektrom čiste gentizinske kiseline, uz konstataciju, da su ekstinkcione vrijednosti nešto manje. Ovakve ekstinkcione vrijednosti N-metilpirolidin-gentizinata smo i očekivali znajući da N-metilpirolidin ne apsorbira ultravioletno svjetlo u ovom području kao zasićen sistem, nego djeluje samo na smanjenje ekstinkcione vrijednosti N-metilpirolidin-gentizinata, što odgovara približno učešću jednog mola N-metilpirolidina u ovom spoju.

Nismo uspjeli izolirati kristalizirani spoj piridina sa gentizinskom kiselinom, pošto dolazi do stvaranja adukta koji je nestabilan, te se višestrukom prekrizacijom raspada i dobila se čista kiselinska komponenta. Odatle možemo zaključiti da u nikotin-gentizinatu nije kiselinska komponenta vezana na piridinsku jezgru.

Iz svega napred izloženog spoj nikotin-gentizinat je ekvimolarnog sastava u kojem je gentizinska kiselina vezana na azot u N-metilpirolidinskoj jezgri.

Od nikotinskih soli sastava 1 mol nikotina + 2 mola kiseline snimili smo u ultravioletnom području nikotin-dipikrat⁷⁾ kao i spojeve piridin-pikrat⁸⁾ i N-metilpirolidin-pikrat⁹⁾. Spektar same pikrinske kiseline opisan je u literaturi¹⁰⁾ a snimili smo ga takođe u molarnoj koncentraciji ($C_m = 3 \cdot 10^{-5}$) u kojoj koncentraciji su snimljeni i gore navedeni pikrati radi upoređivanja. Pikrinska kiselina

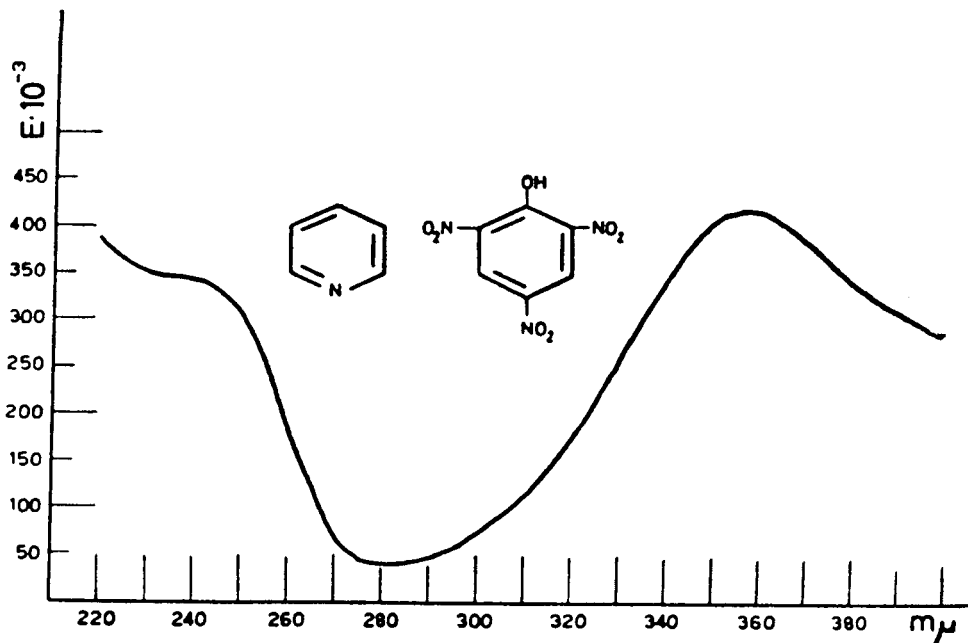


Sl. 3. Ultravioletni spektogram nikotin-dipikrata $C_m 3 \cdot 10^{-5}$.
Fig. UV-Spektogramm von Nikotin-dipikrat ($C_m 3 \cdot 10^{-5}$).

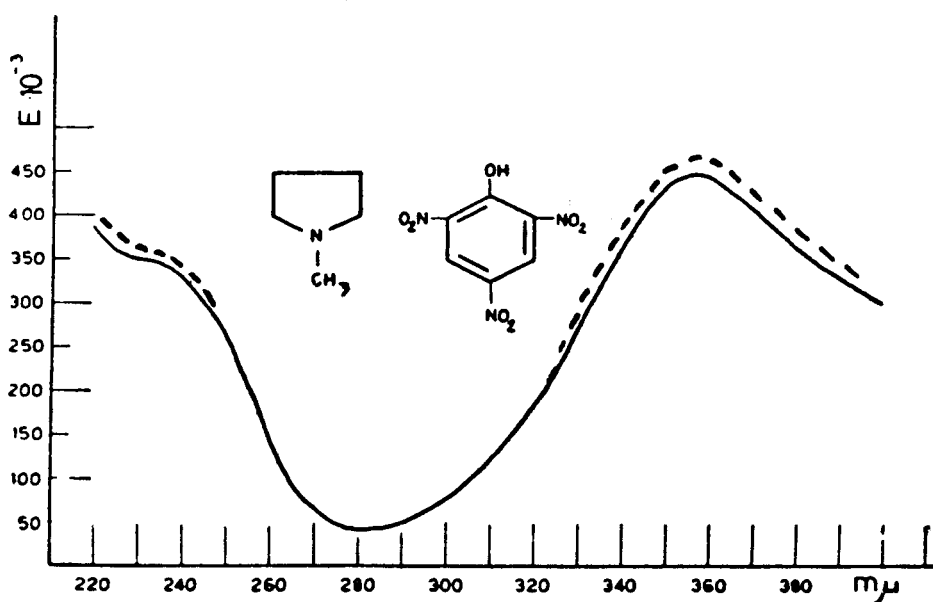
posjeduje apsorpciju na talasnoj dužini 220—260 $m\mu$ i jedan izražen apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini 360 $m\mu$ koji kod ($C_m = 3 \cdot 10^{-5}$) ima ekstinkcionu vrijednost $E = 450$ (slika br. 5, isprekidana linija).

Ekstinkcione vrijednosti pri 360 $m\mu$ poslužile su nam za određivanje molekulske težine i molarnog odnosa. Snimajući so nikotin-dipikrata vrijednost ekstinkcije iznosila je $E = 900$. Prisustvo apsorpcionog maksimuma nikotinske molekule kod 260 $m\mu$ nije bilo moguće registrovati jer pikrinska kiselina jako apsorbuje na ovoj talasnoj dužini te dolazi do prekrivanja trake nikotina. Na osnovu podataka ekstinkcione vrijednosti na 360 $m\mu$ vidimo da je ta vrijednost, komparisano sa ekstinkcionom vrijednošću čiste pikrinske kiseline pri istoj molarnoj koncentraciji, dvostruko veća. Iz ovog podatka može se konstatovati da je nikotin-dipikrat molarnog odnosa 1 mol nikotina : 2 mola pikrinske kiseline (slika br. 3).

Ultravioletni spektrogram piridin-pikrata (slika br. 4) takođe posjeduje na 360 m μ jedan jaki apsorpcioni maksimum sa vrijednosti ekstinkcije $E = 450$. Piridinski maksimum na 260 m μ je prekriven apsorpcijom pikrinske kiseline. Vrijednost ekstinkcije na 360 m μ nam jasno ukazuje da je molarni sastav ovog spoja 1 mol piridina : 1 molu pikrinske kiseline.



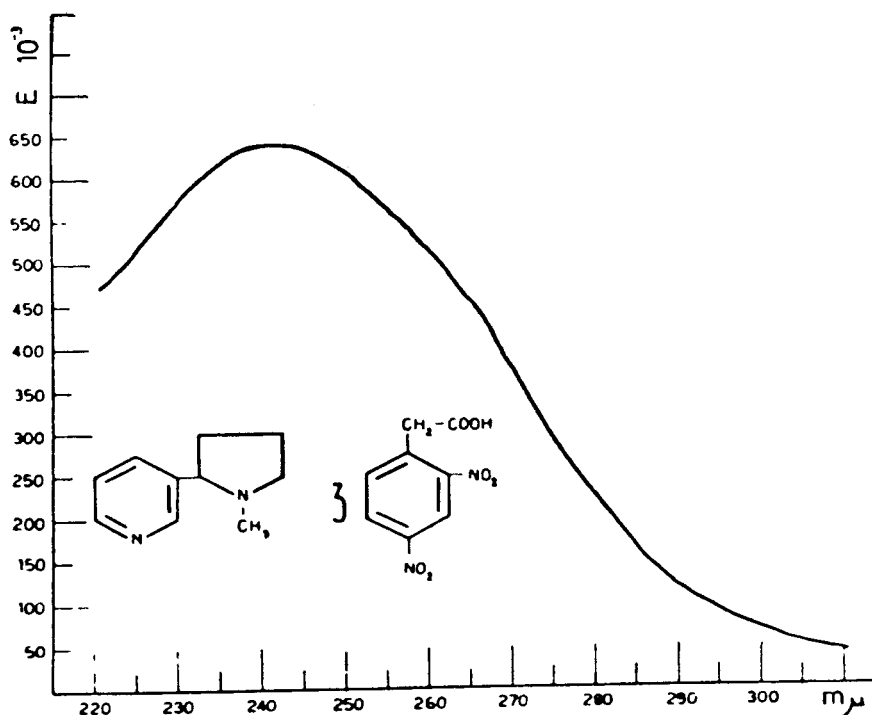
Sl. 4. Ultravioletni spektrogram piridin-pikrata Cm 3.10⁻⁵
Fig. 4. UV-Spektogramm von Pyridin-pikrat (Cm 3.10⁻³)



Sl. 5. Ultravioletni spektrogram N-metilpirolidin-pikrata (puna linija) Cm 3.10⁻⁵. Ultravioletni spektrogram pikrinske kiseline (isprekidana linija) Cm 3.10⁻⁵.
Fig. 5. UV-Spektogramm von N-Methylpyrrolidin-pikrat (voll ausgezogene Linie) (Cm 3.10⁻⁵); UV-Spektogramm von Pikrinsäure (gestrichelte Linie) (Cm 3.10⁻³).

Spektrogram N-metilpirolidin-pikrata (slika br. 5, puna linija) potpuno je indentičan sa spektrogramom čiste pikrinske kiseline, jer N-metilpirolidin ne apsorpira u tom području kako je ranije izloženo (vidi se samo malo smanjenje ekstinkcione vrijednosti). Na osnovu veličine ekstinkcije na 360 m μ E = 450 dolazimo do zaključka, da je spoj N-metilpirolidin-pikrat sastava 1 mol N-metilpirolidina : 1 molu kiseline. Na osnovu toga možemo zaključiti da se u nikotin-dipikratu jedna molekula pikrinske kiseline veže na piridinsku jezgru, a druga na N-metilpirolidinsku.

Služeći se snimanjem u ultravioletnom području odredili smo takođe molekulske težine nikotin-dipikratu, piridin-pikratu i N-metilpirolidin-pikratu. Za ovakva određivanja potrebne su vrlo male



Sl. 6. Ultravioletni spektrogram nikotin-2,4-dinitrofenilacetata
Cm 10⁻⁵.

Fig. 6. UV-Spektrogram von Nikotin-2,4-Dinitrophenylazetat
(Cm 10⁻⁵).

količine supstance (oko 2 mg) a tačnost je $\pm 2\%$. Molekulska težina računa se prema sljedećem obrascu⁴):

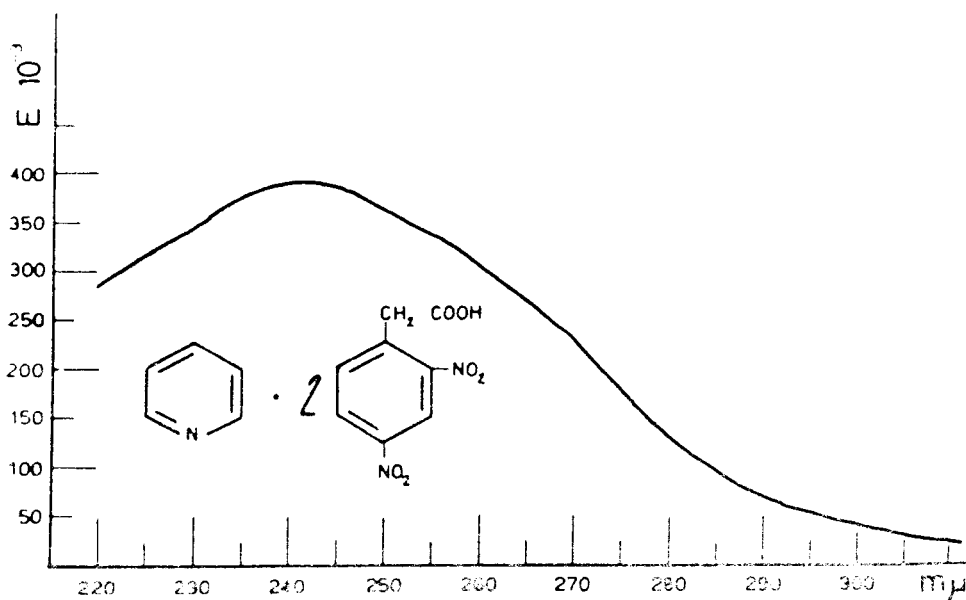
$$M = \frac{13,44 Cn}{\log I_0/I}$$

M = molekulska težina, C = koncentracija data u g/litru, n = molarni odnos baza : kiselina u pikratu i 13,44 = srednja vrijednost E na 380 m μ koja je dobivena za niz pikrata i koja se slaže sa vrijednošću za čistu pikrinsku kiselinu (E = 13,45).

Dobiveni rezultati molekulskih težina naših pikrata skoro su potpuno identični sa računatim vrijednostima molekulskih težina za ove spojeve (tabela 1 str. 35.).

Već su u literaturi opisane neke nikotinske soli sastava 1 mol nikotina : 3 mola kiseline¹¹⁾ i konstatovano je da su to bile soli isključivo sa nitro-kiselinama. Prilikom sinteze nikotinskih kristaliziranih soli priredili smo so sa 2,4-dinitrofenilsirćetnom kiselinom. Ovakav molarni sastav soli utvrđen je na osnovu rezultata elementarne analize. Da bi ovaj sastav potvrdili priredene su soli te kiseline i sa piridinom i N-metilpirolidinom te podvrgnute ispitivanju u ultravioletnom području.

U dostupnoj literaturi nismo našli opisan spektrogram 2,4-dinitrofenilsirćetne kiseline te je prethodno snimljena čista 2,4-dinitrofenilsirćetna kiselina (slika br. 8, isprekidana linija). Spektrogram ove kiseline ima karakterističan apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini 240 m μ .



Sl. 7. Ultravioletni spektrogram piridin-2,4-dinitrofenilacetata
Cm 10⁻⁵.

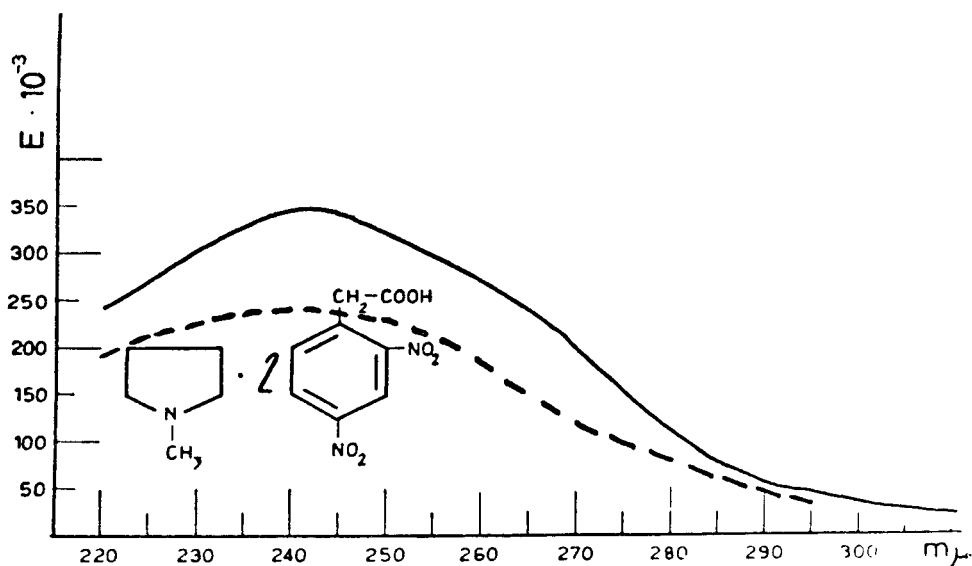
Fig. 7. UV-Spektrogramm von Pyridin-2,4-Dinitrophenylacetat
(Cm 10⁻⁵).

Ultravioletni spektrogram nikotin-2,4-dinitrofenilacetata (slika 6) posjeduje takođe jedan jaki apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini 240 m μ koji potiče od prisutne kiselinske komponente sa ekstinkcionom vrijednosti E = 650. Pošto na bližoj talasnoj dužini 260 m μ apsorbuje nikotinska molekula to ta apsorpcija biva prekrivena od znatno intenzivnije apsorpcije 2,4-dinitrofenilsirćetne kiseline.

Spektrogram piridin - 2,4-dinitrofenilacetata (slika br. 7) takođe ima jaki apsorpcioni maksimum na 240 m μ sa ekstinkcionom vrijednosti E = 400. Apsorpcioni maksimum piridinske molekule na 255

mu nije vidljiv u spektrogramu jer je prekriven daleko intenzivnijim maksimumom 2,4-dinitrofenilsirćetne kiseline.

Spektrogram N-metilpirolidin-2,4-dinitrofenilacetata (slika br. 8 puna linija) indentičan je po obliku spektru 2,4-dinitrofenilsirćetne kiseline sa jednim apsorpcionim maksimumom na talasnoj dužini od 240 m μ . Ekstinkciona vrijednost ovog apsorpcionog maksimuma je $E = 350$ i nešto je manja od dvostruke vrijednosti čiste 2,4-dinitrofenilsirćetne kiseline jer je na ovo smanjenje uticalo prisustvo N-metilpirolidinske komponente.



Sl. 8. Ultravioletni spektrogram N-metilpirolidin-2,4-dinitrofenilacetata (puna linija) Cm 10⁻⁵. Ultravioletni spektrogram 2,4-dinitrofenilsirćetne kiseline (isprekidana linija) Cm 10⁻⁵.

Fig. 8. UV-Spektogramm von N-Methylpyrrolidin-2,4-Dinitrophenylazetat (voll ausgezogene Linie) (Cm 10⁻⁵); UV-Spektogramm von 2,4-Dinitrophenylazigsäure (gestrichelte Linie) (Cm 10⁻⁵).

Sumirajući vrijednosti ekstinkcije u sva tri slučaja može se zaključiti da je spoj nikotin-2,4-dinitrofenilacetat sastava 1 mol nikotina + 3 mola kiseline, spoj sa piridinom sastava 1 mol piridina + 2 mola kiseline i N-metilpirolidin-dinitrofenilacetat sastava 1 mol baze + 2 mola kiseline što se slaže sa rezultatima elementarne analize dobivenim za ove spojeve.

EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenje ultravioletnih apsorpcionih spektara provedeno je sa aparatom »Beckman DU Quartzspectrophotometer 4700«. Sve ispitivane supstance otapane su u 96% etanolu. Svaka serija spojeva bila je rađena u istoj molarnoj koncentraciji, koja je navedena ispod slike.

Sve supstance koje su bile predmet ovih istraživanja, prethodno su čišćene višestrukom prekrizacijom iz odgovarajućih otapala do konstantne tačke topljenja.

TABELA I — TABELLE I

Rezultati i podaci kod određivanja molekularskih težina pikrata spektrofotometrijskom metodom. — Aus den Extinktionswerten errechnete Molekulargewichte.

| Supstanca Substanz | mg/100 ml | $\log I_0/I$ | M(nađena) (Gefunden) | M(računata) (Berechnet) | greška u % Fehler in % |
|---------------------------------|-----------|--------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1. Nikotin-diprikat | 1,28 | 0,635 | 622,87 | 620,20 | +0,43% |
| 2. Piridin-pikrat | 1,15 | 0,578 | 307,39 | 308,19 | —0,26% |
| 3. N-metilpirolidin- -pikrat | 1,03 | 0,508 | 313,25 | 314,24 | —0,32% |

Napomena: Ovaj je rad izrađen uz materijalnu pomoć Saveznog fonda za naučni rad.

LITERATURA

1. M. Deželić, B. Nikolin: Glasnik hemičara i tehnologa BiH, **10** (1961) 55—62.
2. M. Deželić, B. Nikolin: još neobjavljeno.
3. B. Pfyl, O. Schmitt, Z. f. Lebensmittel, **54** (1927) 65.
4. K. G. Cunningham, W. Davson, F. S. Spring: J. Chem. Soc. (1951) 2305.
5. Ju. N. Šejnker, B. M. Golovner, Izvestija Akademiji Nauk SSSR ser. Fizičeskaja, **17**, (1953) 681—1688.
6. E. M. Kapp, A. F. Coburn, Biolog. Chem. **145** (1942) 549.
7. Beilsteins Hdb., Bd. XXIII Hptw. S. 116—117 Berlin (1936).
8. Beilsteins Hdb., Bd. XX Hptw. S. 181 (1935), I. Erg. Bd. **54** (1935), II. Erg. Bd. S. 96 Berlin (1935).
9. Beilsteins Hdb., Bd. XX Hptw. S. 4; I. Erg. Bd. S. 3; II. Erg. Bd. S. 4.
10. F. Robert, O. Milton, Ultraviolet Spektre of Aromatic Compounds, John Wiley and Sons. Inc. New York (1951) fig. 93.
11. M. Deželić, D. Tomić: Arhiv za kem. **17** (1943) 39.

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Bestimmung der Zusammensetzung und der Molekulargewichte einiger Salze von heterozyklischen Basen auf Grund ihrer UV-Spektren

M. Deželić, B. Nikolin und R. Popović

Die Molekulargewichte und Zusammensetzung einiger aus heterozyklischen Basen und aromatischen Säuren dargestellten Salze wurden auf Grund ihrer UV-Spektren bzw. Extinktionswerten bestimmt. Die Extinktionswerte sind dem Säureanteil proportional.

Auf diese Art konnte die Zusammensetzung von Nikotin-gentisinat, N-Methylpyrrolidin-gentisinat, Nikotin-2,4-Dinitrophenylazetat, Pyridin-2,4-Dinitrophenylazetat, N-Methylpyrrolidin-2,4-Dinitrophenylazetat, Nikotin-dipikrat, Pyridin-pikrat und N-Methylpyrrolidin-pikrat bestimmt werden. Die Molekulargewichte von Nikotin-dipikrat, Pyridin-pikrat und N-Methylpyrrolidin-pikrat wurden auch bestimmt. Für jede Bestimmung genügen 2 mg Substanz.

Vor der Messung wurden alle Substanzen analysenrein dargestellt. Die Genauigkeit der Methode ist $\pm 2\%$. Die chemisch reinen Substanzen wurden in redestillierten Äthanol gelöst. Die UV-Absorptionsspektren wurden mit einem photoelektrischen Quarzspektrophometer Beckman, Model DU 4700 aufgenommen.

Primljeno 1. decembra 1964.

CHEMISCHES INSTITUT, NATURWISSENSCHAFTLICHE
FAKULTÄT, UNIVERSITÄT — SARAJEVO

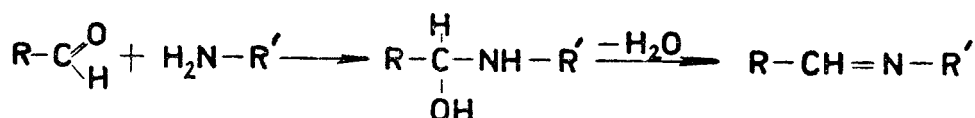
O AZOMETINIMA PIROLALDEHIDA IV*

M. Deželić i K. Dursun-Grom

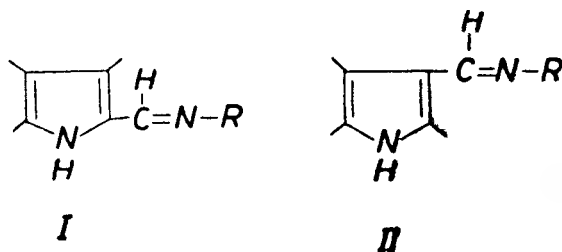
Hemijski institut, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet — Sarajevo

Opisani su azometini koje grade pirolaldehidi sa raznim aminima. Predložene su najpogodnije metode za njihovo priređivanje kao i dobivanje njihovih soli.

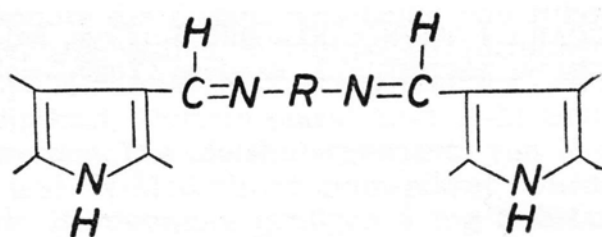
Sintetizirali smo azometine pirol-2-aldehida^{1,2}) kao i raznih pirol-aldehida koji imaju aldehidnu grupu u alfa odnosno beta položaju, sa primarnim aromatskim aminima i diaminima. Reakcija nastajanja spoja tekla je prema shemi:



Pri tome su aromatski monoamini reagovali sa jednom molekulom aldehida, a diamini kao npr. p-fenilendiamin ili benzidin sa dvije. Na taj način priredili smo spojeve tipa I, II i III.



*) III Saopćenje ovaj »Glasnik« 10 (1961) 5.



III

U formuli III R znači C_6H_4 ili $C_6H_4 - C_6H_4$.

Pri provođenju ove reakcije naišli smo na jednu veoma važnu pojavu u odnosu na reaktivnost aldehida prema aminima. Pokazalo se da reakcija između aldehida i amina, koja dovodi do obrazovanja azometina, ide sa različitom lakoćom što ovisi od karaktera aldehida i amina koji stupaju u reakciju³). Naime, kod nekih kondenzacija aldehida i amina došlo je do stvaranja slobodne baze, dok su drugi azometini lakše bili izdvojeni u obliku soli. Ovi preparativni radovi pokazali su da lakoća nastajanja azometina ovisi o baznosti. Dok je npr. anilin srazmjerno lako reagovao sa pirol-2-aldehidom, to nitro-anilin ili hlor-anilin nije davao azometine uz iste uslove. U onim slučajevima, kada nije bilo moguće da se izdvoje slobodne baze u kristalnom stanju, priređene su njihove soli koje su stabilni spojevi i dobro kristaliziraju, a uz to se lako priređuju.

Kod priređivanja soli azometina ispitivali smo uslove njihovog nastajanja i njihovu stabilnost, jer u literaturi postoje različita mišljenja o ovome pitanju. Pokazali smo da već i male količine kiseline dovode do hidrolitičkog razlaganja azometina na polazne komponente: aldehyd i amin⁴. Međutim, uspjeli smo, takođe, da izdvojimo naporedo sa slobodnim bazama azometina i njihove soli hloride, bromide, sulfate, nitrata, oksalate i pikrate, sa veoma dobrim iskorištenjima.

Ako je priređeni spoj sadržavao jednu azometinsku skupinu, vezala se je jedna molekula kiseline, a na dvije azometinske skupine vezale su se dvije molekule kiseline. U nekim slučajevima, uspjeli smo da izdvojimo mono- i di-soli.

Eksperimenti, koji su imali za cilj priređivanje soli azometina, omogućili su nam da dođemo do jednog interesantnog zaključka. Zapravo, otopina azometina dodatkom kiseline i poslije kristalizacije soli azometina ostajala je jako kisela (pH-vrijednost se kretala od 1—2), a ni pri tim uslovima nije došlo do razlaganja soli azometina. Ovo može da se objasni jedino činjenicom da se pri koncentraciji, kod koje je provoden eksperiment, soli azometina slabije otapaju u acetonu, etanolu, ili vodi od polaznih supstancija amina i aldehida. Tako dolazi do njihovog taloženja iz reakcione otopine, pa na taj način ne može doći do njihove hidrolize. U čvrstom stanju ove soli su stabilni spojevi.

Azometine pirolaldehida i to pirol-2-aldehida^{5,6}) 2,5-dimetil-3-karbetoksi-pirol-4-aldehida⁷), 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol-3-aldehida⁷) i 2,4-dimetil-3-karbetoksi-pirol-5-aldehida⁷) priređivali smo na razne načine, što je zavisilo od karaktera kakoaminske tako i al-

dehidske komponente, tj. njihove hemijske aktivnosti i agregatnog stanja. S druge strane, priređujući azometine došli smo do zaključka, da u ovisnosti od karaktera polaznog aldehida i amina zavisi i stabilnost produkta koji se priređuje. Azometini koji nastaju iz supstituisanih amina sa oslabljenim baznim svojstvima veoma su osjetljivi pa se hidroliziraju već dužim stajanjem u vlazi. Baznost amina kod priređivanja azometina pirolaldehida kako su pokazali naši eksperimenti, ima osobito značajnu ulogu. Anilin reaguje sa aldehydima uz stvaranje azometina već na hladno. Amini kod kojih je smanjena baznost uvođenjem npr. nitro-grupe reaguju sa aldehydima znatno teže. Da bi se i u takvim slučajevima mogli da izdvoje azometini, morao se je dodavati aldehyd u višku i zagrijavati reakcionu smjesu.

EKSPERIMENTALNI DIO

Azometine pirolaldehida, koji su opisani u ovom radu, priredili smo na slijedeće načine:

a) Ekvimolekularne količine aldehida i amina pomiješaju se bez dodatka otapala i već za hlada reaguju. Ova metoda može da posluži u onim slučajevima kada su aldehyd i amin tekućine, ili kada je barem jedna od komponenata tekućina, a komponente pokazuju međusobno veliku reaktivnost.

b) Ekvimolekularne količine čvrstih komponenata pomiješaju se bez otapala i smjesa se zagrijava nekoliko minuta dok se ne rastali. Reakciona smjesa se ulije u vodu sa ledom i pri tome odmah dolazi do izdvajanja, u vodi teško topljivog, azometina. Rastaljena smjesa može da se stavi i na led, pa pri hlađenju nastupa kristalizacija azometina.

c) Kod supstituisanih pirolaldehida, najčešće se upotrebljava metoda kod koje se komponente — aldehyd i amin — otopljene u etanolu, acetonu, ili nekom drugom pogodnom otapalu, zagrijavaju nekoliko minuta na vodenoj kupelji. Katkada već hlađenjem, a lakše stajanjem na ledu, ili otparavanjem viška otapala, dolazi do izdvajanja azometina.

Za priređivanje soli azometina, i to hidrohlorida, pretežno su u literaturi opisane metode koje koriste plinoviti suhi hlorovodik koji se uvodi u bezvodnu etanolsku, metanolsku, benzolsku ili neku drugu otopinu smjese aldehida i amina.⁸⁻¹⁰ Nepovoljna strana ovog postupka je u tome, što hlorovodik i poslije isparavanja odgovarajućeg otapala, pa i poslije prekrystalizacije, zaostaje adsorbovan na solima azometina. Uslijed toga analize pokazuju veću količinu HCl, koja ne odgovara teoretskom računanju, a osim toga spojevi su zbog prisustva viška HCl higroskopni i lakše podliježu razlaganju.

Na osnovu naših eksperimenata došli smo do zaključka da kao opća metoda za priređivanje soli azometina pirol-2-aldehida i supstituisanih alfa- i beta-pirolaldehida može da posluži slijedeći postupak:

d) U vodenu, acetonu ili metanolu dodaje se ekvimolekularna količina HCl, HBr, pikrinske kiseline ili neke druge kiseline. Reakcija teče veoma brzo, tako, da već pri dodatku nekoliko kapi odgovarajuće kiseline, dolazi do taloženja soli. Međutim, kvantitativno izdvajanje soli bilo je tek onda završeno, kada se je dodala ekvimolekularna količina kiseline. Hlađenjem i uz stalno miješanje, izdvajao se je voluminozan talog stabilnog spoja koji se je veoma lako mogao prekrystalizirati. Osobito dobre rezultate dobivali smo kod priređivanja bromida i pikrata. Potpuno identične rezultate postigli smo kada smo polazili od soli amina i dodavali im aldehid. Najbolje rezultate smo dobivali kada smo upotrebili upravo onoliko otapala koliko je bilo potrebno da se u njemu na toplo otopi aldehid i amin.

Prekrystalizaciju dobivenog spoja smo vršili iz vode, uz dodatak malih količina odgovarajuće kiseline, ili iz etanola, metanola odnosno acetona. Sve prekrystalizacije smo vršili iz malih volumena odgovarajućeg otapala. Velike količine otapala zahtijevale su dulje uparavanje, što je dovođilo ili do hidrolize već nastalih spojeva ili do osmoljavanja.

Izrada mikroanaliza azometina skopčana je sa dosta velikim poteškoćama, jer azometini teško gube vodu, a ako se sušenje vrši na višim temperaturama, onda dolazi do djelimičnog raspadanja azometina.

Da bismo odredili pravu konstituciju azometina, tj. da bi odredili da li priređeni spojevi sadrže kristalnu vodu ili ne sadrže, prethodno smo analizirali spoj sušen u visokom vakuumu na sobnoj temperaturi. Poslije toga smo supstanciju sušili na 60° do konstantne težine i ponovno izradili mikroanalizu. Često spojevi sušeni i na povišenoj temperaturi nisu bili bezvodni produkti, nego su takvim načinom sušenja gubili samo jedan dio vode. S druge strane, u nekim slučajevima sušenje supstancije na višoj temperaturi morali smo izbjegavati, jer dobiveni rezultati mikroanalize za C, H, odnosno N istog uzorka spoja sušenog na raznim temperaturama bili su različiti.

Kod soli azometina zapazili smo, da su hidrohloridi i hidrobromidi u većini slučajeva sadržavali vodu, dok su pikrati bili bezvodne supstancije.

Sve tačke tališta određene su na Koflerovom mikroskopu sa stoljećem za zagrijavanje.

Prema naprijed navedenim metodama priredili smo slijedeće azometine:

1. **N-(2-Pirilmtilen)-anilin.** Priređen je metodom a) iz ekvimolekulskih količina pirol-2-aldehida i anilina. Iz etanola svijetlosmeđi kristali. T. t. $92-94^{\circ}$.
Anal.: 4,222 mg supst.: 12,034 mg CO₂ i 2,330 mg H₂O
C₁₁H₁₆N₂ (170,2)
Rač.: C 77,62%, H 5,92%
Nađ.: C 77,76%, H 6,18%

2. **N-(3-Karbetoksi-2,5-dimetil-4-pirilmetilen)-anilin.** Priređen je metodom b) iz ekvimolekulskih količina 2,5-dimetil-3-karbetoksipirrol-4-aldehida i anilina. Prekristalizacijom iz metanola dobiveni su žuti kristali. T. t. 152—153°. Spoj sušen u visokom vakuumu na sobnoj temperaturi:
 Anal.: 5,558 mg supst.: 12,731 mg CO₂ i 3,675 mg H₂O
 C₁₆H₁₈O₂N₂ · 2H₂O (306,35)
 Rač.: C 62,72%, H 7,24%
 Nađ.: C 62,51%, H 7,23%
 Spoj sušen u visokom vakuumu na 60°:
 Anal.: 4,646 mg supst.: 0,408 ml N₂ (722 mm Hg, 22°)
 C₁₆H₁₈O₂N₂ · H₂O (288,37)
 Rač.: N 9,72%
 Nađ.: N 9,65%
3. **N-(3-Karbetoksi-2,5-dimetil-4-pirilmetilen)-p-anizidin.** Priređen je metodom c) iz ekvimolekulskih količina 2,5-dimetil-3-karbetoksipirrol-4-aldehida i p-anizidina. Prekristalizacijom iz vrućeg etanola dobiveni su žuti kristali. T. t. 174—175°
 Anal.: 3,825 mg supst.: 9,502 mg CO₂ i 2,236 mg H₂O
 C₁₇H₂₀O₃N₂ (300,35)
 Rač.: C 67,99%, H 6,72%
 Nađ.: C 67,79%, H 6,54%
4. **N, N'-bis(3-karbetoksi-2,5-dimetil-4-pirilmetilen)-benzidin.** Priređen je metodom c) iz 2 mola 2,5-dimetil-3-karbetoksipirrol-4-aldehida i 1 mola benzidina. Prekristalizacijom iz etanola dobiveni su žuti kristali. T. t. 215—217°. Spoj sušen u visokom vakuumu na sobnoj temperaturi:
 Anal.: 5,104 mg supst.: 12,434 mg CO₂ i 3,037 mg H₂O
 C₃₂H₃₄O₄N₄ · 2H₂O (574,62)
 Rač.: C 63,88%, H 6,67%
 Nađ.: C 63,78%, H 6,66%
 Spoj sušen u visokom vakuumu na 60°:
 Anal.: 3,459 mg supst.: 0,340 ml N₂ (714 mm Hg, 22°)
 C₃₂H₃₄O₄N₂ · H₂O (538,62)
 Rač.: N 10,41%
 Nađ.: N 10,71%
5. **N, N'-bis(2-karbetoksi-3,5-dimetil-4-pirilmetilen)-p-fenilendiamin.** Priređen je metodom c) iz 2 mola 2,4-dimetil-5-karbetoksipirrol-3-aldehida i 1 mola p-fenilendiamina. Prekristalizacijom iz dioksana dobiveni su tamno žuti kristali. T. t. 300—302°.
 Anal.: 4,079 mg supst.: 10,140 mg CO₂ i 2,421 mg H₂O
 C₂₉H₃₀O₄N₄ (452,53)
 Rač.: C 67,52%, H 6,54%
 Nađ.: C 67,53%, H 6,64%
6. **N-(2-Karbetoksi-3,5-dimetil-4-pirilmetilen)-p-toluidin.** Priređen je metodom c) iz ekvimolekulskih količina 3,5-dimetil-2-karbetoksipirrol-4-aldehida i p-toluidina. Prekristalizacijom iz etanola dobiveni su intenzivno žuti kristali. T. t. 189°.
 Anal.: 2,515 mg supst.: 0,229 ml N₂ (722 mm Hg, 22°)
 C₁₇H₂₀O₂N₂ (284,34)
 Rač.: N 9,85%
 Nađ.: N 10,01%
 Soli azometina priredili smo prema metodi d) i to slijedeće:
1. **N-(2-Pirilmetilen)-anilin-hidrohlorid.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina pirrol-2-aldehida i anilinhidrohlorida. Prekristalizacijom iz aps. etanola dobiveni su žutozeleni kristali. T. t. 193—194,5°. Spoj se otapa u vodi i etanolu.
 Anal.: 5,590 mg supst.: 13,081 mg CO₂ i 2,687 mg H₂O
 C₁₁H₁₀N₂ · HCl (206,67)
 Rač.: C 63,92%, H 5,36%
 Nađ.: C 63,86%, H 5,14%

2. **N-(2-pirilmetilen)m-nitroanilin-hidrohlorid.** Priredjen je iz ekvimolekulskih količina pirol-2-aldehida, m-nitroanilina i 1 n sone kiseline. Prekristalizacijom iz vode dobiveni su svijetlosmeđi kristali, koji tamne zagrijavanjem do 300°.
- Anal.: 3,890 mg supst.: 7,445 mg CO₂ i 1,450 mg H₂O
 C₁₁H₉N₃O₂ · HCl (251,67)
 Rač.: C 52,49%, H 4,00%
 Nađ.: C 52,23%, H 4,17%
3. **N-(2-Pirilmetilen)-alfa-naftilamin-hidrohlorid.** Priredjen je iz ekvimolekulskih količina pirol-2-aldehida, alfa-naftilamina i 1 n sone kiseline. Prekristalizacijom iz vode dobiveni su žutozeleni kristali. T. t. 173—175°. Spoj se otapa u vodi i etanolu.
- Anal.: 4,493 mg supst.: 11,589 mg CO₂ i 2,101 mg H₂O
 C₁₅H₁₂N₂ · HCl (256,73)
 Rač.: C 70,15%, H 5,12%
 Nađ.: C 70,39%, H 5,23%
4. **N-(2-pirilmetilen)-beta-naftilamin-hidrohlorid.** Priredjen je iz ekvimolekulskih količina pirol-2-aldehida, beta-naftilamina i 1 n sone kiseline. Prekristalizacijom iz vode dobiveni su žuti kristali. T. t. 231—233°. Spoj se otapa u vodi i etanolu, ne otapa se u petroleteru.
- Anal.: 5,097 mg supst.: 13,120 mg CO₂ i 2,208 mg H₂O
 C₁₇H₁₂N₂ · HCl (256,73)
 Rač.: C 70,15%, H 5,12%
 Nađ.: C 70,24%, H 4,35%
5. **N-(2-pirilmetilen)-aminoazotoluol-hidrohlorid.** Priredjen je iz ekvimolekulskih količina pirol-2-aldehida, aminoazotoluola i 1 n HCl. Prekristalizacijom iz vruće vode dobiveni su žuto-crveni kristali. T. t. 188°. Spoj se otapa u vodi, etanolu i acetonu.
- Anal.: 5,070 mg supst.: 12,535 mg CO₂ i 2,516 mg H₂O
 C₁₆H₁₆N₄ · HCl (333,83)
 Rač.: C 67,36%, H 5,67%
 Nađ.: C 67,47%, H 5,55%
6. **N-(3-karbotoksi-2,5-dimetil-4-pirilmetilen)-anilin-hidrohlorid.** Priredjen je iz ekvimolekulskih količina 2,5-dimetil-3-karbotoksi-4-aldehida i anilinhidrohlorida. Prekristalizacijom iz etanola dobiveni su intenzivno žuti kristali. T. t. 226—227° (uz raspadanje). Spoj se otapa u vodi, etanolu i acetonu.
- Anal.: 4,122 mg supst.: 9,492 mg CO₂ i 2,203 mg H₂O
 C₁₇H₁₅O₂N₂ · HCl (306,78)
 Rač.: C 62,64%, H 6,24%
 Nađ.: C 62,84%, H 5,98%
7. **N-(3-karbotoksi-2,5-dimetil-4-pirilmetilen)-p-hloranilin-sulfat.** Priredjen je iz ekvimolekulskih količina 2,5-dimetil-3-karbotoksi-pirol-4-aldehida, p-hloranilina i 1 n sumporne kiseline. Prekristalizacijom iz metanola dobiveni su žuti kristali. T. t. 245—246°. Spoj se otapa u vodi, metanolu i etanolu.
- Anal.: 4,125 mg supst.: 7,176 mg CO₂ i 1,754 mg H₂O
 C₁₇(H₁₇O₂N₂Cl) · H₂SO₄ (402,85)
 Rač.: C 47,70%, H 4,76%
 Nađ.: C 47,47%, H 4,76%
8. **N-(3-karbotoksi-2,5-dimetil-4-pirilmetilen)-p-hloranilin-pikrat.** Priredjen je iz ekvimolekulskih količina 2,5-dimetil-3-karbotoksi pirol-4-aldehida, p-hloranilina i pikrinske kiseline. Prekristalizacijom iz vrućeg etanola dobiveni su žuti kristali. T. t. 225—226,5°.
- Anal.: 5,478 mg supst.: 9,961 mg CO₂ i 1,810 mg H₂O
 C₁₆H₁₇O₂N₂Cl · C₆H₃N₃O₇ (C₂₂H₂₀O₉N₅Cl) (533,88)
 Rač.: C 49,49%, H 3,71%
 Nađ.: C 49,62%, H 3,70%

9. **N-(3-karbetoksi-2,5-dimetil-4-pirilmetilen)-p-nitroanilin-hidrobromid.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina 2,5-dimetil-3-karbetoksipirrol-4-aldehida, p-nitroanilina i 1 n bromovodične kiseline. Prekristalizacijom iz etanola dobiveni su žuti kristali. T. t. 207—209° (uz raspadanje). Spoj sušen u visokom vakuumu na 60°:
 Anal.: 5,837 mg supst.: 10,186 mg CO₂ i 2,573 mg H₂O
 C₁₆H₁₇O₄N₃·HBr·½ H₂O (405,24)
 Rač.: C 47,43%, H 4,73%
 Nađ.: C 47,42%, H 4,93%
10. **N-(3-karbetoksi-2,5-dimetil-4-pirilmetilen)-p-nitroanilin-pikrat.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina 2,5-dimetil-3-karbetoksipirrol-4-aldehida, p-nitroanilina i pikrinske kiseline. Prekristalizacijom iz etanola dobiveni su intenzivno žuti kristali. T. t. 195—196°.
 Anal.: 4,608 mg supst.: 8,218 mg CO₂ i 1,519 mg H₂O
 C₂₀H₂₀O₁₁N₆ (544,43)
 Rač.: C 48,53%, H 3,70%
 Nađ.: C 48,67%, H 3,69%
11. **N-(3-karbetoksi-2,4-dimetil-5-pirilmetilen)-anilin-hidroklorid.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina 2,4-dimetil-3-karbetoksipirrol-5-aldehida, i anilin-hidroklorida. Prekristalizacijom iz acetona dobiveni su žuti kristali. T. t. 218—229°. Spoj se otapa u etanolu i acetonu. Spoj sušen u visokom vakuumu na sobnoj temperaturi:
 Anal.: 3,964 mg supst.: 8,577 mg CO₂ i 2,323 mg H₂O
 C₁₆H₁₅O₂N₂Cl·H₂O (324,80)
 Rač.: C 59,17%, H 6,52%
 Nađ.: C 59,05%, H 6,56%
 Spoj sušen u visokom vakuumu na 60°:
 Anal.: 4,526 mg supst.: 10,060 mg CO₂ i 2,700 mg H₂O
 C₁₆H₁₅O₂N₂Cl·½ H₂O (317,79)
 Rač.: C 60,85%, H 6,39%
 Nađ.: C 60,65%, H 6,67%
12. **N-(3-karbetoksi-2,4-dimetil-5-pirilmetilen)-p-hloranilin-hidroklorid.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina 2,4-dimetil-3-karbetoksipirrol-5-aldehida, p-hloranilina i 1 n sone kiseline. Prekristalizacijom iz etanola dobiveni su žuti kristali. T. t. 244° (uz raspadanje). Spoj se otapa u vodi, etanolu, metanolu i acetonu. Spoj sušen u visokom vakuumu na 60°:
 Anal.: 4,939 mg supst.: 9,829 mg CO₂ i 2,486 mg H₂O
 C₁₆H₁₅O₂N₂Cl₂·H₂O (359,25)
 Rač.: C 53,50%, H 5,62%
 Nađ.: C 53,76%, H 5,57%
13. **N-(3-karbetoksi-2,4-dimetil-5-pirilmetilen)-p-hloranilin-hidrobromid.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina 2,4-dimetil-3-karbetoksipirrol-5-aldehida, p-hloranilina i 1 n bromovodične kiseline. Prekristalizacijom iz vrućeg etanola dobiveni su žuti kristali. T. t. 249° (uz raspadanje). Spoj se otapa u etanolu, metanolu i acetonu. Spoj sušen u visokom vakuumu na sobnoj temperaturi:
 Anal.: 4,632 mg supst.: 8,294 mg CO₂ i 2,003 mg H₂O
 C₁₆H₁₅O₂N₂ClBr·½ H₂O (394,70)
 Rač.: C 48,69%, H 4,85%
 Nađ.: C 48,86%, H 4,84%
 Spoj sušen u visokom vakuumu na 60°:
 Anal.: 4,237 mg supst.: 7,557 mg CO₂ i 1,794 mg H₂O
 C₁₆H₁₅O₂N₂ClBr·½ H₂O (394,70)
 Rač.: C 48,69%, H 4,85%
 Nađ.: C 48,67%, H 4,74%
14. **N-(3-karbetoksi-2,4-dimetil-5-pirilmetilen)-p-hloranilin-sulfat.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina 2,4-dimetil-3-karbetoksipirrol-5-aldehida, p-hloranilina i 1 n sumporne kiseline. Prekristalizacijom iz vrućeg acetona do-

biveni su žuti kristali. T. t. 253° (uz raspadanje).

Spoj se otapa u etanolu i acetonu.

Anal.: 3,871 mg supst.: 6,799 mg CO₂ i 1,538 mg H₂O

C₁₆H₁₇O₂N₂Cl · H₂SO₄ (402,85)

Rač.: C 47,70%, H 4,76%

Nađ.: C 47,93%, H 4,45%

15. **N-(3-karbetoksi-2,4-dimetil-5-pirilmetilen)-p-hloranilin-nitrat.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina 2,4-dimetil-3-karbetoksi-pirol-5-aldehida, p-hloranilima i 1 n azotne kiseline. Prekristalizacijom iz acetona dobiveni su žutozeleni kristali. T. t. 180—181° (uz raspadanje).

Spoj se otapa u etanolu, metanolu i acetonu.

Anal.: 4,497 mg supst.: 8,652 mg CO₂ i 1,879 mg H₂O

C₁₆H₁₇O₂N₂Cl · HNO₃ (367,78)

Rač.: C 52,25%, H 4,94%

Nađ.: C 52,50%, H 4,68%

16. **N-(3-karbetoksi-2,4-dimetil-5-pirilmetilen)-p-hloranilin-oksalat.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina 2,4-dimetil-3-karbetoksi-pirol-5-aldehida, p-hloranilina i oksalne kiseline. Prekristalizacijom iz acetona dobiveni su izrazito žuti kristali. T. t. 211—213° (uz raspadanje).

Spoj se otapa u etanolu, metanolu i acetonu.

Anal.: 5,304 mg supst.: 10,581 mg CO₂ i 2,379 mg H₂O

C₁₆H₁₇O₂N₂Cl · (COOH)₂ (394,80)

Rač.: C 54,76%, H 4,85%

Nađ.: C 54,44%, H 5,02%

17. **N-(3-karbetoksi-2,4-dimetil-5-pirilmetilen)-p-hloranilin-pikrat.** Priređen je iz ekvimolekulskih količina 2,4-dimetil-3-karbetoksi-pirol-5-aldehida, p-hloranilina i pikrinske kiseline. Prekristalizacijom iz etanola dobiveni su žutozeleni kristali. T. t. 244—245°.

Spoj se otapa u etanolu, metanolu i acetonu.

Anal.: 4,646 mg supst.: 8,400 mg CO₂ i 1,480 mg H₂O

C₁₆H₁₇O₂N₂Cl · C₆H₃O₇N₃ (533,88)

Rač.: C 49,49%, H 3,71%

Nađ.: C 49,34%, H 3,57%

18. **N,N'-bis (3-karbetoksi-2,4-dimetil-5-pirilmetilen)-benzidin-dihidrohlorid.** Priređen je iz dva mola 2,4-dimetil-3-karbetoksi-pirol-5-aldehida, jednog mola bezidina i 2 mola 1 n sone kiseline. Prekristalizacijom iz vrućeg etanola dobiveni su crvenožuti kristali. T. t. 252° (tamni).

Spoj sušen u visokom vakuumu na sobnoj temperaturi:

Anal.: 4,570 mg supst.: 9,981 mg CO₂ i 2,461 mg H₂O

C₃₂H₃₄O₄N₄ · 2HCl · 2H₂O (647,58)

Rač.: C 59,35%, H 6,23%

Nađ.: C 59,60%, H 6,03%

19. **N,N'-bis (3-karbetoksi- 4-dimetil-5-pirilmetilen)-benzidin-monohidrohlorid.** Priređen je iz dva mola 2,4-dimetil-3-karbetoksi-pirol-5-aldehida, jednog mola bezidina i jednog mola 1 n sone kiseline. Prekristalizacijom iz etanola dobiveni su žuti kristali. T. t. 205°.

Anal.: 3,007 mg supst.: 0,275 ml N₂ (711 mm Hg, 23°)

C₃₂H₃₄O₄N₄ · HCl (575,09)

Rač.: N 9,74%

Nađ.: N 9,86%

Napomena: Ovaj je rad izrađen zahvaljujući materijalnoj pomoći Saveznom fondu za naučni rad.

LITERATURA

1. M. Deželić, G. Dolibić, Glasnik Društva hem. i tehnol. NRBiH 6 (1957) 11.
2. M. Deželić, B. Bobarević, Glasnik Društva hem. i tehnol. NRBiH 7 (1958) 5; 10 (1961) 6.
3. M. M. Sprung, Chem. Reviews 26 (1940) 297.
4. M. Deželić, K. Dursun-Grom, pripremljeno za štampu.
5. G. F. Smith, J. Chem. Soc. (London) (1954) 3842—3846.
6. R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz, S. W. Chain, J. Amer. Chem. Soc. 76, (1954) 4485.
E. E. Ryskiewicz, R. M. Silverstein, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5802 (1954)
R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz, C. Willard, R. C. Kochler, J. Org. Chemistry 20 (1955) 668.
7. M. Deželić, K. Grom Dursun, Glasnik Društva hemirača i tehnol. NRBiH 9 (1960) 49.
8. A. Hantsch, O. Schwab, B. 34 (1901) 822.
9. F. G. Pope, R. Fleming, J. Chem. Soc. (London), 93 (1908) 1914.
10. O. Dimroth, R. Zoepfritz, B. 35 (1902) 984.

ZUSAMMENFASSUNG

Über Azomethine der Pyrrolaldehyde. IV.

M. Deželić und K. Dursun-Grom

Folgende Kondensationsprodukte der Pyrrolaldehyde mit primären Aminen und Diaminen wurden dargestellt: N-(2-Pyrrylmethyl)-anilin, $C_{10}H_{11}N_2$, F. 92—94°; N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrryl-methylen)-anilin, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, F. 152—153°; N, N'-Bis (3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrrylmethylen)-benzidin, $C_{32}H_{34}O_4N_4$, F. 215—217°; N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrrylmethylen)-p-anisidin, $C_{17}H_{20}O_3N_2$, F. 174—175,5°; N, N'-Bis (2-Carbäthoxy-3,5-dimethyl-4-pyrrylmethylen)-p-phenylendiamin, $C_{26}H_{30}O_4N_4 \cdot H_2O$, F. 300—302°; N-(2-Carbäthoxy-3,5-dimethyl-4-pyrrylmethylen)-p-toluidin, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, F. 189°.

In der Anwesenheit von verschiedenen Säuren wurden einige schön kristallisierte Salze der Azomethine erhalten, und zwar mit guten Ausbeuten:

N-(2-Pyrrylmethyl)-anilin-hydrochlorid, $C_{11}H_{10}N_2 \cdot HCl$, F. 193—194,5°; N-(2-Pyrrylmethyl)-m-nitroanilin-hydrochlorid, $C_{11}H_9N_3O_2 \cdot HCl$, F. 300°; N-(2-Pyrrylmethyl) α -naphthylamin-hydrochlorid, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl$, F. 173—175°; N-(2-Pyrrylmethyl) β -naphthylamin-hydrochlorid, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl$, F. 231—232°; N-(2-Pyrrylmethyl)-aminoazotoluol-hydrochlorid, $C_{19}H_{18}N_4 \cdot HCl$, F. 188°; N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrrylmethylen)-anilin-hydrochlorid, $C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl$, F. 226—227°; N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrrylmethylen)-p-chloranilin-sulfat, $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl \cdot H_2SO_4$, F. 245—246°; N-(3-Carb-

äthoxy - 2,5 - dimethyl - 4 - pyrrolmethylen) - p - chloranilin - pikrat, $C_{22}H_{23}O_9N_5Cl \cdot \frac{1}{2} H_2O$; N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrrolmethylen)-p-nitroanilin-hydrobromid, $C_{16}H_{18}O_4N_3Br \cdot \frac{1}{2} H_2O$, F. 207—209° (unter Zersetzung); N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrrolmethylen)-p-nitroanilin-pikrat, $C_{22}H_{20}O_{11}N_6$, F. 195—196°; N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrrolmethylen)-anilin-hydrochlorid, $C_{16}H_{19}O_2N_2Cl \cdot H_2O$, F. 218—220°; N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrrolmethylen)-p-chloranilin-hydrochlorid, $C_{16}H_{18}O_2N_2Cl_2 \cdot H_2O$, F. 244°; N-(3-Carbäthoxy - 2,4-dimethyl-5-pyrrolmethylen)-p-chloranilin-hydrobromid, $C_{16}H_{18}O_2N_2ClBr \cdot H_2O$, F. 249° (unter Zersetzung); N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrrolmethylen)-p-chloranilin-sulfat, $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl \cdot H_2SO_4$, F. 253° (unter Zersetzung); N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrrolmethylen)-chloranilin-nitrat, $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl \cdot HNO_3$, F. 180—181° (unter Zersetzung); N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrrolmethylen)-p-chloranilin-oxalat, $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl \cdot (COOH)_2$, F. 211—213° (unter Zersetzung); N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrrolmethylen)-p-chloranilin-pikrat, $C_{22}H_{20}O_9N_5Cl$, F. 244—245°; N,N'-bis (3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl - 5 - pyrrolmethylen)-benzidin - dihydrochlorid, $C_{32}H_{36}O_4N_4Cl_2 \cdot H_2O$, F. 252°; N,N'-bis (3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrrolmethylen)-benzidin-hydrochlorid, $C_{32}H_{35}O_4N_4Cl$, F. 205°.

Primljeno 15. decembra 1964.

CHEMISCHES INSTITUT, NATURWISSENSCHAFTLICHE
FAKULTÄT, UNIVERSITÄT — SARAJEVO

POLAROGRAFSKO ODREĐIVANJE HIDRAZIDA U OBLIKU HIDRAZONA

B. Bobarević, M. Deželić i V. Jovanović

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Sarajevu

Kiselinski hidrazidi polarografski su indiferentni, međutim, ako ih se kondenzira sa aldehidima u hidrazone, mogu se polarografski kvalitativno i kvantitativno određivati. Ova je metoda pogodna i za određivanje hidrazida izonikotinske kiseline.

Kvalitativnim i kvantitativnim ispitivanjem hidrazida izonikotinske kiseline bavilo se više autora. Vršili su spektrofotometrijska,¹⁾ potenciometrijska,²⁾ volumetrijska i gravimetrijska^{3, 4)} određivanja izoniazida. Polarografski su hidrazidi indiferentni,⁵⁾ međutim, ako ih se kondenzira sa aldehidima u hidrazone mogu se polarografski određivati. U jednom našem radu istraživali smo hidrazon izonikotinske kiseline polarografski.⁶⁾ Već smo prije priredili razne hidrazone koji su kao komponentu sadržavali pirol-2-aldehid.⁷⁾ Poznata je indirektna metoda da se karbonilni spojevi kondenziraju sa Girardovim reagensom u hidrazone i zatim polarografski određuju.⁸⁾ Mi smo obrnuto kondenzirali hidrazide sa aldehidima u hidrazone.

U ovom radu istraživali smo polarografski neke hidrazone i našli da se svi dadu polarografski reducirati i da imaju dobro izražene polarografske stepenice. Zapazili smo nadalje, da hidrazoni dobiveni kondenzacijom pirol-2-aldehida sa hidrazidima aromatskih ili heterocikličkih kiselina imaju dvije polarografske stepenice kod pH 6 i uz amonijev klorid kao osnovni elektrolit, dok hidrazoni priređeni iz hidrazida alifatskih kiselina imaju samo jednu stepenicu uz iste uslove. Treću aldehidsku stepenicu, koju daju azometini,⁶⁾ nismo mogli zapaziti kod hidrazona, pri pH 6. Odatle možemo zaključiti da su hidrazoni stabilniji spojevi od azometina. Hidrazoni takođe u otopini i nakon dužeg stajanja nisu se hidrolitički razlagali.

Odatle slijedi, da je acil-hidrazonska skupina $-\text{CO}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-$ stabilnija od azometinske $-\text{N}=\text{CH}-$ grupe. Ova stabilnost vjerojatno potječe zbog mogućnosti stvaranja graničnih rezonantnih struktura. Treću aldehidsku stepenicu dobili smo tek pri nižim pH-vrijednostima ispod pH 4, što jasno ukazuje na to da do hidrolitičke razgradnje hidrazona dolazi istom u jače kiselom području. Na kraju polarografske redukcije zaostaju odgovarajući amin i amid.

Nadalje smo ispitivali kako se mijenja potencijal redukcije (poluvalni potencijal $E_{1/2}$) kod različito građenih hidrazona. Da bismo ih mogli upoređivati, vršili smo polarografiranje uz istu pH-vrijednost, pa smo uz ove uslove mogli konstatirati (vidi tabelu 1):

1. da hidrazoni iz različitih aldehida uz isti kiselinski hidrazid imaju vrlo slične vrijednosti za $E_{1/2}$,
2. da hidrazoni priređeni iz istih aldehida (pirol-2-aldehida) i različitih kiselinskih hidrazida imaju razne vrijednosti za $E_{1/2}$,
3. da hidrazoni dobiveni iz pirol-2-aldehida i hidrazida alifatskih kiselina imaju vrlo blize vrijednosti za $E_{1/2}$.

Tabela 1

| Br. | NAZIV SPOJA | SREDINA | pH | $E_{1/2}$ u V |
|-----|-------------------------------------|---|----|---------------------|
| 1. | Piral-2-izonikotinoil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,05; -1,20 |
| 2. | o-Oksibenzal-izonikotinoil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,06; -1,25 |
| 3. | Benzal-izonikotinoil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,10; -1,24 |
| 4. | Piral-2-p-oksibenzoil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,34; -1,65 |
| 5. | Piral-2-saliciloil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,32; -1,63 |
| a) | Piral-2-saliciloil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl + HCl 96% etanol | 4 | -1,01; -1,30; -1,53 |
| b) | Piral-2-saliciloil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl + NH_4OH 96% etanol | 10 | -1,44; -1,71 |
| 6. | Piral-2-benzoil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,35; -1,66 |
| 7. | Piral-2-formil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,35 |
| 8. | Piral-2-acetil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,37 |
| 9. | Dipiral-2-tartaroil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,32 |
| 10. | Dipiral-2-malonil-hidrazon | 0,1M NH_4Cl 96% etanol | 6 | -1,30 |

Na osnovu ovih ispitivanja možemo zaključiti, da polarografska metoda može poslužiti za kvalitativno dokazivanje i kvantitativno određivanje hidrazida, napose hidrazida izonikotinske kiseline, ako se prethodno prevedu u odgovarajuće hidrazone.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sva mjerenja vršili smo sa polarografom »RADIOMETER« Copenhagen, Typ PO 3h. Koncentracije ispitivanih supstancija bile su 10^{-2} M u svježe destiliranom 96%-tnom etanolu. Kod hidrazona, koji su se slabije otapali, smanjili smo koncentraciju na 10^{-3} M. Kao osnovni elektrolit poslužila nam je 0,1 M vodena otopina amonijeva klorida, uz dodatak tiloze. Za mjerenje uzimali smo 1 ml otopine hidrazona i 9 ml 0,1 M NH_4Cl , tako da je koncentracija hidrazona iznosila 10^{-3} M odnosno 10^{-4} M. Kod većine mjerenja bila je pH-vrijednost otopine oko 6, uz osnovni elektrolit 0,1 M NH_4Cl . U nekim samo slučajevima poslužili smo se puferom načinjenim od 0,1 M $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ odnosno 0,1 M $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,1$ M HCl.

Otopine smo priređivali neposredno pred snimanje. Međutim, da bi ispitali stabilnost hidrazona ponovili smo mjerenje u kraćem i dužem vremenskom razdoblju. Rezultati mjerenja i nakon šest mjeseci bili su identični sa onima sa svježim otopinama. U ovisnosti o koncentraciji otopine hidrazona mijenjala se samo visina stepenice dok je vrijednost $E_{1/2}$ ostala ista. Promjena pH-vrijednosti znatno utiče na potencijal izlučivanja kod hidrazona. Sa porastom pH-vrijednosti potencijal $E_{1/2}$ pomjera se prema negativnijim vrijednostima, a pri smanjenju pH-vrijednosti, pomjera se u obrnutom smjeru. Kod nižih pH- vrijednosti visina polarografske stepenice se smanjuje zbog hidrolize hidrazona.

Polarografska mjerenja vršili smo na konstantnoj temperaturi $20^\circ \pm 2$. Prije svakog mjerenja uvodili smo kroz ispitivanu otopinu oko 15 min. struju čistog vodika, radi uklanjanja kisika. Kao katoda služila nam je živina elektroda koja kaplje, a kao anoda zasićena kalomel-elektroda. Vrijeme kapanja Hg iznosilo je u 0,1 M NH_4Cl , uz -1 V, 3,5 sekunde. Visina stupca žive iznad kapajuće živine elektrode iznosila je 40 cm. Brzina iskapavanja iznosila je 2,13 mg/sek.

LITERATURA

1. N. Scott, *Pharmac. Journ.*, **169** (1952) 165.
2. A. Berka, J. Zyka, *Pharm. (Prag)*, **13** (1958) 81.
3. M. Mladenović, Z. Blagojević, Đ. Živanović, *J. Pharm. Belge*, **11/12** (1958) 559.
4. Đ. Živanović, Z. Blagojević, M. Mladenović, *Arhiv za farmaciju, Beograd*, **5** (1964) 273.
5. E. Seo, T. Kuvana, *J. electr. Chem.* **5** (1963) 417.
6. M. Deželić, A. Lacković, M. Trkovnik, *Croatica Chemica Acta*, **39** (1960) 31.
7. B. Bobarević, M. Deželić, V. Jovanović, *Glasnik hem. i tehnol. BiH, Sarajevo*, **11** (1962) 79.
8. P. Zuman, *Organic Polarographic Analysis*, Pergamon Press, Oxford (1964) p. 125.

ZUSAMMENFASSUNG

Über die polarographische Bestimmung der Hydrazide in Form von Hydrazonen

B. Bobarević, M. Deželić und V. Jovanović

Die Hydrazide sind polarographisch indifferent, doch wenn man sie mit entsprechenden Aldehyden kondensiert, entstehen polarographisch reduzierbare Hydrazone. Somit besteht die Möglichkeit Hydrazide polarographisch qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Diese Methode ist auch für die Bestimmung von Isonikotinsäurehydrazid geeignet.

Primljeno 15. decembra 1964.

CHEMISCHES INSTITUT DER MEDIZINISCHEN
FAKULTAT, SARAJEVO

ETERIČNO ULJE IZ CVIJETA HERCEGOVAČKOG DUHANA

4. Saopštenje*)

S. Kapetanović

Šumarski fakultet, Univerzitet u Sarajevu

Ekstrakcijom svježeg duhanskog cvijeta sa lakim benzinom do-
bijen je »essence absolue« sa prinosom od 1,1%¹). Essence absolue
(863 g) je podvrgnut destilaciji sa vodenom parom. Na taj način je
odvojeno eterično ulje od neisparljivih supstanci. Destilacija je tra-
jala 30 sati. Prinos eteričnog ulja iznosio je 53%, a prinos neispar-
ljivih supstanci 45,2%. Prilikom destilacije dobijeno je 50 litara
destilacione vode.

Destilaciona voda bila je bistra i imala je intenzivan i prijatan
miris. Pokazivala je kiselu reakciju. Sa fuksinom je davala poziti-
vnu reakciju. Sve ovo ukazivalo je na to da se u destilacionoj
vodi nalazi rastvorena znatna količina isparljivih supstanci. Zbog
toga je destilaciona voda podvrgnuta posebnom ispitivanju.

Ispitivanje destilacione vode. Isparljive supstance rastvorene u
destilacionoj vodi koncentrisane su redestilacijom (kohobacijom). Za
vrijeme kohobacije destilat je sakupljan u frakcijama. Svaka frak-
cija iznosila je 500 ml. Sve frakcije su ispitane na fizičke i hemijske
konstante. Rezultati ispitivanja prikazani su u slijedećoj tabeli.

| Frakcija | Zapremina ml | $d_{15/15}$ | n_{20}^D | Kiseline mg KOH | Esteri mg KOH | Primjedba |
|----------|-----------------|-------------|------------|--------------------|------------------|--------------|
| 1 | 500 | 0,9980 | 1,3338 | 68,2 | 57,5 | opalescentna |
| 2 | 500 | 0,9992 | 1,3334 | 40,9 | 31,3 | opalescentna |
| 3 | 500 | 0,9996 | 1,3332 | 34,2 | 15,9 | bistra |
| 4 | 500 | 0,9998 | 1,3331 | 13,6 | 6,4 | bistra |
| 5 | 500 | 1,0000 | 1,3330 | 6,8 | 0 | bistra |

*) 3. Saopštenje: Glasnik Društva hem. i tehnol. NR BiH 8 (1959) 57.

Prve dvije frakcije bile su opalescentne i to druga vrlo slabo. Ostale tri frakcije bile su potpuno bistre. Sve frakcije su imale veoma prijatan i prilično intenzivan miris. Sa Schiffovim reagensom davale su pozitivnu reakciju. Reagirale su momentano i sa 2,4-dinitrofenil-hidrazin-hloridom što je neosporno ukazivalo na prisutnost aldehida. Intenzitet reakcija je postepeno opadao idući od prve frakcije prema šestoj. Sve su frakcije reducirale rastvor KMnO_4 . Sa FeCl_3 (vodeni rastvor) davale su negativnu reakciju, pa se na osnovu toga može pretpostaviti da fenoli nisu prisutni. Sa benzoil-hloridom prve tri frakcije davale su pozitivnu reakciju (miris na voće). Intenzitet reakcije je postepeno opadao idući od prve frakcije prema trećoj.

Na osnovu izvršenih ispitivanja može se zaključiti da sadržaj rastvorenih supstanci u destilatu za vrijeme kohobacije postepeno opada i približava se nuli. Zbog toga su samo prve tri frakcije upotrebljene kao materijal za izolaciju i identifikaciju isparljivih supstanci rastvorenih u vodi. To je učinjeno na slijedeći način: redestilaciona voda je najprije neutralisana sa $\text{N}/2$ KOH pa nakon toga podvrgnuta ponovnoj destilaciji. Destilat je sadržavao neutralna jedinjenja, a alkalni ostatak nakon destilacije kisela jedinjenja.

NEUTRALNA JEDINJENJA. Destilat u kome su se nalazila neutralna jedinjenja bio je jako razblažen. Neutralna jedinjenja koncentrisana su redestilacijom. Redestilacija je izvršena dva puta. Svaki put je destilisano na polovicu prvobitne zapremine.

Aldehidi. Destilat, koncentrisan redestilacijom, bio je potpuno bistar i davao veoma intenzivnu reakciju sa Schiff-ovim reagensom. To je sve ukazivalo na prisutnost nekog nižeg aldehida.

Jedan mali dio destilata oksidisan je sa N-AgNO_3 prema Hue-linovoj metodi²⁾). Proizvod oksidacije imao je miris na sirćetnu i izovalerijansku kiselinu.

Ostatak destilata tretiran je sa 2,4-dinitrofenil-hidrazin-hloridom. Na taj način izdvojeni su aldehidi u obliku hidrazona (prinos 0,015 g). Hidrazoni nisu imali oštru tačku topljenja.

Alkoholi. Filtrat nakon taloženja hidrazona podvrgnut je destilaciji. Dobijeni destilat podijeljen je na dva dijela. Veći dio je upotrebljen za izolaciju estera, a manji dio za izolaciju i identifikaciju etanola. Etanol je identifikovan pomoću p-nitro-benzoil-hlorida po Staudingeru⁴⁾).

Esteri. Veći dio destilata prokuhan je sa p-nitro-benzoil-hloridom. Nakon toga izvršena je vakuum-destilacija. Dobijeni destilat saponifikovan je po Staudingerovoj metodi⁴⁾). Alkalni rastvor nakon saponifikacije podvrgnut je destilaciji. Prvih 5 ml destilata je ekstrahirano sa eterom, pa onda obrađeno sa p-nitro-benzoil-hloridom. U esterskom ekstraktu nije konstatovano prisustvo viših alkohola. Reakcija sa p-nitro-benzoil-hloridom bila je negativna.

KISELA JEDINJENJA. Alkalni rastvor nakon destilacije neutralnih jedinjenja obrađen je sa $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$ a zatim sa čvrstim NaHCO_3 . Bikarbonatni rastvor je ekstrahiran sa eterom. Eterski ekstrakt nije sadržavao fenole.

Kiseline slabo rastvorljive u vodi. Vodeni bikarbonatni rastvor je tretiran sa $2N-H_2SO_4$ do kisele reakcije pa nakon toga ekstrahiran sa eterom. Eterski ekstrakt je uparen na polovicu i kiseline određene kvantitativno pomoću Fendler-Frankove metode (5). Nađeno je da eterski ekstrakt sadrži 0,25 g kiselina.

Djelovanjem $2N-H_2SO_4$ na soli ovih kiselina razvijao se veoma intenzivan miris na kaprilnu i izovalerijansku kiselinu. Ove dvije kiseline identifikovane su u smjesi pomoću papirnate hromatografije po metodi Reid-Lederer³⁾.

Kiseline rastvorljive u vodi. Kiseli vodeni rastvor, nakon ekstrakcije sa eterom, podvrgnut je destilaciji. Destilat je pokazivao veoma slabu reakciju sa $HgCl_2$ pa je na osnovu toga zaključeno da je prisutna mravlja kiselina u tragovima. Destilat je zatim neutralisan sa KOH i sadržaj kiselina određen po Fendler-Frankovoj metodi⁵⁾. Nađeno je da destilat sadrži 0,054 g kiselina.

Djelovanjem $2N-H_2SO_4$ na soli ovih kiselina razvijao se veoma intenzivan miris na sirćetnu kiselinu. Sirćetna kiselina je identifikovana pomoću As_2O_3 (kakodil-reakcija).

ZAKLJUČAK

Na osnovu naprijed navedenih istraživanja može se zaključiti slijedeće:

— ako se essence absolue od svježeg duhanskog cvijeta podvrgne destilaciji sa vodenom parom, onda se jedan dio lako isparljivih supstanci nalazi rastvoren u destilacionoj vodi;

— destilaciona voda sadrži aldehide, slobodne alkohole, estere i slobodne kiseline;

— identifikovan je slobodni etil-alkohol, slobodna sirćetna i izovalerijanska kiselina i esterifikovana sirćetna kiselina. Među aldehidima se po svoj prilici nalazi acetat-aldehid i izovaler-aldehid, a među slobodnim kiselinama vjerovatno mravlja kiselina u tragovima.

LITERATURA

1. H. Kurt, S. Kapetanović: Glasnik Društva hemičara NR BiH, **6** (1957) 17.
2. F. E. Huelin: Austral. J. Sci., Res., **5 B** (1952) 328.
3. R. L. Reid, M. Lederer: Biochem. J., **60** (1951) 50.
4. Staudinger: Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, Berlin 1955.
5. G.Fendler, L. Frank: Ztschr. f. angew. Ch., **22** (1909) 255.

ABSTRACT

The Essential Oils from Tobacco Flowers of Herzegovina

Fourth Communication

S. Kapetanović

Extraction of fresh tobacco flowers with »benzinum petrolei« yielded a greenish, oily absolute. The »absolute« was separated by steam distillation into volatile and unvolatile portions. The distilla-

tion water obtained by the steam distillation contained various water soluble constituents.

A slight excess of $n/2$ KOH was added to the distillation water and volatile neutral compounds were separated by distillation. The solution containing water soluble neutral compounds was very dilute. It was concentrated by redistillation. Distillate contained aldehydes, alcohols and esters. For the separation of aldehydes the distillate was treated with 2,4-dinitrophenylhydrazine chloride. For the separation of alcohols the distillate was treated with p-nitrobenzoyl chloride. Free ethyl alcohol and combined acetic acid were identified among the neutral compounds.

The alkaline solution resulting from the distillation of the volatile neutral compounds contained only acids. Phenols were not detected. The alkaline solution was acidified with sulfuric acid and volatile acids were separated by distillation. Acetic acid was identified in volatile water-soluble acids. n-Caprylic acid and isovaleric acid were identified in volatile water insoluble acids (identification by paper chromatography).

Primljeno 26. marta 1965.

FACULTY OF FORESTRY
UNIVERSITY OF SARAJEVO

ETERIČNO ULJE IZ CVIJETA HERCEGOVAČKOG DUHANA

.5 Saopštenje*

S. Kapetanović

Šumarski fakultet, Univerzitet u Sarajevu

Essence absolue dobijen ekstrakcijom iz svježeg duhanskog cvijeta sadržavao je 45,2% neisparljivih supstanci¹⁾. Neisparljive supstance bile su zelene i guste kao med. Na papiru su ostavljale trajnu mrlju. Njihov miris bio je neprijatan i podsjećao je na pokvareno (užegnuto) ulje.

Prethodna ispitivanja neisparljivih supstanci

Neisparljive supstance rastvarale su se u hloroformu, benzolu, ugljen-disulfidu, eteru i acetonu. U petroleteru i sirćetnoj kiselini su se takođe rastvarale, ali je dobijeni rastvor opalescentan. Na osnovu ispitivanja u sunčanoj svijetlosti¹⁾ dokazano je da zelena boja neisparljivih supstanci potiče od hlorofila. Ispitivanjem fizikalno-hemijskih konstanti dobijeni su slijedeći rezultati:

$d_{15/15} = 0,9277$; $n^{20} = 1,4954$; $\alpha = + 30^{\circ}$; KB = 24,6; EB = 46,4

D
(prije acetiliranja); EB = 75,2 (nakon acetiliranja); jodni broj JB = 107,9. Akroleinska reakcija bila je pozitivna.

Na osnovu izvršenih ispitivanja može se zaključiti da neisparljive supstance sadrže slobodne kiseline, estere i gliceride viših masnih kiselina.

Saponifikacija neisparljivih supstanci izvršena je pomoću Chibnallove metode²⁾. Za saponifikaciju je upotrebljeno 60,45 g neisparljivih supstanci. Benzolski rastvor neisparljivih supstanci kuhan je tri sata uz povratno hladilo sa alkoholnim rastvorom KOH. Nakon

*) 4. Saopštenje: ovaj Glasnik str. 51.

dodavanja vode reakciona smjesa se razdvojila na dva sloja. Benzolski sloj sadržavao je neutralna jedinjenja, a vodeni alkalični sloj, kiseline u obliku kalijumovih soli. Nakon isparavanja benzola dobijeno je 40,5 g neutralnih jedinjenja, što predstavlja 67%. Na kisela jedinjenja prema tome otpada 33%.

KISELA JEDINJENJA. Vodeni alkalični sloj je najprije koncentrisan isparavanjem na vodenom kupatilu. Nakon toga je obrađen sa 2N- H_2SO_4 do kisele reakcije (lakmus) i podvrgnut destilaciji sa vodenom parom. Na taj način odvojene su isparljive kiseline od neisparljivih. Isparljive kiseline nalazile su se u destilatu, a neisparljive u zaostatku nakon destilacije.

Isparljive kiseline se nisu mogle potpuno odvojiti destilacijom. Nakon dva sata destilacije reakcija destilata bila je još kisela. Destilat je zatim ekstrahiran sa eterom. Isparavanjem eterskog ekstrakta dobijene su isparljive, u vodi teško rastvorljive kiseline. Prinos kiselina iznosio je 1,4 g ili 4,2% računato na polaznu supstancu. Kiseline su imale intenzivan miris na kaprilnu i izovalerijansku kiselinu. Prisutnost ovih kiselina dokazana je papirnatom kromatografijom³).

Vodeni rastvor nakon ekstrakcije sa eterom podvrgnut je destilaciji. Predestilisana je jedna trećina prvobitne zapremine. Destilat je zatim neutralisan sa KOH (fenolftalein) i sadržaj kiselina određen je po Fendler-Frankovoj metodi⁴). Sadržaj isparljivih, u vodi rastvorljivih kiselina iznosio je 0,6% (računato na polaznu supstancu). Djelovanjem 2N- H_2SO_4 na soli ovih kiselina razvijao se miris na sirćetnu kiselinu. Sirćetna kiselina je identifikovana i pomoću kakodil-reakcije.

Neisparljive kiseline. Zaostatak nakon destilacije isparljivih kiselina sa vodenom parom sadržavao je neisparljive kiseline. Dobijeno je 18,13 g zaostatka u obliku guste, zelene tečnosti. Neisparljive kiseline su prečišćene pomoću Chibnall-ove metode⁵). Nakon prečišćavanja kiseline su imale prilično visok jodni broj (JB = 84,6), što je ukazivalo na prisutnost nezasićenih kiselina. Nezasićene kiseline odvojene su od zasićenih pomoću Twitchellove metode⁶).

Izdvojene nezasićene kiseline imale su visok jodni broj (JB = 140,6) i sadržavale su oleinsku i linolnu kiselinu. Oleinska kiselina identifikovana je metodom po Lapworth-Mottramu⁷), a linolna kiselina metodom po Mearau⁸).

Zasićene kiseline bile su potpuno čvrste i imale su parafinski izgled. Mali jodni broj (JB = 3,8) ukazivao je na prisutnost nezasićenih kiselina. Nakon prečišćavanja određena je molekulska težina pomoću neutralizacionog broja. Na osnovu dobijene vrijednosti za molekulsku težinu (MT = 266) može se pretpostaviti da se radi o palmitinskoj kiselini.

NEUTRALNA JEDINJENJA. U benzolskom sloju poslije izvršene saponifikacije nalazila su se neutralna jedinjenja. Nakon odvajanja bezola dobijeno je 40,5 g neutralnih jedinjenja što predstavlja 67% računato na neisparljive supstance.

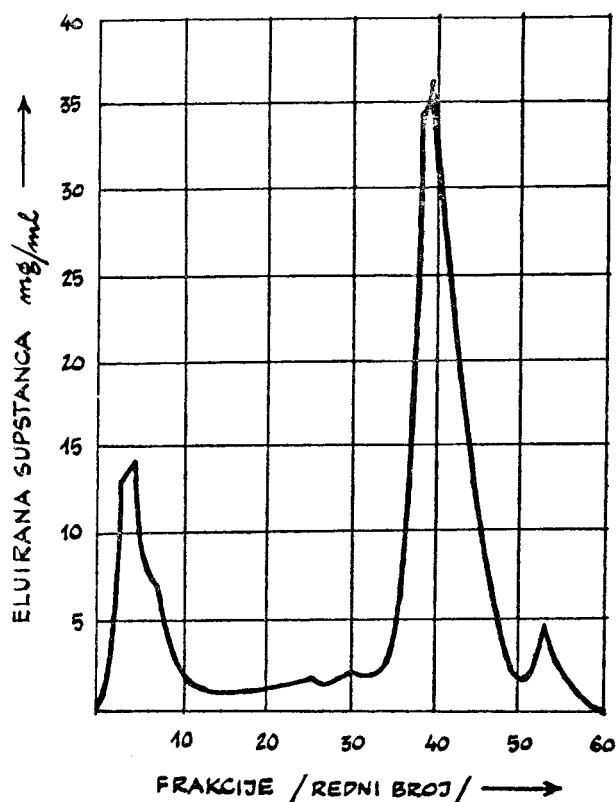
Neutralna jedinjenja bila su viskozna kao med. Imala su crvenosmeđu boju i dosta prijatan miris. U petroleteru su se potpuno rastvarala, a u etanolu samo djelomično. Imala su slijedeće fizikalno-hemijske konstante: $n_{D}^{20} = 1,5072$; $\alpha = +14^{\circ}$; $KB = 0$; $EB = 0$ (prije acetiliranja); $EB = 48,4$ (nakon acetiliranja).

Neutralne supstance podvrgnute su vakuum-frakcioniranoj destilaciji u struji azota. Temperatura destilacije iznosila je $80-160^{\circ}\text{C}$, a pritisak $0,2\text{ mm/Hg}$. Na taj način dobijeno je $23,5\text{ g}$ destilata i 17 g zaostatka nakon destilacije.

Destilat je bio tečan, potpuno bezbojan i bez mirisa. Prečišćen je destilacijom preko metalnog natrijuma. Nakon prečišćavanja imao je slijedeće konstante: $tk_{0,2} = 98-157^{\circ}\text{C}$; $d_{15\ 15} = 0,8512$; $\alpha = 0^{\circ}$; $n_{D}^{20} = 1,4693$; $EB = 0$ (nakon acetiliranja). Tetranitro-metan test⁹) bio je pozitivan. Na osnovu izvrešnih ispitivanja može se zaključiti da se destilat sastoji od nezasićenih ugljovodonika.

Zaostatak nakon destilacije bio je polučvrst i imao je crvenosmeđu boju. Rastvarao se u petroleteru, eteru, benzolu i etil-acetatu. Imao je slijedeće konstante: $EB = 0$ (prije destiliranja); $EB = 50$ (nakon acetiliranja); $JB = 90,5$. Pomoću adsorpcione hromatografije zaostatak je razdvojen na ugljovodoničnu i alkoholnu frakciju.

Razdvajanje je izvršeno na koloni sa silicijumovom kiselinom¹⁰). Prečnik kolone iznosio je $4,3\text{ cm}$ a visina 70 cm . U koloni se nalazilo 340 g SiO_2 (Mallincrodt). Za eluiranje je upotrebljena slijedeća serija rastvarača: čisti petroleter, čisti benzol, smjesa benzola i etil-acetata i čisti etil-acetat. Eluat je hvatan u frakcijama od 50 ml . Količina eluirane supstance određivana je posebno u svakoj frakciji



vaganjem (nakon isparavanja rastvarača). Rezultati razdvajanja prikazani su na hromatogramu (vidi sliku).

Na apscisu hromatograma uneseni su redni brojevi frakcija, a na ordinatu njihove »gustine« tj. miligrami eluirane supstance u 1 mililitru eluata. Hromatogram pokazuje 3 maksimuma. Prvi maksimum za eluent petrol-eter (frakcije od 1—10), drugi za eluent benzol-etilacetat (frakcije od 36—49) i treći za čisti etilacetat (frakcije od 50—60). U frakcijama koje grade prvi maksimum nalaze se ugljovodonici, a u frakcijama koje sačinjavaju drugi maksimum nalaze se alkoholi.

Ugljovodonici: Frakcije od 1—10 su rastavljene i prečišćene vakuum destilacijom preko metalnog natrijuma. Destilat je bio tečan, potpuno bezbojan i bez mirisa (prinos 3 g). Imao je slijedeće konstante: $t_{k,2} = 100—160^{\circ}\text{C}$; $d_{20}^{20} = 0,8520$; $\alpha = 0^{\circ}$; $n_{D}^{20} = 1,4703$; EB = 0 (nakon acetiliranja). Reakcija sa tetranitro-metanom bila je pozitivna.

Na osnovu izvršenih ispitivanja može se zaključiti da se radi o nezasićenim ugljovodonicima. Ugljovodonici su podvrgnuti vakuum fracioniranoj destilaciji u struji azota. Upotrebljena je aparatura za mikro-destilaciju sa kolonom Widmer¹⁰). Rezultati destilacije prikazani su u tabeli.

| Frakcije | Tačka ključanja | Pritisak mm/Hg | Destilat mg | n_{D}^{20} |
|----------|-----------------|----------------|-------------|--------------|
| 1 | 90—108 | 0,02 | 213 | 1,4531 |
| 2 | 112—118 | 0,02 | 332 | 1,4560 |
| 3 | 116—117 | 0,02 | 821 | 1,4611 |
| 4 | 120—122 | 0,02 | 1113 | 1,4622 |
| 5 | 122—125 | 0,02 | 411 | 1,4720 |

Frakcije 3 i 4 su sastavljene i podvrgnute ponovo fracioniranoj vakuum-destilaciji u struji azota. Nakon više puta ponovljene destilacije izdvojeno je oko 2 ml ulja sa stalnom tačkom ključanja. Konstante ovog ulja bile su slijedeće: $t_{k,2} = 120—121^{\circ}\text{C}$; $n_{D}^{20} = 1,4622$; $d_{20}^{20} = 0,8193$. Jedan dio ovog ulja upotrebljen je za hidrogenaciju, a drugi dio za dobijanje ultravioletnog i infracrvenog spektra.

Hidrogenacija je izvedena u prisustvu oksida platine. Na 0,48 mg ulja uzeto je 25 mg oksida platine. Apsorbovano je 69,8 ml vodonika (korigovano na 0°C i 760 mm/Hg).

Ultravioletni spektar pokazuje apsorpciju sa maksimumom na 230 $m\mu$, $\log E = 4,2$, što je karakteristično za jedinjenje sa dvostrukom vezom.

Infracrveni spektar pokazuje apsorpciju na 6,27 μ koja upućuje na konjugovanu dvostruku vezu i 7,25 μ , odnosno 7,32 μ , što ukazuje na izopropilnu grupu.

Na osnovu gore navedenih ispitivanja može se zaključiti da se vjerovatno radi o fitadijenu koji je nedavno otkriven u fer-

mentovanom duhanskom listu. Na fitadijen upućuju i rezultati elementarne analize koji se dobro slažu sa teoretskim.

Računato: C = 86,25% H = 13,75%

Nađeno: C = 86,72% H = 13,50%

Alkoholi. Frakcije od 36 do 46 (ukupno 10,3 g) su sastavljene i acetilirane. Acetiliranje je izvedeno sa anhidridom sirćetne kiseline u piridinu po Ogg-Porterovoj metodi¹¹). Acetilirana supstanca je zatim podvrgnuta vakuum-frakcioniranoj destilaciji u struji azota. Na taj način je dobijeno 1,75 g destilata. Zaostatak destilacije iznosio je 8,45 g.

Zaostatak nakon destilacije bio je čvrst. Imao je crvenosmeđu boju i slijedeće fizikalno-hemijske konstante: $\alpha = +15^\circ$; KB = 0; EB = 32; JB = 123. Pokazivao je pozitivnu reakciju na estere¹²). Potpuno se rastvarao u eteru, petrol-eteru i benzolu. U toplom etanolu se rastvarao samo djelomično. Kristalizacija iz petroleterskog, benzolskog i alkoholnog rastvora nije uspjela.

Destilat je bio polučvrst i imao je svijetlo-zelenu boju. Pokazivao je veoma intenzivnu reakciju na estere¹²). Reakcija sa tetranitro-metanom bila je negativna. Destilat je prečišćen adsorpcionom hromatografijom.

Hromatografsko prečišćavanje destilata izvedeno je na koloni sa silicijumovom kiselinom¹⁰). Za eluiranje upotrebljena je slijedeća serija rastvarača: čisti petroleter, smjesa petroletera i benzola, čisti benzol, smjesa benzola i etil-acetata i čisti etil-acetat. Eluat je hvaćen u frakcijama od 20 ml. Dobijeno je ukupno 40 frakcija. Sve frakcije ispitane su na estere (hidroksil-amin test po Feiglu). Na osnovu ispitivanja moglo se zaključiti da se esteri nalaze koncentrovani u frakcijama sa rednim brojem od 14 do 23. Ove frakcije su sastavljene. Nakon otparavanja rastvarača dobijeno je 0,958 g eluirane supstance. Eluirana supstanca bila je čvrsta i pokazivala je tendenciju da kristalizira.

Molekulska težina eluirane supstance određena je saponifikacijom. Za saponifikaciju 250 mg supstance utrošeno je 8,6 ml n/10 KOH, pa prema tome molekulska težina iznosi 291. Na osnovu dobijene vrijednosti može se pretpostaviti da je eluirana supstanca cetil-acetat $C_{18}H_{36}O_2 = 284$.

Na ovakav zaključak upućuje i ispitivanje neutralnih proizvoda saponifikacije. Neutralni proizvodi saponifikacije (0,3 g) rastavljeni su vakuum-frakcioniranom destilacijom na tri frakcije. Upotrebljena je aparatura za mikrodestilaciju sa kolonom Widmer¹⁰). Sve tri frakcije podvrgnute su elementarnoj analizi. Dobijene vrijednosti za C i H kod jedne frakcije se vrlo dobro slažu sa teoretskim vrijednostima za cetil-alkohol.

Računato: C = 79,34% H = 14,05%

Nađeno: C = 79,29% H = 13,90%

ZAKLJUČAK

Na osnovu izvršenih ispitivanja može se zaključiti slijedeće: Essence absolue dobijen ekstrakcijom iz svježeg duhanskog cvijeta sadrži 45,2% neisparljivih supstanci. Neisparljive supstance saстоje se od slobodnih kiselina, estera i glicerina viših masnih kiselina.

Neisparljive supstance mogu se razložiti saponifikacijom na dva dijela: na kiseline (33%) i na neutralna jedinjenja (67%).

Među kiselinama nalaze se sirćetna, kaprilna, izovalerijanska, oleinska, linolna i vjerovatno palmitinska kiselina.

Neutralna jedinjenja mogu se razložiti frakcioniranom destilacijom i adsorbciomom hromatografijom na alkoholnu i ugljovodoničnu frakciju. Iz ugljovodonične frakcije izdvojen je jedan nezasićeni ugljovodonik, vjerovatno fitadien. Iz alkoholne frakcije izdvojen je jedan alkohol za koga se smatra da je cetil-alkohol.

LITERATURA

1. S. Kapetanović: Glasnik Društva hem. i tehnol. NR BiH **8** (1959) 57.
2. A. C. Chibnall, S. H. Piper, A. Pollard, J. A. B. Smith, E. F. Williams: Biochem J., **25** (1931) 2095.
3. R. L. Reid, M. Lederer: Biochem. J. **60** (1951) 50.
4. G. Fendler, L. Frank: Ztschr. f. angew. Chem. **22** (1909) 22.
5. A. C. Chibnall, A. L. Latner, E. F. Williams, C. A. Ayre: Biochem. J., **28** (1934) 313.
6. E. Twitschell: J. Industr. Engng. Chem., **13** (1921) 802.
7. A. Lapworth, E. N. Mottram: J. Chem. Soc., (1925) 1628.
8. M. L. Meara: Fats and other Lipids: Peach, Tracey: Modern Methodes of Plant Analysis, Vol. II, Berlin 1955, p. 353.
9. E. Heilbronner: Helv. chim. Acta, **36** (1953) 1121.
10. E. Demole: Thèse de doctorat, Paris 1959.
11. Mitchell, Kolthoff, Proskauer, Weissberger: Organic Analysis, Vol. I, p. 26.
12. F. Feigl: Spot Tests in Organic Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1956, p. 237.

ABSTRACT

The Essential Oils from Tobacco Flowers of Herzegovina

Fifth Communication

S. Kapetanović

The absolute of fresh tobacco flowers was separated by steam distillation into volatile and unvolatile portions. The yield of the unvolatile portion was 45,2%. The unvolatile portion was a green oil with a disagreeable odour which gave the following physico-chemical characteristics: specific gravity $d_{15\ 15} = 0,9277$; $n_D^{20} = 1,4954$; opt. rotation $\alpha = 30^\circ$; acid number = 24,6; ester number = 46,4; ester number after acetylation = 75,2; iodine number = 107,9. Acrolein test was positive.

Unvolatile portion was separated by saponification into neutral compounds (yield 67%) and acid compounds (yield 33%).

The alkaline solution resulting from the saponification contained salts of acid. The alkaline solution was acidified with sulfuric acid and volatile acids separated by distillation. Acetic acid was identified in volatile water-soluble acids. n-Caprylic acid and isovaleric acid were identified in volatile water-insoluble acids (identification by paper chromatography). Unvolatile acids were separated by Twitchell's method into saturated and unsaturated portions. Oleic acid and linoleic acid were identified in the unsaturated portion. From the saturated portion one acid was isolated-probably palmitic acid.

The benzene solution resulting from the saponification of the unvolatile portion contained some neutral compounds. Vacuum-fractional distillation of the neutral compounds yielded 23,5 g of colourless distillate which contained unsaturated hydrocarbons. The unsaturated hydrocarbons gave the positive nitromethan test and have following physicochemical properties: $b.p_{0,2} = 98-157^{\circ}C$; $d_{15,15} = 0,8512$; $\alpha = 0^{\circ}$; $n_{D}^{20} = 1,4693$; ester number after acetylation = 0.

The residue after vacuum-fractional distillation was separated by adsorption chromatography into an alcohol portion and a hydrocarbon portion. Adsorption column was filled with SiO_2 (Malincrodt). From the alcohol portion one alcohol was isolated. On basis of its molecular weight it can be concluded that the isolated alcohol is acetyl alcohol. Values for carbon and hydrogen confirm this conclusion. From hydrocarbon portion one unsaturated hydrocarbon was isolated ($b_{0,2} = 120-121^{\circ}C$; $n_{D}^{20} = 1,4622$; $d_{15,15} = 0,8193$). On basis of ultraviolet and infrared spectrum it can be concluded that the isolated hydrocarbon is phytadien. Values for carbon and hydrogen confirm this conclusion.

Primljeno 26. marta 1965.

FACULTY OF FORESTRY
UNIVERSITY OF SARAJEVO

TERMODINAMIKA TALOŽENJA SULFIDA KATIONA DRUGE ANALITIČKE GRUPE

Z. Pavlović, R. Popović i A. Šabotić

Katedra za analitičku hemiju, Tehnološki fakultet Tuzla

Termodinamska razmatranja primjenjena su na dobro poznati proces taloženja sulfida kationa druge analitičke grupe. Na taj način verificira se termodinamski kriterij π , koji omogućuje međusobno upoređivanje intenziteta odvijanja hemijskih reakcija u nekom promatranom sistemu¹). Prioritetnost odvijanja jedne reakcije pred drugom moguće je grafički prikazati u dijagramu π -pH, odnosno π -log a_i iz kojih se mogu jednostavno ustanoviti uslovi uspostavljanja ravnoteža.

1. — UVOD

Kontrolirano taloženje sulfida kationa druge analitičke grupe zasniva se na činjenici, da pH-otopine u koju se uvodi H_2S uslovljava koncentraciju sulfid-iona, a time i odvajanje slabo topivih sulfida. Efekat zajedničkog iona odnosno ovisnost koncentracije S^{2-} -iona o koncentraciji H^+ -iona može se izraziti jednostavnom relacijom

$$[S^{2-}] = \frac{K_{H_2S}}{[H^+]^2} \quad (1)$$

Konstantna ionizacija H_2S iznosi $K_a = 1,3 \times 10^{-20}$ a topivost H_2S u vodi $c = 0,1$ g mol/l ($p = 1$ atm). U navedenom izrazu je

$$K_{H_2S} = K_a \cdot c_{H_2S}$$

odatle proizlazi

$$K_{H_2S} = 1,3 \times 10^{-21} \quad (2)$$

Iz konstanti produkta topivosti sulfida kationa druge analitičke grupe mogu se za neku određenu koncentraciju kationa izračunati vrijednosti koncentracija sulfid-iona potrebne za taloženje, kao i koncentraciju H^+ -iona, koja bi taloženje spriječila. Konstante produkta topivosti Bi_2S_3 , As_2S_3 , Sb_2S_3 izračunate su na osnovu poznatih slobodnih energija nastajanja navedenih sulfida i sulfid-iona prema podacima M. W. Latimera²). Standardna slobodna energija Bi^{3+} , As^{3+} i Sb^{3+} izračunata je iz podataka standardnih potencijala. Radi upoređivanja analitičkih i termodinamskih razmatranja navedeni podaci prikazani su u tabeli 1³).

TABELA 1.

Efekat koncentracije H^+ -iona na taloženje sulfida kationa II. analitičke grupe

| Sulfid | K_{pt} | $[S^{2-}]$ mol/l | $[H^+]$ mol/l |
|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| HgS | $7,9 \cdot 10^{-54}$ | $7,9 \cdot 10^{-52}$ | $4,05 \cdot 10^{15}$ |
| Cu_2S | $1,6 \cdot 10^{-49}$ | $1,6 \cdot 10^{-45}$ | $9 \cdot 10^{11}$ |
| Hg_2S | $1,0 \cdot 10^{-44}$ | $1,0 \cdot 10^{-42}$ | $3,5 \cdot 10^{10}$ |
| CuS | $2,5 \cdot 10^{-37}$ | $2,5 \cdot 10^{-35}$ | $7,2 \cdot 10^7$ |
| Bi_2S_3 | $5,0 \cdot 10^{-100}$ | $1,71 \cdot 10^{-32}$ | $2,76 \cdot 10^5$ |
| As_2S_3 | $6,3 \cdot 10^{-99}$ | $4,0 \cdot 10^{-32}$ | $1,8 \cdot 10^5$ |
| Sb_2S_3 | $3,16 \cdot 10^{-98}$ | $6,3 \cdot 10^{-32}$ | $1,44 \cdot 10^5$ |
| PbS | $6,3 \cdot 10^{-29}$ | $6,3 \cdot 10^{-27}$ | $4,5 \cdot 10^3$ |
| CdS | $6,3 \cdot 10^{-28}$ | $6,3 \cdot 10^{-26}$ | $1,44 \cdot 10^2$ |
| SnS | $1,0 \cdot 10^{-26}$ | $1,0 \cdot 10^{-24}$ | $3,6 \cdot 10^1$ |

Iz tabele 1. se može vidjeti koja koncentracija S^{2-} -iona je potrebna za taloženje sulfida kod $a_{Me^{y+}} = 10^{-2}$ g ion/l.

2. TERMODINAMSKA RAZMATRANJA

2. 1. **Ravnotežni potencijal elektrodnih reakcija.** — Termodinamska razmatranja provedena su na osnovu poznatih ili izračunatih vrijednosti slobodnih energija nastajanja ΔF° za ione i spojeve koji pretstavljaju reaktante ili produkte elektrodnih odnosno kemijskih reakcija. Korišteni su podaci M. W. Latimera²), i M. Pourbaix-a⁴).

Koristeći termodinamske podatke iz tabele 1. izračunate su vrijednosti standardnih potencijala E° (V) za tretirane elektrodne reakcije prema poznatom izrazu

$$E^\circ = \frac{\sum \Delta F_p^\circ - \sum \Delta F_r^\circ}{n \cdot 23,06} \quad (1)$$

gdje je:

$\sum \Delta F_r^\circ$ — suma standardnih slobodnih energija nastajanja produkata elektrodnih reakcija (produkata oksidacije)

$\sum \Delta F_i^\circ$ — suma standardnih slobodnih energija nastajanja reaktanata u promatranoj reakciji oksidacije
 n — broj elektrona
 23,060 — Faradejeva konstanta

TABELA 2.
 Standardna slobodna energija nastajanja ΔF° kcal/mol

| S p o j | ΔF° (kcal)/mol | S p o j | ΔF° (kcal)/mol |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Hg ²⁺ aq | + 39,38 | As ₂ S ₃ s | — 25,92 |
| HgS s | — 11,05 | Sb ³⁺ aq | + 17,395 |
| Cu ⁺ aq | + 12,00 | Pb ²⁺ aq | — 5,81 |
| Cu ₂ S s | — 20,60 | PbS s | — 22,15 |
| Hg ₂ ²⁺ aq | + 36,35 | Cd ²⁺ aq | — 18,58 |
| Hg ₂ S s | — 1,60 | CdS s | — 33,60 |
| Cu ²⁺ aq | + 15,53 | Sn ²⁺ aq | — 6,275 |
| CuS s | — 11,70 | SnS s | — 19,70 |
| Bi ³⁺ aq | + 14,83 | H ₂ O tek. | — 56,69 |
| BiO ⁺ aq | — 34,54 | H ₂ S aq | — 6,54 |
| Bi ₂ S ₃ s | — 39,40 | HS ⁻ aq | + 3,01 |
| As ³⁺ aq | + 20,754 | S ²⁻ aq | + 22,10 |

Elektrodne reakcije prema općoj jednadžbi



prikazane su u tabeli 3. Također su navedene odgovarajuće Nernstove jednadžbe:

TABELA 3.

Elektrodne reakcije nastajanja iona iz metala u sistemu
 Me^o/vodena otopina

- Hg^o \rightleftharpoons Hg²⁺ + 2 e
 $E_1 = + 0,8536 + 0,0295 \log a_{\text{Hg}^{2+}}$
- Cu^o \rightleftharpoons Cu⁺ + 1 e
 $E_2 = + 0,5204 + 0,0591 \log a_{\text{Cu}^{+}}$

3. $2 \text{Hg}^\circ \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 e$
 $E_3 = + 0,789 + 0,0295 \log a_{\text{Hg}_2^{2+}}$
4. $\text{Cu}^\circ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 e$
 $E_4 = + 0,3367 + 0,0295 \log a_{\text{Cu}^{2+}}$
5. $\text{Bi}^\circ \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3 e$
 $E_5 = + 0,2143 + 0,0197 \log a_{\text{Bi}^{3+}}$
6. $\text{As}^\circ \rightleftharpoons \text{As}^{3+} + 3 e$
 $E_6 = + 0,30 + 0,0197 \log a_{\text{As}^{3+}}$
7. $\text{Sb}^\circ \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + 3 e$
 $E_7 = + 0,25 + 0,0197 \log a_{\text{Sb}^{3+}}$
8. $\text{Pb}^\circ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 e$
 $E_8 = - 0,126 + 0,0295 \log a_{\text{Pb}^{2+}}$
9. $\text{Cd}^\circ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2 e$
 $E_9 = - 0,4029 + 0,0295 \log a_{\text{Cd}^{2+}}$
10. $\text{Sn}^\circ \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2 e$
 $E_{10} = - 0,1361 + 0,0295 \log a_{\text{Sn}^{2+}}$

Ravnotežni potencijal elektrodnih reakcija u sistemu Me/H₂O ovisan je samo o aktivitetu iona i definiran izrazom

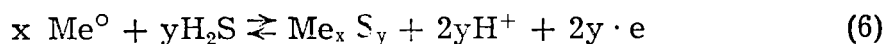
$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \log a_i \quad (5)$$

Ta ovisnost prikazana je grafički u dijagramu E (V) — log a_i na slici 1.

Na slici 1. grafički je prikazana ovisnost ravnotežnog potencijala elektrodnih reakcija o aktivitetu metalnih iona.

Na osnovu promjene slobodne energije elektrodnih reakcija, odnosno ravnotežnih potencijala koji iz toga proizlaze, može se iz prikazanog dijagrama zaključiti, uz koji aktivitet iona je moguće spontano nastajanje iona metala. Vrijednost ravnotežnog potencijala postaje pozitivnija porastom aktiviteta iona, što se vidi iz prikazanog dijagrama na slici 1.

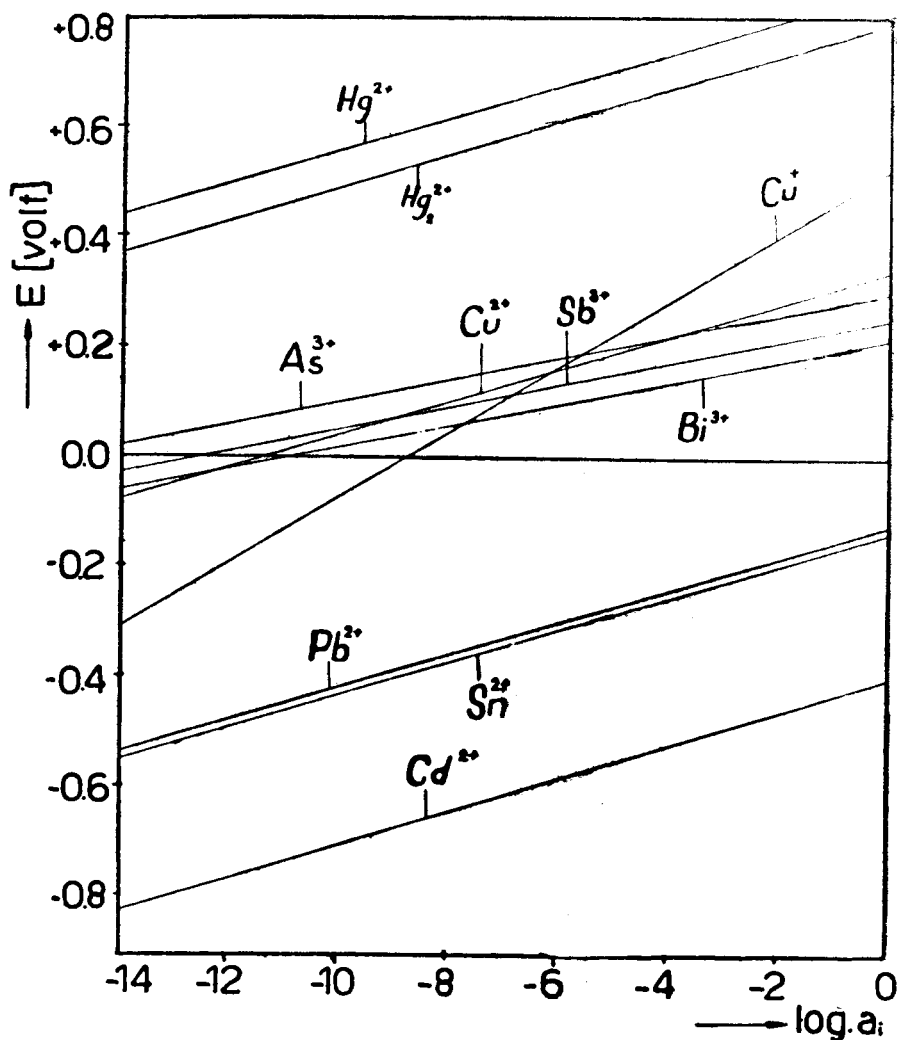
Nadalje su razmatrane elektrodne reakcije nastajanja sulfida istih metala prema općoj jednadžbi reakcije



a koje su prikazane u tabeli 4.

Iz jednadžbe (6) proizlazi, da će ravnotežni potencijal svake elektrodne reakcije biti funkcija koncentracije H⁺ — iona, tj.

$$E = E^\circ - 0,0591 \text{ pH} \quad (7)$$

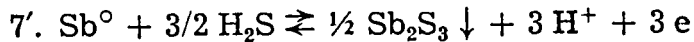


Sl. 1. Dijagram E(V)-log a za elektodne reakcije
 $Me^0 \rightleftharpoons Me^{n+} + ne$

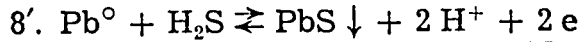
TABELA 4.

Elektodne reakcije nastajanja metalnih sulfida djelovanjem H_2S u sistemu Me/vodena otopina

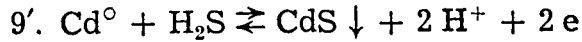
- 1'. $Hg^0 + H_2S \rightleftharpoons HgS \downarrow + 2 H^+ + 2 e$
 $E_{1,} = -0,0978 - 0,0591 \text{ pH}$
- 2'. $Cu^0 + \frac{1}{2} H_2S \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cu_2S \downarrow + H^+ + e$
 $E_{2,} = -0,3049 - 0,0591 \text{ pH}$
- 3'. $2 Hg^0 + H_2S \rightleftharpoons Hg_2S \downarrow + 2 H^+ + 2 e$
 $E_{3,} = +0,1047 - 0,0591 \text{ pH}$
- 4'. $Cu^0 + H_2S = CuS \downarrow + 2 H^+ + 2 e$
 $E_{4,} = 0,1119 - 0,0591 \text{ pH}$
- 5'. $Bi^0 + \frac{3}{2} H_2S \rightleftharpoons \frac{1}{2} Bi_2S_3 \downarrow + 3 H^+ + 3 e$
 $E_{5,} = -0,1429 - 0,0591 \text{ pH}$
- 6'. $As^0 + \frac{3}{2} H_2S \rightleftharpoons \frac{1}{2} As_2S_3 \downarrow + 3 H^+ + 3 e$
 $E_{6,} = 0,0455 - 0,0591 \text{ pH}$



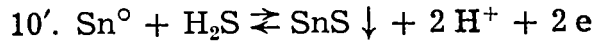
$$E_{7'} = -0,0895 - 0,0591 \text{ pH}$$



$$E_{8'} = -0,3385 - 0,0591 \text{ pH}$$

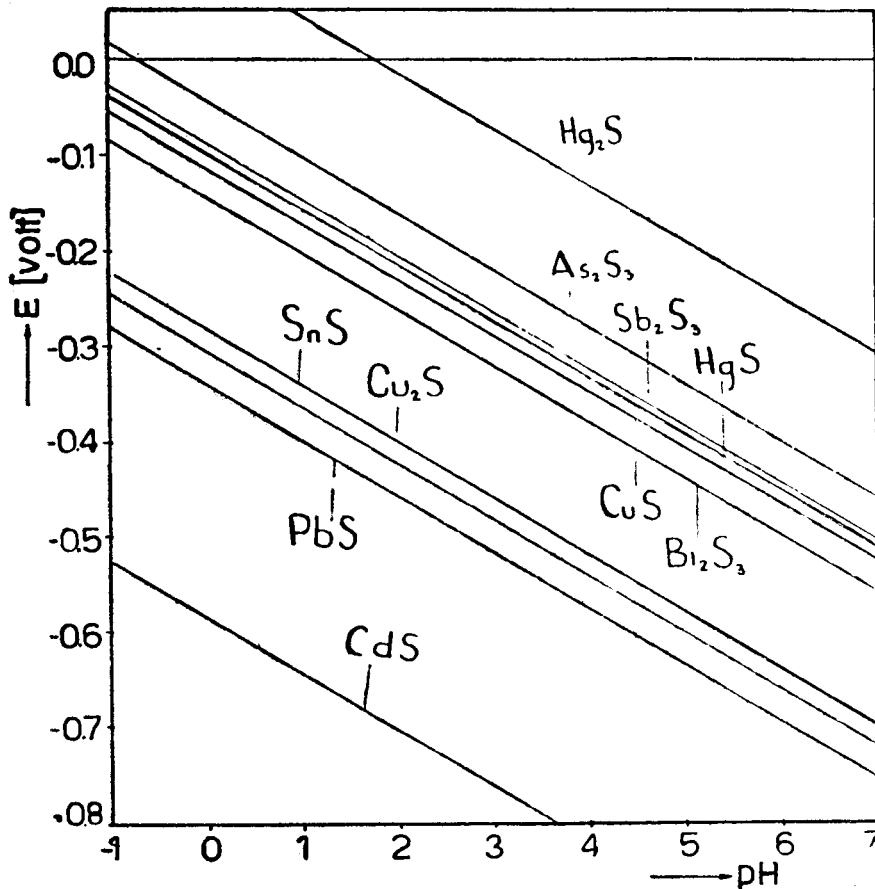


$$E_{9'} = -0,5867 - 0,0591 \text{ pH}$$



$$E_{10'} = -0,2853 - 0,0591 \text{ pH}$$

Ovisnost ravnotežnog potencijala navedenih elektrodnih reakcija o pH otopine, prikazana je na slici 2. u dijagramu E (V) — pH za područje pH od — 1 do 7.



Sl. 2. Ovisnost ravnotežnih potencijala elektrodnih reakcija $x\text{Me} + y\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Me}_x\text{S}_y + 2y \text{H}^+ + 2y \cdot \text{e}$ o pH otopine

Iz prikazanog dijagrama se vidi, da su vrijednosti ravnotežnih potencijala u području pH vrijednosti od 1 do 7 za nastajanje gotovo svih metalnih sulfida negativne, što ukazuje na spontanost odvijanja navedenih elektrodnih reakcija.

Izuzetak predstavlja nastajanje Hg_2S kod $\text{pH} > 1,75$ i As_2S_3 kod $\text{pH} > -0,75$. Vrijednost ravnotežnog potencijala elektrodnih reakcija raste smanjenjem vrijednosti pH otopine.

2.2. Afiniteti elektrodnih reakcija. Afiniteti elektrodnih reakcija izračunati su prema poznatom izrazu:

$$A = \Delta E \cdot n \cdot 23.06$$

Gdje je: $\Delta E = E_{o,h} - E_n$

$E_{o,h}$ — standardni potencijal vodikove elektrode iznosi 0,0 V

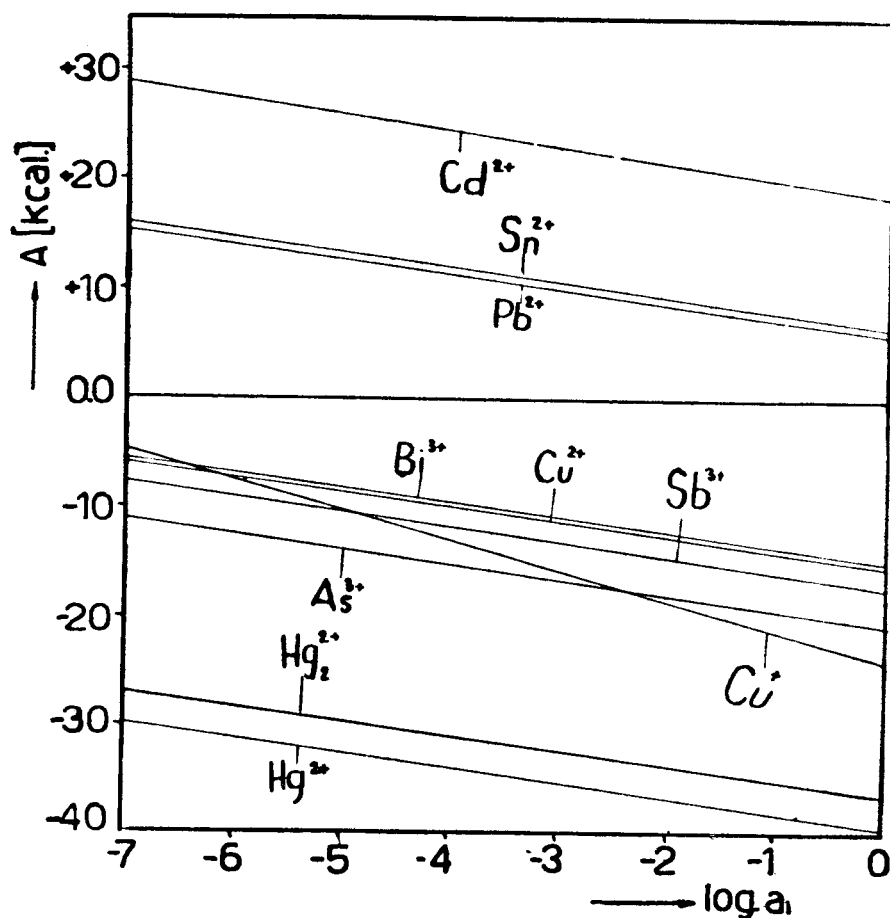
E_n — ravnotežni potencijal promatrane elektrodne reakcije

Kod daljih razmatranja vrijedi:

$A > 0$, moguće je odvijanje spontane oksidacije

$A < 0$, moguće je odvijanje procesa redukcije

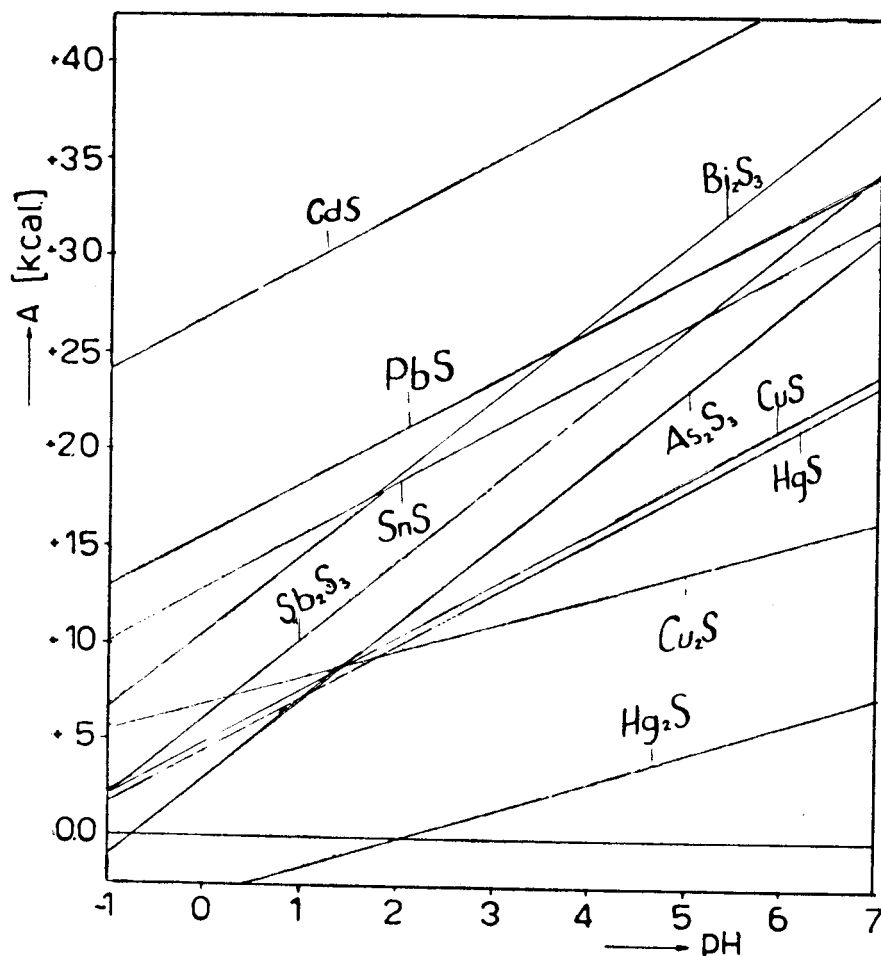
Vrijednost afiniteta elektrodnih reakcija $Me \rightleftharpoons Me^{y+} + ye$ prikazane su u dijagramu A (kcal)- $\log a_i$ na slici 3.



Sl. 3. A (kcal)- $\log a_i$ dijagram elektrodnih reakcija
 $Me^0 \rightleftharpoons Me^{y+} + y \cdot e$

Iz prikazanog dijagrama se vidi, da je pri koncentraciji iona od $1 - 10^{-7}$ g-ion/1 moguća spontana oksidacija kadmija, kalaja i olova dok su bizmut, bakar, antimon, arsen i živa u istim uslovima stabilni i ne prelaze spontano u odgovarajuće ione.

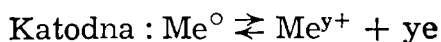
Na isti način prikazana je ovisnost afiniteta elektrodnih reakcija nastajanja metalnih sulfida o pH otopine na slici 4.



Sl. 4. A (kcal/-pH dijagram za elektrodne reakcije $x\text{Me}^\circ + y\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Me}_x\text{S}_y + 2y\text{H}^+ + 2ye$

Dijagram A-pH na slici 4. ukazuje na činjenicu, da se porastom pH smanjuje stabilnost metala na djelovanje H_2S iz otopine u sistemu Me° /vodena otopina.

- 2.3. Kemijske reakcije taloženja metalnih sulfida.** Kemijske reakcije nastajanja sulfida kationa druge analitičke grupe izvedene su iz elektrodnih reakcija navedenih u tabelama 3 i 4. Superponiranje elektrodnih reakcija koje dovodi do kemijske reakcije može se prikazati:

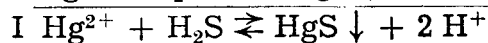
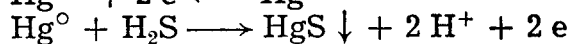
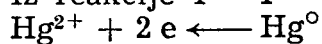


U tabeli 5. prikazane su tako izvedene kemijske reakcije karakteristične za taloženje kationa druge analitičke grupe.

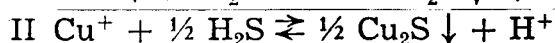
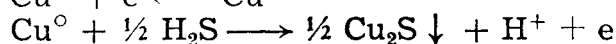
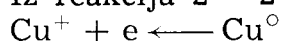
TABELA 5.

Kemijske reakcije taloženja sulfida kationa druge analitičke grupe

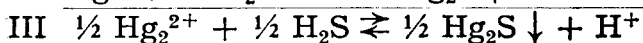
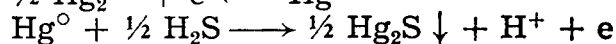
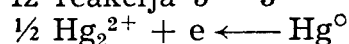
Iz reakcije 1 — 1'



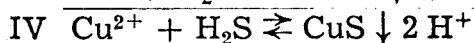
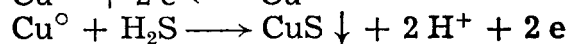
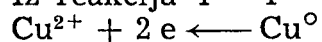
Iz reakcija 2 — 2'



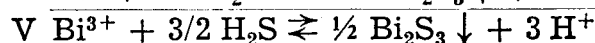
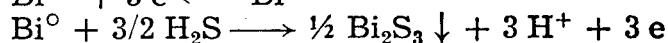
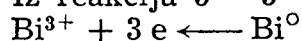
Iz reakcija 3 — 3'



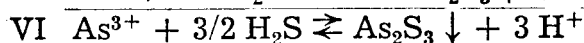
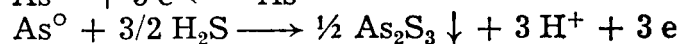
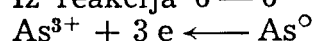
Iz reakcija 4 — 4'



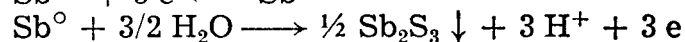
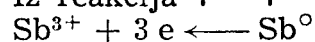
Iz reakcija 5 — 5'



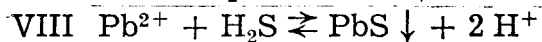
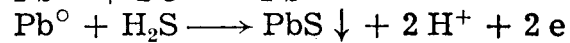
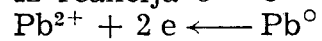
Iz reakcija 6 — 6'



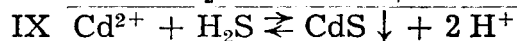
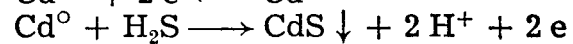
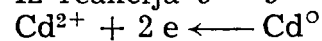
Iz reakcija 7 — 7'



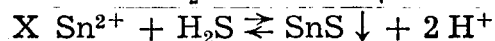
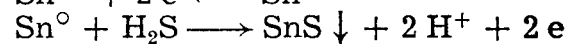
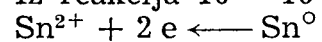
Iz reakcija 8 — 8'



Iz reakcija 9 — 9'



Iz reakcija 10 — 10'

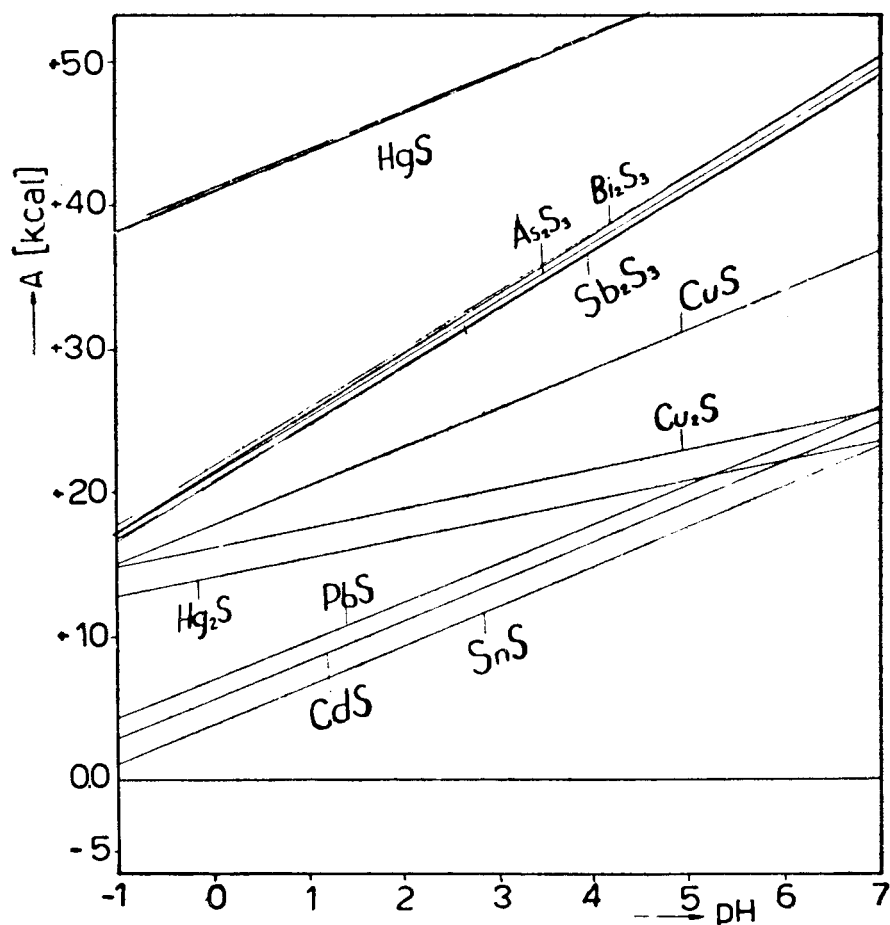


2. 4. Afinitet kemijskih reakcija. Afinitet kemijskih reakcija izračunava se na osnovu poznate relacije

$$A = (E_k - E_a) \cdot n \cdot 23,06$$

E_k i E_a predstavljaju ravnotežne potencijale katodnih odnosno anodnih elektrodnih reakcija.

Vrijednosti afiniteta kemijskih reakcija izračunati su za uslove prema tabeli 1, tj. $a_i = 10^{-2}$ g ion/l za razne pH-vrijednosti otopine. Ovisnost afiniteta kemijskih reakcija o pH prikazana je na dijagramu A—pH na slici 5.

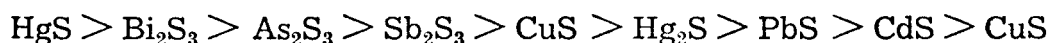


Sl. 5. Ovisnost afiniteta kemijskih reakcija o pH otopine kod $a_i = 10^{-2}$ g ion/l

Na osnovu vrijednosti afiniteta kemijskih reakcija iz tabele 5. pokušali smo ustanoviti redosljed taloženja promatranih metalnih sulfida. Kod toga je uzeta vrijednost $\text{pH} = 1$ zbog toga, što je u tim uslovima moguće taloženje svih navedenih sulfida kationa druge analitičke grupe. Jasno je da će redosljed taloženja biti uslovljen

potrebnom koncentracijom sulfid-iona za prekoračenje konstanti produkata topivosti. Na osnovu te činjenice, taloženje se odvija redosljedom prema tabeli 1.

Ako se sa termodinamskog stanovišta pretpostavi da izračunate vrijednosti afiniteta promatranih kemijskih reakcija u navedenim uslovima predstavljaju mjerilo prioriteta odvijanja istih reakcija, trebalo bi da međusobni odnosi afiniteta budu u skladu sa redosljedom taloženja u tabeli 1. Relativni odnosi afiniteta u navedenim uslovima su:



Na osnovu afiniteta prikazan redosljed taloženja nije u skladu sa prikazanim u tabeli 1.

Nameće se zaključak da vrijednosti afiniteta ne mogu pružiti ispravnu sliku o prioriteta odvijanja pojedinih reakcija u promatranom sistemu. Iako je afinitet funkcija broja elektrona i razlika elektrodnih potencijala, ipak se postavlja pitanje, da li će se sa istim intenzitetom odvijati dvije kemijske reakcije istog afiniteta, ali sa različitim vrijednostima razlike elektrodnih potencijala, jer u reakciji učestvuje različiti broj elektrona. Termodinamski kriterij koji omogućava sagledavanje prioriteta odvijanja jedne reakcije pred drugom, odnosno mjerilo intenziteta odvijanja pojedinih kemijskih reakcija predstavlja izvedena veličina π , koja je definirana

$$\pi = A (E_k - E_a) \text{ kcal} \cdot \text{volt}$$

Vrijednost veličine π (volt-kcal) svedena je na kemijsku reakciju u kojoj učestvuje jedan atom odnosno ion promatranog elementa⁵). Velika prednost primjene termodinamskog kriterija leži u mogućnosti grafičkog prikazivanja i praćenja toka odvijanja promatranih kemijskih reakcija u dijagramu π -pH, odnosno π -log a_i .

Na slici 6. na taj način su predstavljene reakcije taloženja sulfida kationa druge analitičke grupe.

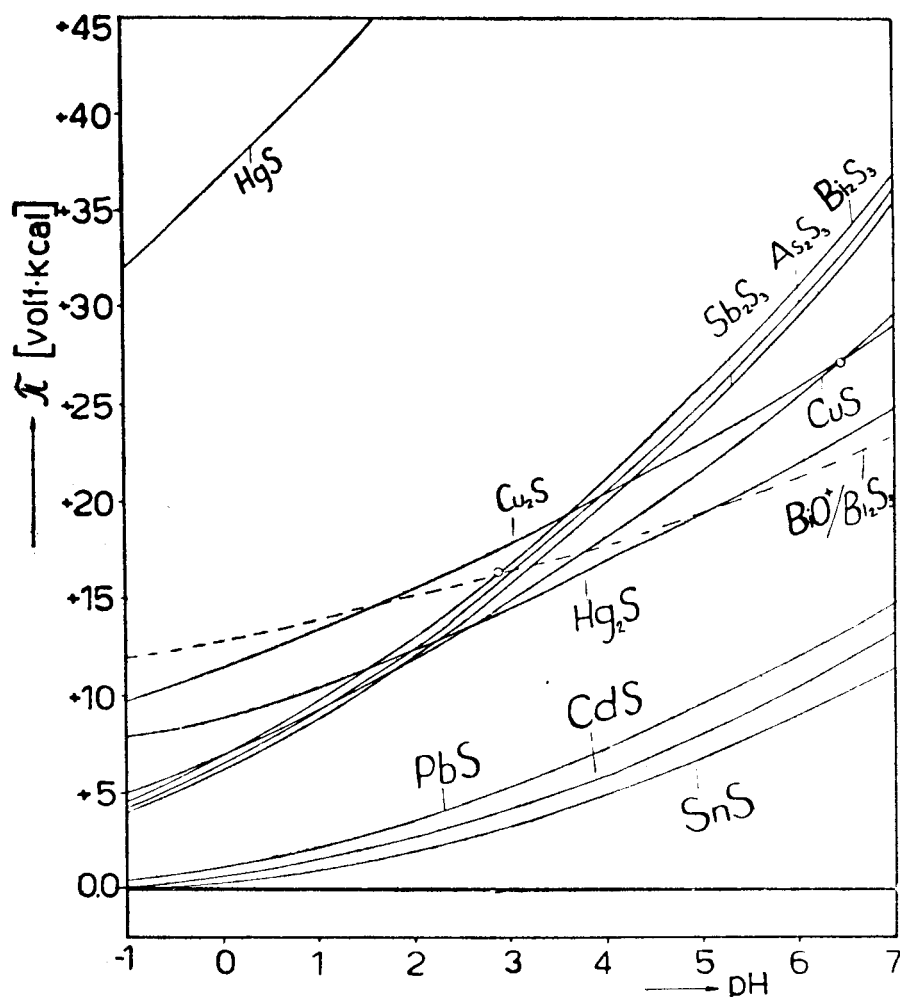
Kod istih uslova u promatranom sistemu razmatran je redosljed taloženja navedenih metalnih sulfida preko veličine π (volt-kcal) Dobiveni su slijedeći relativni odnosi:



Prikazani odnosi veličine π jasno ukazuju na to, da postoji potpuno slaganje sa redosljedom taloženja u sistemu frakcioniranog taloženja sulfida kationa druge analitičke grupe kod uvođenja H_2S plina u otopinu kod vrijednosti $\text{pH} = 1$ i aktiviteta iona $a_i = 10^{-2}$ g ion/l.

Iz ovoga jasno proizlazi da izvedena veličina π stvarno predstavlja termodinamski kriterij, koji daje potpun uvid u prioritetnost odvijanja mogućih reakcija u promatranom sistemu.

Na osnovu prikazanih krivulja u dijagramu π -pH na slici 6. može se zaključiti:



Sl. 6. π -pH dijagram kemijskih reakcija taloženja sulfida kationa druge analitičke grupe kod $a_i = 10^{-2}$ g-ion/l

- najintenzivnije se odvija reakcija nastajanja HgS, što je sa stanovišta analitičke kemije opravdano.
- stvaranje Bi_2S_3 iz Bi^{3+} odvija se intenzivnije u području $\text{pH} > 2,5$ nego iz hidroliziranog oblika BiO^+ , koji u tim uslovima predstavlja stabilniji oblik.
- sadrži li otopina Cu^+ i Cu^{2+} ione to će taloženje Cu_2S imati prioritet pred stvaranjem CuS kod navedenih aktiviteta iona sve do vrijednosti $\text{pH} \sim 6$.
- kada vrijednost termodinamskog kriterija π postane jednaka nuli uspostavljena je ravnoteža promatranih kemijskih reakcija, što znači da kod $\pi < 0$, reakcija se odvija u suprotnom smislu.

e) ako se u dijagramu π -pH na slici 6. zamijene vrijednosti pH odgovarajućim koncentracijama vodikovih iona, a krivulje taloženja produže do vrijednosti $\pi = 0$, dobiva se ponovo potvrda ispravnosti termodinamskog kriterija π (volt-kcal). Grafički očitana koncentracija H^+ -iona za svaku krivulju taloženja kada je $\pi = 0$ predstavlja upravo ovu vrijednost koncentracije H^+ -iona, koja je potrebna da se spriječi taloženje promatranih metalnih sulfida iz tabele 1.

Rezultati teoretskih razmatranja preko veličine π (volt-kcal) za slučaj kontroliranog taloženja druge analitičke grupe potpuno su u skladu sa teoretskim postavkama analitičke kemije. Potpuno slaganje termodinamskih i analitičkih razmatranja jasno ukazuje da je preko veličine π moguće predskazati tok odvijanja kemijskih reakcija u drugim nepoznatim ili nedovoljno definiranim sistemima.

LITERATURA

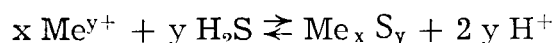
1. Z. Pavlović: Disertacija, Tuzla, 1962.
2. M. W. Latimer: Oxidation Potential, New York, 1952 (72, 175, 183).
3. Spravočnik himika, izd. II, tom III, Moskva, 1964.
4. M. Pourbaix: Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris, 1963 (475, 527, 535).
5. T. Marković, Z. Pavlović: Werkstoffe und Korrosion 14, 11 (1963) 947.

ZUSAMMENFASSUNG

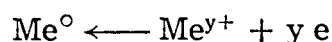
Die Fällung der Metallsulfide der zweiten analytischen Gruppe vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet

Z. Pavlović, R. Popović und A. Šabotić

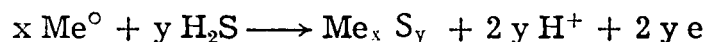
Das bekannte und gut definierte analytische Fällungsverfahren der Kationen der zweiten analytischen Gruppe mit H_2S , wurde vom Standpunkt der elektrochemischen Thermodynamik betrachtet. Das Ziel dieser Arbeit ist den Mechanismus des Fällungsvorgangs auf Grund thermodynamischer Größen nachzuprüfen. Jede chemische Reaktion zwischen Kationen und Schwefelwasserstoff



stellt die Kopplungsreaktion von zwei Elektrodenreaktionen



und



dar. Aus den thermodynamischen Betrachtungen kann man schliessen dass die Reaktionsaffinitäten keine klare Vorstellung der Reihenfolge und der Fällungsbedingungen der Metallsulfide geben können. Die ausgeführte Grösse π (volt-kcal) ermöglicht einen besseren Einblick in das Intensitätsmass der chemischen Reaktionen. Ein Hauptvorteil der Anwendung des thermodynamischen Kriteriums liegt in der Möglichkeit einer graphischen Darstellung des chemischen Reaktionsverlaufes im betrachteten System durch Diagramme π -pH oder π -log a_1 . Aus solchen graphischen Darstellungen kann man die Möglichkeit einer Reaktion ersehen. Eine volle Übereinstimmung der analytischen und thermodynamischen Betrachtungen des bekannten Systems ermöglicht die Voraussage des Reaktionsverlaufes in andern unbekanntem oder ungenügend bestimmten Systemen.

Primljeno 13. aprila 1965.

FAKULTAT FÜR TECHNOLOGIE
TUZLA

ANORGANSKO-ORGANSKI SPOJEVI NIKOTINA

P. Veronese i M. Deželić

Hemijski institut, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu

Organske nikotinske soli grade sa solima IIB grupe periodnog sistema i to sa HgCl_2 , HgAc_2 , ZnCl_2 , ZnAc_2 i CdAc_2 lijepo kristalizirane kompleksne spojeve. Određivan je sastav novo sintetiziranih spojeva i ispitivane su njihove termičke osobine. U sastav kompleksnih spojeva ulazi katjon i anjon metalne soli.

Alkaloid nikotin sadrži dva heterociklična prstena: piridinski i N-metilpirolidinski sa izrazito baznim svojstvima. Prema tome ponaša se kao ditercijarna baza i gradi s anorganskim i organskim kiselinama čitav niz molekularnih spojeva tipa soli¹⁻⁶). Međutim, stim nisu iscrpljene njegove mogućnosti stvaranja kompleksnih spojeva. Spomenute soli nikotina mogu reagovati sa metalnim solima stvarajući spojeve tačno određenog sastava. U literaturi su opisani spojevi nikotin-hlorida i nikotin-sulfata sa nekim metalnim solima⁷). Relativno malo ima podataka o spojevima organskih nikotinskih soli sa metalnim solima. Prvi put se takvi spojevi spominju u radovima M. Deželića⁸), I. Turkovića⁴) i M. Deželića i B. Nikolina⁹). Karakteristično za ovu vrstu spojeva je, kako su to već ranije utvrdili ruski istraživači Babak i Kangarmanova¹⁰) i Babak i Kandrašov¹¹), istražujući spojeve nikotina sa halogenidima bakra i cinka, da u spoj ulazi i anion metalne soli. To je potvrđeno radovima M. Deželića i B. Nikolina⁹), a i u ovom našem radu.

Ispitali smo mogućnost stvaranja kristaliziranih anorgansko-organskih spojeva nikotina sa nekim solima metala IIB grupe periodnog sistema elemenata. Uspjeli smo da dobijemo spojeve organskih nikotinskih soli sa živinim hloridom, živinim acetatom, cinkovim hloridom, cinkovim acetatom i kadmijum acetatom, koji su dobro kristalizirali.

Polazili smo od organskih nikotinskih soli poznatog sastava i dodavali im zasićene otopine metalnih soli. Mjenjajući odnos komponentata i uslove rada (temperaturu, trljanje, mućkanje, dodavanje velikih količina rastvarača u kojem se dotični spoj ne rastvara) uspjeli smo u većini slučajeva da izazovemo kristalizaciju.

Tačke topljenja naših spojeva odredili smo pomoću Culatti-evog aparata odnosno pomoću Kofler-ovog mikroskopa sa stolićem za zagrijavanje. U većini slučajeva nismo imali oštru tačku topljenja nego je zaostajalo malo neotopljene tvari. Zato navodimo u tabelama temperature na kojima počinje topljenje.

Pošto smo za sintezu uzimali organsku nikotinsku so poznatog sastava, da bi odredili sastav naših novo priređenih spojeva, bilo je dovoljno da odredimo samo metalnu komponentu. Određivanje metala smo vršili gravimetrijski i kompleksometrijski.

Sa živinim hloridom sintetizirali smo devet novih spojeva (vidi tabelu 1).

Tabela 1*

| Spoj sa HgCl ₂ | Formula | Početak topljenja °C |
|---|--|----------------------|
| 1. Nikotin · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · 3HgCl ₂ | 149 |
| 2. Nikotin-formijat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · 2HCOOH · 5HgCl ₂ | 171 |
| 3. Nikotin-acetat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · 3CH ₃ COOH · 7HgCl ₂ | 160 |
| 4. Nikotin-propionat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · 3CH ₃ CH ₂ COOH · 7(5)HgCl ₂ | 159 |
| 5. Nikotin-butirat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · 3CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH · 7HgCl ₂ | 168 |
| 6. Nikotin-benzoat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · C ₆ H ₅ COOH · 5HgCl ₂ | 154 |
| 7. Nikotin-galat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · C ₆ H ₂ (OH) ₃ COOH · 7HgCl ₂ | 142 |
| 8. Nikotin-salicilat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · C ₆ H ₄ (OH)COOH · 6HgCl ₂ | 155 |
| 9. Nikotin-sulfosalicilat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · C ₆ H ₄ SO ₃ HCOOH · 7HgCl ₂ | 157 |
| 10. Nikotin-tartarat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · C ₂ H ₄ O ₂ (COOH) ₂ · 7HgCl ₂ | 170 |
| 11. Nikotin-oksalat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · 2C ₂ O ₄ H ₂ · 7HgCl ₂ | 167 |
| 12. Nikotin-ftalat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · C ₆ H ₄ (COOH) ₂ · 6HgCl ₂ | 155 |
| 13. Nikotin-gentizinat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · C ₆ H ₃ (OH) ₂ COOH · 7HgCl ₂ | 160 |
| 14. Nikotin-sulfanilat · HgCl ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · C ₆ H ₂ SO ₃ HNH ₂ · 6HgCl ₂ | 158 |

Živu iz spojeva sa živinim hloridom odredili smo kao živin sulfid¹²⁾. Iz količine žive određene na taj način izračunavali smo količinu živinog hlorida u spoju, a prema toj količini, molekularni odnos nikotinske soli prema HgCl₂.

Zbog slabe rastvorljivosti tih spojeva otežano je njihovo prečišćavanje prekrizacijom pa smo dobivali nešto više vrijednosti za živu od teoretskih, ali u okvirima greške metode.

Miješanjem komponentata u različitim omjerima nastaje uvijek spoj istog sastava samo se razlikuju iskorištenja. Na primjer izveli smo ovakav eksperiment: Otopini od 0,01 mola nikotin-galata davali smo otopinu 0,03, 0,05 i 0,07 molova HgCl₂. U nastalim kri-

*) Prvih pet spojeva iz ove tabele opisao je već I. Turković⁴⁾ mi smo ih ponovo priredili i odredili im sastav.

stalnim spojevima smo određivali živu i utvrdili da je u sva tri slučaja nastao nikotin-galat $\cdot 7\text{HgCl}_2$. Iskorištenja su bila različita, odnosno najveće je iskorištenje bilo kada je odnos komponenata odgovarao sastavu spoja.

Sa živinim acetatom priredili smo šest novih spojeva (vidi tabelu 2). Svi ovi spojevi imaju zajedničku karakteristiku da se ne otapaju u vodi, organskim otapalima ni mineralnim kiselinama, sa izuzetkom u koncentrovanoj azotnoj kiselini. Zbog toga nije bilo moguće da ih čistimo prekrystalizacijom nego smo ih čistili dugotrajnim pranjem hladnom vodom. Živu smo određivali gravimetrijski kao živin antranilat $\text{Hg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2^{13}$, pošto smo spoj prvo rastvarali u koncentrovanoj azotnoj kiselini.

Tabela 2

| Spoj sa HgAc_2 | Formula | Početak topljenja $^{\circ}\text{C}$ |
|--|--|--------------------------------------|
| 1. Nikotin $\cdot \text{HgAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HgAc}_2$ | 170 |
| 2. Nikotin-formijat $\cdot \text{HgAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCOOH} \cdot \text{HgAc}_2$ | 160 |
| 3. Nikotin-acetat $\cdot \text{HgAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HgAc}_2$ | 140 |
| 4. Nikotin-propionat $\cdot \text{HgAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{HgAc}_2$ | 122 |
| 5. Nikotin-butirat $\cdot \text{HgAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \cdot 4\text{HgAc}_2$ | 165 |
| 6. Nikotin-benzoat $\cdot \text{HgAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{HgAc}_2$ | 170 |

Sa cinkloridom i cinkacetatom priredili smo devet novih spojeva (vidi tabelu 3). Svi ovi spojevi lijepo kristaliziraju i lako se otapaju u vodi. Kao najbrži i najlakši način određivanja cinka izabrali smo kompleksometrijsko određivanje¹⁴), titraciju sa 0,02 M otopinom kompleksona III, uz eriohromcrno T, kao indikator.

Sa kadmiumacetatom uspjeli smo da izdvojimo u kristalnom stanju samo spojeve sa nikotin-formijatom i nikotin-acetatom (vidi tabelu 4), i to dodavanjem velike količine acetona smjesi komponenata. Kadmijum smo u ovim spojevima određivali gravimetrijski kao kadmijum-sulfat¹⁵).

Tabela 3

| Spoj sa ZnCl_2 i ZnAc_2 | Formula | Tač. top. $^{\circ}\text{C}$ |
|--|--|------------------------------|
| 1. Nikotin-formijat $\cdot \text{ZnCl}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCOOH} \cdot \text{ZnCl}_2$ | 252 |
| 2. Nikotin-acetat $\cdot \text{ZnCl}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{ZnCl}_2$ | 260 |
| 3. Nikotin-propionat $\cdot \text{ZnCl}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \cdot 3\text{ZnCl}_2$ | 210 |
| 4. Nikotin-butirat $\cdot \text{ZnCl}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \cdot \text{ZnCl}_2$ | 262 |
| 5. Nikotin-benzoat $\cdot \text{ZnCl}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 3\text{ZnCl}_2$ | 215 |
| 6. Nikotin-formijat $\cdot \text{ZnAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCOOH} \cdot 7\text{ZnAc}_2$ | 206 |
| 7. Nikotin-acetat $\cdot \text{ZnAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 7\text{ZnAc}_2$ | 226 |
| 8. Nikotin-propionat $\cdot \text{ZnAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \cdot 9\text{ZnAc}_2$ | 210 |
| 9. Nikotin-butirat $\cdot \text{ZnAc}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \cdot 5\text{ZnAc}_2$ | 230 |

Tabela 4

| Spoj sa CdAc ₂ | Formula | Tač. top. °C |
|---|---|--------------|
| 1. Nikotin-formijat · CdAc ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · 2HCOOH · 9CdAc ₂ | 230 |
| 2. Nikotin-acetat · CdAc ₂ | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ · 3CH ₃ COOH · 7CdAc ₂ | 265 |

EKSPERIMENTALNI DIO

Nikotin-benzonat · 5HgCl₂. — Na smjesu od 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,22 g benzojeve kiseline (0,01 mol) dodavali smo zasićenu otopinu HgCl₂. Odmah je počeo da se izdvaja blijedo-ružičast sitni kristalični talog. Prekristalizacijom iz vrele vode dobivaju se ružičasti kristali koji počinju da se raspadaju na 154°.

Anal.: 0,3042 g supst.: 0,2215 g HgS = 0,1910 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · C₆H₅COOH · 5HgCl₂ (1642) Rač.: 61,08% Hg; Nađ.: 62,78% Hg.

Nikotin-galat · 7HgCl₂. — U zasićenu vodenu otopinu od 3,32 g nikotin-galata (0,01 mol) doda se zasićena otopina HgCl₂. Odmah počinje da se izdvaja smeđi pahuljasti talog. Prekristalizacijom iz vrele vode dobivaju se smeđi igličasti kristali koji počinju da se raspadaju na 142°.

Anal.: 0,3257 g supst.: 0,2373 g HgS = 0,2046 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · C₆H₂(OH)₃COOH · 7HgCl₂ (2233) Rač.: 62,87% Hg, Nađ.: 62,82% Hg.

Nikotin-salicilat · 6HgCl₂. — Na 0,3 g nikotin-salicilata (0,01 mol) rastvorenih u malo vode doda se zasićena otopina HgCl₂. Izdvaja se žućkasti talog koji prekristalizacijom iz vode prelazi u bijele prozirne prizme sa početkom raspadanja kod 155°.

Anal.: 0,3199 g supst.: 0,2307 g HgS = 0,1989 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · C₇H₆O₃ · 6HgCl₂ (1929,6) Rač.: 62,36% Hg, Nađ.: 62,18% Hg.

Nikotin-sulfosalicilat · 7HgCl₂. — Na 3,8 g nikotin-sulfosalicilata (0,01 mol) otopljenog u malo vode doda se zasićena otopina HgCl₂. Ispada ružičasti talog. Prekristalizacijom se dobiju bezbojne ljuskice koje počinju da se raspadaju na 157°.

Anal.: 0,3006 g supst.: 0,2161 g HgS = 0,1863 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · C₇H₆SO₆ · 7HgCl₂ (2281) Rač.: 61,55% Hg, Nađ.: 61,98% Hg.

Nikotin-tartarat · 7HgCl₂. — Otopini 4,98 g nikotin-tartarata (0,01 mol) u vodi doda se zasićena otopina HgCl₂. Izdvaja se bijeli kristalni talog (pločice u obliku prizmi) sa početkom raspadanja na 170°.

Anal.: 0,3030 g supst.: 0,2216 g HgS = 0,1911 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · C₄H₆O₆ · 7HgCl₂ (2363) Rač.: 63,44% Hg, Nađ.: 63,06% Hg.

Nikotin-oksalat · 7HgCl₂. — Na 3,42 g nikotin-oksalata (0,01 mol) otopljenog u vodi dodaje se zasićena otopina HgCl₂. Izdvaja se bijeli talog koji prekristalisan iz vode daje bijele prizme sa početkom raspadanja na 167°.

Anal.: 0,2996 g supst.: 0,2102 g HgS = 0,1813 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · 2C₂H₂O₄ · 7HgCl₂ (2243) Rač.: 60,65% Hg, Nađ.: 60,49% Hg.

Nikotin-o-ftalat · 6HgCl₂. — Na 3,28 g nikotin-o-ftalata (0,01 mol) otopljenog u aps. etanolu doda se zasićena otopina HgCl₂. Izdvajaju se sitni bijeli kristali. Prekristalizaciju smo vršili iz vrele vode. Početak raspadanja je na 155°.

Anal.: 0,2917 g supst.: 0,2106 g HgS = 0,1815 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · C₈H₆O₄ · 6HgCl₂ (1957,6) Rač.: 61,49% Hg, Nađ.: 61,74% Hg.

Nikotin-gentizinat · 7HgCl₂. — Na 3,16 g nikotin-gentizinata (0,01 mol) otopljenog u aps. etanolu doda se zasićena otopina HgCl₂. Izdvaja se sitni talog prljavo bijele boje. Prekristalizacijom iz vode dobivaju se svijetlo smeđe pločice koje počinju da se raspadaju kod 160°.

Anal.: 0,3413 g supst.: 0,2510 g HgS = 0,2165 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · C₇H₆O₄ · 7HgCl₂ (2208) Rač.: 63,33% Hg, Nađ.: 63,41% Hg.

Nikotin-sulfanilat · 6HgCl₂. — Na 3,35 g nikotin-sulfanilata (0,01 mol) otopljenog u etanolu doda se zasićena vodena otopina HgCl₂. Ispada sitan prljavo bijeli talog koji prekrizacijom iz vode daje tamno žute kristale, koji počinju da se raspadaju kod 158°.

Anal.: 0,1528 g supst.: 0,1090 g HgS = 0,0940 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · C₆H₇NSO₃ · 6HgCl₂ (1964,6) Rač.: 61,27% Hg, Nađ.: 61,53% Hg.

Nikotin · HgAc₂. — Na 1,62 g nikotina (0,01 mol) dodali smo zasićenu hladnu otopinu Hg(CH₃COO)₂. Prvo se izdvajao tamno žuti praškast talog (vjerojatno HgO). Nakon stajanja od osam dana sav ovaj žuti talog prešao je u lijepo razvijene pločaste kristale bijele boje i masnog opipa. Početak raspadanja je na 170°.

Anal.: 0,5580 g supst.: 0,5545 g Hg-antranilata = 2354 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · HgAc₂ (480,7) Rač.: 42,61% Hg, Nađ.: 42,18% Hg.

Nikotin-formijat · HgAc₂. — Na smjesu od 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,1 ml 85% mravlje kiseline (0,02 mola) dodali smo zasićenu vodenu otopinu Hg(CH₃COO)₂. Odmah je ispadao bijeli voluminozan talog u obliku pločica. Međutim, već poslije kratkog stajanja taj talog postaje siv a kasnije pocrni, uslijed izdvajanja metalne žive. To je predstavljalo teškoću prilikom kvantitativnog određivanja žive, jer smo dobijali uvijek nešto manje rezultate. Spoj se ne otapa ni u jednom otapalu osim koncentrovanoj HNO₃. Početak raspadanja je oko 160°.

Anal.: 0,7125 g supst.: 0,5669 g Hg-antranilata = 0,2406 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · 2HCOOH · HgAc₂ (562,7) Rač.: 35,02% Hg, Nađ.: 33,76% Hg.

Nikotin-acetat · HgAc₂. — Smjesi od 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,71 ml glac. sirćetne kiseline (0,03 mola) dodaje se hladna zasićena otopina živinog-acetata. Poslije stajanja preko noći izdvajaju se ljuskasti bijeli kristali masnog opipa. Ne može se odrediti oštra tačka topljenja, jer cijeli kompleks postepeno volatilizira, međutim, topljenje počinje na 140°.

Anal.: 0,7120 g supst.: 0,5163 g Hg-antranilata = 0,2192 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · 3CH₃COOH · HgAc₂, (660,7) Rač.: 30,36% Hg, Nađ.: 30,79% Hg.

Nikotin-propionat · HgAc₂. — Na smjesu od 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 2,2 ml propionske kiseline (0,03 mola) dodali smo otopinu živinog-acetata. Nakon stajanja preko noći izdvojio se sitan kristalast talog koji smo prali vodom. Raspadanje i ujedno volatilizacija počinje na 122°.

Anal.: 0,5955 g supst.: 0,4287 g Hg-antranilata = 0,1819 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · 3C₃H₆O₂ · HgAc₂ (702,7) Rač.: 28,55% Hg, Nađ.: 30,55% Hg.

Nikotin-butirat · HgAc₂. — Smjesi od 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 2,75 ml n-buterne kiseline (0,03 mola) dodali smo vodenu otopinu živinog-acetata. Poslije stajanja izdvaja se sitan praškast bijeli talog. Početak raspadanja je oko 165°.

Anal.: 0,0700 g supst.: 0,1087 g Hg-antranilata = 0,0338 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · 3C₄H₈O₂ · 4HgAc₂ (1700,8) Rač.: 47,15% Hg, Nađ.: 48,31% Hg.

Nikotin-benzonat · HgAc₂. — Na 1,22 g benzojeve kiseline (0,01 mol) dodali smo 1,62 g nikotina (0,01 mol) i blago zagrijali dok se nije otopila sva kiselina. Poslije hlađenja dodali smo otopinu živinog-acetata. Prvo se izdvojila smolasta masa koja stajanjem prelazi u bijeli praškast talog. Za razliku od ostalih, ovaj kompleks se dosta dobro otapa u vreloj vodi. Raspadanje počinje na 170°.

Anal.: 0,5069 g supst.: 0,4073 g Hg-antranilata = 0,1728 g Hg

C₁₀H₁₄N₂ · C₆H₅COOH · 2HgAc₂ (921) Rač.: 43,54% Hg, Nađ.: 42,42% Hg.

Nikotin-formijat · ZnCl₂. — Na smjesu 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,1 ml 85%-tne mravlje kiseline (0,02 mola) dodali smo najprije oko sedam grama (0,05 mola) čvrstog cinklorida. Smjesa se spontano zagrijava što znači da dolazi do reakcije. Nakon toga smo dodali par ml vode da bi se otopili zaostali kristali cinklorida i malo zagrijali na vodenom kupatilu. Naglim hlađenjem vodom počeli su se izdvajati ružičasti kristali. Tačka topljenja ovog kompleksa je kod 252°.

Anal.: 0,0505 g supst.: troši 6,71 ml kompleksona što odgovara 0,0085 g Zn.

C₁₀H₁₄N₂ · 2HCOOH · ZnCl₂ (390,3) Rač.: 16,76% Zn, Nađ.: 16,90% Zn.

Nikotin-acetat · 2ZnCl₂. — Na smjesu od 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,71 ml glac. sirćetne kiseline (0,03 mola) davali smo zasićenu vodenu otopinu cink-

hlorida. Nakon dužeg stajanja (osam dana) izdvojili su se ružičasti kristali koje smo čistili prekrizacijom iz vrele vode. Tačka topljenja mu je 260°.

Anal.: 0,0520 g supst.: 8,34 ml kompleksona što odgovara 0,0106 g Zn.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3COOH \cdot 2ZnCl_2$ (614,6) Rač.: 21,28% Zn, Nađ.: 20,38% Zn.

Nikotin-propionat · 3ZnCl₂. — Smjesi od 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 2,2 ml propionske kiseline (0,03 mola) dodavali smo zasićenu otopinu cinkhlorida. Nakon izvjesnog vremena izlučili su se ružičasti kristali tačke topljenja 239°.

Anal.: 0,0500 g supst.: 7,81 ml kompleksona što odgovara 0,0099 g Zn.

$C_{10}H_{14}H_2 \cdot 3C_3H_6O_2 \cdot 3ZnCl_2$ (793) Rač.: 19,90% Zn, Nađ.: 19,80% Zn.

Nikotin-butirat · 2ZnCl₂. — Na 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 2,75 ml n-buterne kiseline (0,03 mola) dodali smo zasićenu vodenu otopinu cinkhlorida. Nakon izvjesnog vremena izdvajali su se svijetlo ružičasti kristali koje smo čistili prekrizacijom iz vrele vode. Tačka topljenja je 262°.

Anal.: 0,0500 g supst.: 7,62 ml kompleksona što odgovara 0,0097 g Zn.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3C_4H_8O_2 \cdot 2ZnCl_2$ (698,6) Rač.: 18,71% Zn, Nađ.: 19,40% Zn.

Nikotin-benzoat · 3ZnCl₂. — Na 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,22 g benzojeve kiseline (0,01 mol) dodali smo zasićenu vodenu otopinu cinkhlorida. Prvo se javlja bijelo zamućenje, kao mlijeko, a zatim, nakon stajanja preko noći izdvajaju se lijepi ružičasti kristali. Čistili smo ih prekrizacijom iz vrele vode. Tačka topljenja je 215°.

Anal.: 0,0504 g supst.: 7,82 ml kompleksona što odgovara 0,0099 g Zn.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_6H_5COOH \cdot 3ZnCl_2$ (693) Rač.: 20,08%, Nađ.: 19,64% Zn.

Nikotin-formijat · 7ZnAc₂. — Na 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,1 ml mravlje kiseline (0,02 mola) dodali smo zasićenu vodenu otopinu cinkacetata. Nakon stajanja preko noći u frižideru izdvojili su se blijedo žućkasti kristali koji se odlično rastvaraju u vodi. Prekrizacijom se dobivaju bijeli razvijeni kristali u obliku prizmi. Tačka topljenja je 206°.

Anal.: 0,0510 g supst.: 12,11 ml kompleksona što odgovara 0,0154 g Zn.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCOCH \cdot 7ZnAc_2$, (1538,5) Rač.: 29,91% Zn, Nađ.: 30,24% Zn.

Nikotin-acetat · 7ZnAc₂. — Smjesi od 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,71 ml glac. sirćetne kiseline (0,03 mola) dodavali smo zasićenu otopinu cinkacetata. Nakon stajanja preko noći u frižideru, izdvojili su se lijepi bijeli kristali tačke topljenja 226°.

Anal.: 0,0505 g supstance troši 11,50 ml kompleksona što odgovara 0,0146 g Zn.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCOOH \cdot 7ZnAc_2$, (1538,9) Rač.: 29,91% Zn, Nađ.: 30,24% Zn.

Nikotin-propionat · 9ZnAc₂. — Na 1,62 ml nikotina (0,01 mol) i 2,2 ml propionske kiseline (0,03 mola) dodavali smo zasićenu otopinu cinkacetata. Poslije izvjesnog vremena izdvojili su se bijeli prozirni kristali, dobro rastvorljivi u vodi. Tačka topljenja je 210°.

Anal.: 0,0513 g supst.: 11,68 ml kompleksona što odgovara 0,0148 g Zn.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3C_3H_6O_2 \cdot 9ZnAc_2$ (2035,5) Rač.: 28,92% Zn, Nađ.: 28,96% Zn.

Nikotin-butirat · 5ZnAc₂. — Na 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 2,75 ml n-buterne kiseline (0,03 mola) dodavali smo zasićenu vodenu otopinu cinkacetata. Poslije stajanje preko noći u frižideru izdvojili su se lijepi bijeli, prozirni kristali vrlo lako rastvorljivi u vodi. Čistili smo ih prekrizacijom iz vode.

Anal.: 0,0470 g supst.: 8,68 ml kompleksona što odgovara 0,011 g Zn.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3C_4H_8O_2 \cdot 5ZnAc_2$ (1343,5) Rač.: 24,33% Zn, Nađ.: 23,49% Zn.

Nikotin-formijat · 9CdAc₂. — Na 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,1 ml mravlje kiseline (0,02 mola) dodavali smo zasićenu vodenu otopinu kadmiumacetata. Ni nakon dužeg stajanja u frižideru nije se izdvajao talog. Dodatkom velike količine acetona izdvojio se žućkasti praškast talog. Tačka topljenja je 230°.

Anal.: 0,5000 g supst.: 0,4046 g CdSO₄ = 0,2202 g Cd.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCOOH \cdot 9CdAc_2$ (2814) Rač.: 43,47% Cd, Nađ.: 44,05% Cd.

Nikotin-acetat · 7CdAc₂. — Na 1,62 g nikotina (0,01 mol) i 1,71 ml glac. sirćetne kiseline (0,03 mola) dodali smo zasićenu vodenu otopinu kadmiumacetata. Nakon dugog stajanja, dodavanjem velike količine acetona i trljanjem staklenim štapićem izdvaja se bijeli talog. Tačka topljenja je 265°.

Anal.: 0,5000 g supst.: 0,3685 g CdSO₄ = 0,1986 g Cd.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3COOH \cdot 7CdAc_2$ (2333,5) Rač.: 40,24% Cd, Nađ.: 39,72% Cd.

Naša istraživanja su nesumljivo pokazala da molekule nikotinskih soli sa molekulama metalnih soli grade stabilne kristalizirane kompleksne spojeve u koje ulazi i anion metalne soli. Ova vrsta spojeva mogla bi se nazvati anorgansko-organski kompleksi nikotina. Najčešći molekularni sastav koji smo našli je jedan mol nikotinske soli prema sedam molova metalne soli. Rijede se javljaju još odnosi 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:6 i 1:9.

Pokušaji da odredimo i sam nikotin u priređenim spojevima nisu uspjeli, jer baznim supstancijama pa i natriumhidroksidom ne izlučuje se iz ovih kompleksa slobodan nikotin. To je još jedan od dokaza da su priređeni kompleksi vrlo stabilni.

Relativno visoke temperature na kojima počinje topljenje odnosno raspadanje takođe su dokazom o stabilnosti spomenutih spojeva.

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

LITERATURA

1. Beilstein's Handbuch der organischen Chemie IV. Aufl. 23 (1936), 110.
2. N. Ortigosa, Liebigs Annal. Chem. 41 (1842) 118.
3. J. Heilbrom, H. M. Bunbury, Dictionary of Organic Compounds, London 1953, vol III, 603.
4. I. Turković: Molekularni spojevi nikotina, Doktorska disertacija, Zagreb 1942.
5. M. Deželić, D. Tomić: Spojevi nikotina sa aromatskim kiselinama, Arhiv za hemiju, 17 (1943)39.
6. M. Deželić, B. Nikolin: Spojevi nikotina s aromatskim kiselinama, Glasnik Društva hemičara i tehnologa NRBiH, Sarajevo, 10 (1961) 55.
7. Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, Hptw. 23 (1930) 114, Erstes Erg. 23 (1936) 30, Zweites Erg. 23 (1956) 107.
8. M. Deželić, Rad Jug. Akad., 263 (1939) 157.
9. M. Deželić, B. Nikolin: O nekim kompleksnim spojevima nikotina i njihovom inskctidnom djelovanju, Glasnik Društva hemičara i tehnologa BiH, Sarajevo, 12 (1963) 47.
10. S. F. Babak, G. Kangramanova: Compounds of Nicotine with Cupric Chlorid, Bromid, Zhur. Obs. Hem., 24 (1954) 1690. cf. C.A. (1955) 11670.
11. S. F. Babak, A. Kondrashov: Compounds of Zinc Halides with Nicotine, Zhur. Obs. Hem., 24 (1944) 175961, cf. C.A. 12458 h.
12. A. J. Vogel: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Third Edition (1961) 486.
13. R. Fresenius, G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, Elemente der zweiten Nebengruppe, Berlin (1945) 515.
14. G. Schwarzenbach, W. Schneider: Komplexometrische Titrationsmethoden, Zürich, S. 423.
15. F. P. Tredvel: Kvantitativna hemijska analiza, Naučna knjiga, Beograd (1952) 132.

ABSTRACT

Anorganic-organic Nicotine Compounds

P. Veronese and M. Deželić

Organic nicotine compounds build crystallized complex compounds with HgCl_2 , HgAc_2 , ZnCl_2 , ZnAc_2 and CdAc_2 . These complexes contain also cations and anions of metallic salts. The molecular composition of these compounds was determined gravimetrically or complexometrically. Most of the new-prepared compounds

have not a sharp melting point so that the mentioned points of the beginning of decomposition were determined by means of Kofler's heating microscope.

Experimental: Nicotine-benzoate. 5HgCl_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 5\text{HgCl}_2$ from water pale orange crystals, b. d. 154° . — Nicotine-gallate $\cdot 7\text{HgCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH} \cdot 7\text{HgCl}_2$, from water brown needles b. d. 142° . — Nicotine-salicylate $\cdot 6\text{HgCl}_2$, white crystals, b. d. 155° . — Nicotine-sulphosalicylate $\cdot 7\text{HgCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 7\text{HgCl}_2$, colourless crystals, b. d. 157° . — Nicotine-tartrate $\cdot 7\text{HgCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 7\text{HgCl}_2$, colourless plates, b. d. 170° . — Nicotine-oxalate $\cdot 7\text{HgCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{HgCl}_2$, white prisms, b. d. 167° . — Nicotine-phthalate $\cdot 6\text{HgCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_6\text{O} \cdot 6\text{HgCl}_2$, white crystals, b. d. 155° . — Nicotine-gentisinate $\cdot 7\text{HgCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 7\text{HgCl}_2$, pale brown plates, b. d. 160° . — Nicotine-sulphanilate $\cdot 6\text{HgCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_3 \cdot 6\text{HgCl}_2$, yellow crystals, b. d. 158° . — Nicotine $\cdot \text{HgAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, white plates, b. d. 170° . — Nicotine-formiate $\cdot \text{HgAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCOOH} \cdot \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, grey crystals, b. d. 160° . — Nicotine-acetate $\cdot \text{HgAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, white crystals, b. d. 140° . — Nicotine-propionate $\cdot \text{HgAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, white crystals, b. d. 122° . — Nicotine-butyrate $\cdot 4\text{HgAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} \cdot 4\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, white powder, b. d. 165° . — Nicotine-benzoate $\cdot 2\text{HgAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, white powder, b. d. 170° . — Nicotine-formiate $\cdot \text{ZnCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCOOH} \cdot \text{ZnCl}_2$, white crystals, m. p. 152° . — Nicotine-acetate $\cdot 2\text{ZnCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{ZnCl}_2$, white crystals, m. p. 260° . — Nicotine-propionate $\cdot 3\text{ZnCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} \cdot 3\text{ZnCl}_2$, white crystals, m. p. 239° . — Nicotine-butyrate $\cdot 2\text{ZnCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} \cdot 2\text{ZnCl}_2$, white crystals, m. p. 262° . — Nicotine-benzoate $\cdot 3\text{ZnCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 3\text{ZnCl}_2$, white crystals, m. p. 215° . — Nicotine-formiate $\cdot 7\text{ZnCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCOOH} \cdot 7\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, white prisms, m. p. 206° . — Nicotine-acetate $\cdot 7\text{ZnAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 7\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, white crystals, m. p. 226° . — Nicotine-propionate $\cdot 9\text{ZnAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} \cdot 9\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, colourless crystals, m. p. 210° . — Nicotine-butyrate $\cdot 5\text{ZnAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} \cdot 5\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, colourless crystals, m. p. 230° . — Nicotine-formiate $\cdot 9\text{CdAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCOOH} \cdot 9\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, yellow crystals, m. p. 230° . — Nicotine-acetate $\cdot 7\text{CdAc}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 7\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, white crystals, m. p. 265° .

Primljeno 10. maja 1965.

CHEMICAL INSTITUTE
UNIVERSITY OF SARAJEVO
YUGOSLAVIA

KROMATOGRAFSKA ISPITIVANJA NEKIH DERIVATA KUMARINA

M. Trkovnik, S. Ramić i J. Grujić-Vasić

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerzitet u Sarajevu
i Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Sarajevu.

Ispitivali smo neke derivate kumarina i 4-hidroksikumarina, napose one sa antikoagulacionim djelovanjem metodom papirne kromatografije i elatografije.

U pristupačnoj literaturi nismo našli podataka o ispitivanju derivata 4-hidroksikumarina metodom papirne kromatografije, dok su derivati kumarina nešto bolje istraženi^{1,2,3}). Kako su neki od ovih derivata važni za medicinu bilo je od interesa da se nađe pogodan sistem za ispitivanje ovih supstancija metodom papirne kromatografije. Za razvijanje kromatograma ovih supstancija pored neimpregniranog papira služili smo se i impregniranim na način kako se to primjenjuje kod metode »elatografije«⁴).

U ovom radu istražili smo 4-hidroksikumarin (I), dikumarol (3,3' — metilenbis-4-hidroksikumarin) (II), tromeksan (3,3'-karboksitoksi-metilenbis-4-hidroksikumarin) (III), sintrom 3-(α [4'-nitrofenil] — β -acetil-etil) — 4-hidroksikumarin (IV), i varfarin 3(α — fenil — β -acetil-etil) — 4-hidroksikumarin (V). Supstancije od II do V imaju primjenu u terapiji tromboembolijskih oboljenja. Uz ove supstancije također smo istražili kumarin (VI), fraksin (VII), fraksetin (VIII), eskulin (IX) i eskuletin (X).

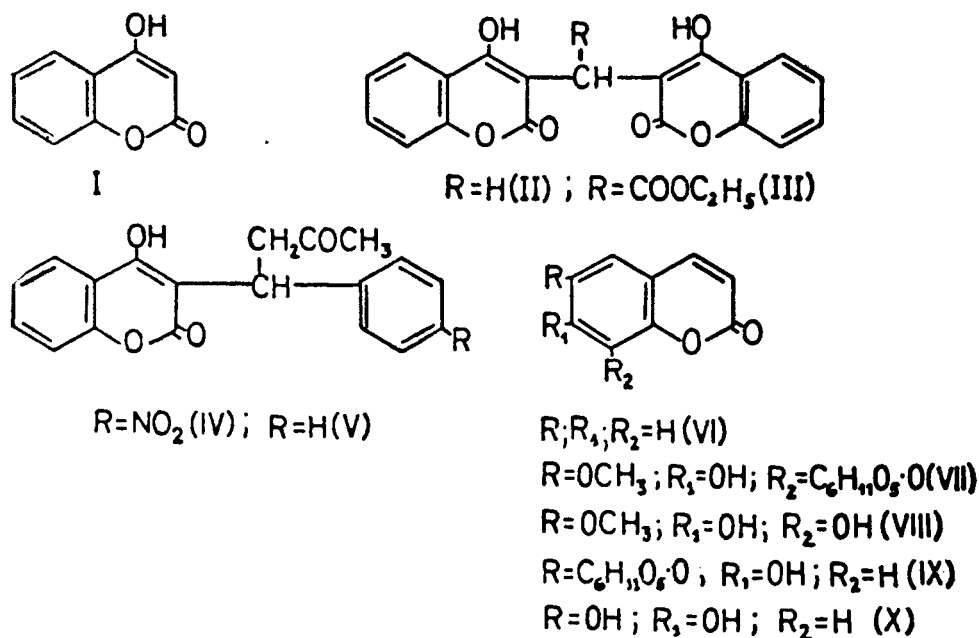
Ispitivane supstancije nanosili smo na kromatografski papir Schleicher-Schüll 2043-a i razvijali kromatograme koristeći slijedeće sisteme:

1. n-butanol-etanol-25% vodena otopina $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ (4:4:1:1),

2. i-propanol — H₂O (80:20) i

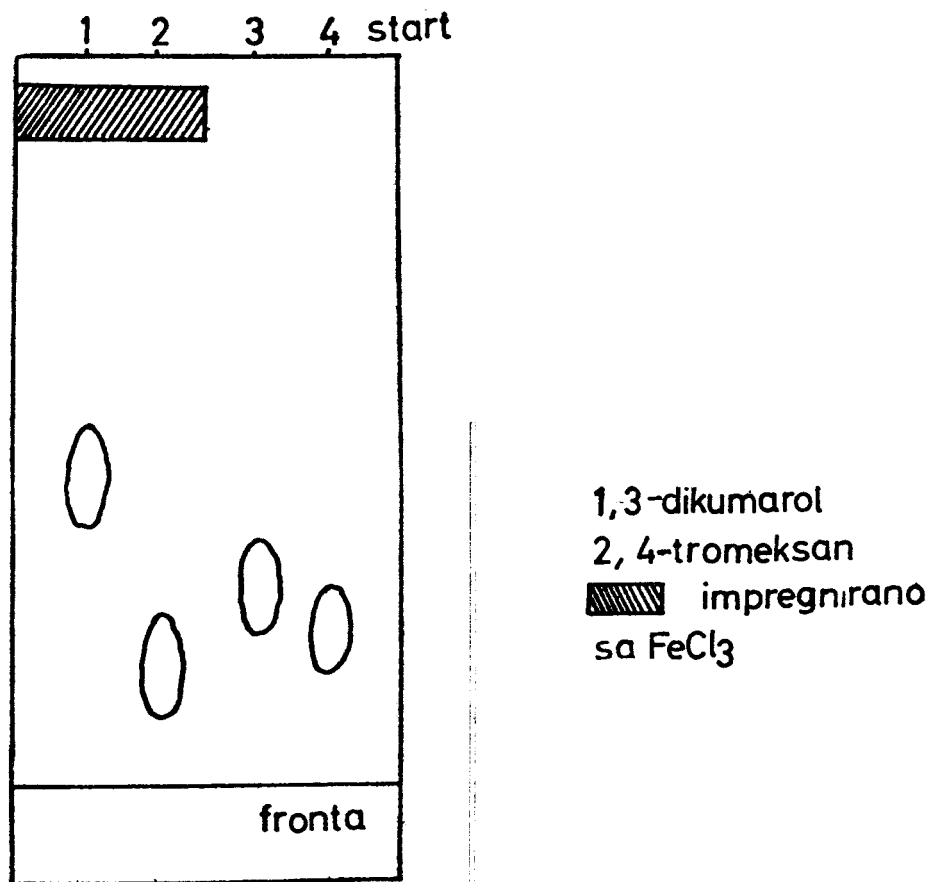
3. n-butanol-galcijalna octena kiselina — H₂O (40:12,5:29,5).

Polovicu širine kromatografske trake impregnirali smo sa 10%-tnom otopinom ferum(III)-klorida. Time smo postigli, da pod potpuno istim uslovima vidimo, kakva je razlika u brzini putovanja



odnosno kakve su R_f-vrijednosti u slučaju kada je supstancija putovala neimpregniranim dijelom trake kromatografskog papira. Širina impregniranog dijela trake iznosila je 2 cm. Zapažaju se razlike u R_f-vrijednostima kada supstancija putuje preko impregniranog i neimpregniranog papira. Ove male razlike ukazuju da dolazi do reakcije između željeznog klorida i ispitivanih spojeva, koji imaju slobodne hidroksilne grupe. Jedino kod kumarina, pošto nema hidroksilnih grupa, ovu razliku u R_f-vrijednosti uopšte ne uočavamo. Kao primjer dajemo kromatogram na slici 1.

Razlike u R_f-vrijednostima više su izražene pri razvijanju kromatograma sistemom: n-butanol-glacijalna octena kiselina — H₂O (40:12,5:29,5) nego sistemom i-propanol — H₂O (80:20). Najmanje su razlike u sistemu n-butanol-etanol — 25% otopinu NH₃—H₂O (4:4:1:1). Razvijanje kromatograma trajalo je 24 sata, a mrlje na svježe osušenom kromatogramu derivata 4-hidroksikumarina posmatrana pod UV-lampom bile su vidljive, dok se na običnom svjetlu nisu za-



Sl. 1. Legenda: na tačke označene brojevima nanešene su supstancije: 1 i 3 = Dikumarol, 2 i 4 = Tromeksan. Crtkani dio papira impregniran je sa 10%-tnom otopinom FeCl_3 u metanolu. Upotrebljeni sistem: n-butanol-
-etanol-25% vodena otopina $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (4:4:1:1).
R_f-vrijednosti: 1=0,67; 2=0,70; 3=0,62; 4=0,69.
Boja mrlje: 1 i 3 = pod UV svjetlom plavo; 2 i 4 = ne fluorescira na dnevnom svjetlu. Vidljive kao žuto-zelene mrlje.

pažale. Dobivene R_f vrijednosti ispitivanih supstancija nalaze se u tablici I.

Eskuletin i fraksetin, koji imaju slobodne fenolske grupe, daju sa ferum(III)-kloridom karakterističnu reakciju za fenole. Ispitujući ove supstancije na kromatogramu, koji je impregniran kao što smo ranije opisali, dobili smo već na svježe osušenom kromatogramu mrlje sivo-plave boje koja je karakteristična za fenole. Stajanjem ove mrlje na kromatogramu poprimaju sve intenzivniju boju.

TABELA I

| Supstancija | Sistem 1 n-butanol-etanol-25% otopina NH ₃ -H ₂ O (4:4:1:1) | | | Sistem 2 i-propanol-H ₂ O (80:20) | | |
|------------------------|--|---------|----------------|--|---------|----------------|
| | R -vrijednost f | | Boja | R -vrijednost f | | Boja |
| | Impr. | Neimpr. | | Impr. | Neimpr. | |
| Kumarin | 0,84 | 0,84 | nf. UV lj. | • | • | |
| 4-Hidroksi- kumarin | 0,55 | 0,49 | UV lj. | • | • | |
| Dikumarol | 0,67 | 0,62 | UV p. | 0,52 | 0,62 | UV p. |
| Tromeksan | 0,70 | 0,69 | nf. ds. žz. | 0,70 | 0,73 | nf. ds. žz. |
| Sintrom | 0,94 | 0,92 | UV p. | 0,81 | 0,79 | UV lj. |
| Varfarin | 0,93 | 0,90 | UV p. | 0,83 | 0,80 | UV p. |
| | Sistem 3 n-butanol-glacijalna octena kiselina-H ₂ O (40:12,5:29,5) | | | | | |
| Supstancija | R -vrijednost f | | Boja | Legenda: • Ovaj sistem za navedene supstancije nije pogodan. nf. = ne fluorescira; UV. = pod UV svjetlom; lj. = ljubičasto; p. = plavo; ds. = dnevno svjetlo; žz. = žuto-zeleno; z. = zeleno. | | |
| | Impr. | Neimpr. | | | | |
| Fraksin | 0,65 | 0,65 | UV z. | | | |
| Fraksetin | 0,63 | 0,78 | UV z. | | | |
| Eskulin | 0,66 | 0,66 | UV p. | | | |
| Eskuletin | 0,74 | 0,76 | UV p. | | | |

ZAKLJUČAK

Na osnovu ovih ispitivanja sistemi: 1. n-butanol-etanol-25% vodena otopina NH₃-H₂O (4:4:1:1) i 2. i-propanol-H₂O (80:20) mogu se korisno upotrebiti pri ispitivanju derivata 4-hidroksikumarina (dikumarola, tromeksana, sintroma i varfarina) metodom papirne kromatografije, kao i metodom »elatografije« kada se kromatografski papir impregnira sa ferum(III)-kloridom. Svi spomenuti spojevi reagiraju sa ferum(III)-kloridom. Sistem 3. n-butanol-glacijalna octena kiselina — H₂O (40:12,5:29,5) pogodan je za ispitivanje meto-

dom »elatografije« derivata kumarina koji imaju slobodne fenolske skupine. Zanimljivo je da su Rf-vrijednosti kod fraksina i eskulina, koji imaju jednu slobodnu fenolsku skupinu iste kod neimpregniranog i impregniranog papira, dok se razlike u Rf-vrijednostima zapažaju kod fraksetina i eskuletina koji imaju dvije slobodne fenolske skupine (vidi tabelu I).

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

LITERATURA

1. K. Riedl, L. Neugebauer, Mh. Chem. **83** (1952) 1083.
2. T. Swain, Biochem. J. **53** (1953) 200.
3. J. Grujić-Vasić, Mh. Chem. **92** (1961) 236
4. H. Deppeler, A. Becker, Z. f. analyt. Chem. **198** (1963) 345

ZUSAMMENFASSUNG

Chromatographische Untersuchung von einiger Cumarinderivate

M. Trkovnik, S. Ramić, J. Grujić-Vasić

Eine Anzahl von Cumarin und 4-Hydroxycumarinderivaten wurden papierchromatographisch und elatographisch untersucht. (Dicumarol, Tromexan, Sintrom, und Warfarin). Für diese Untersuchung verwendeten wir folgende Lösungsmittelgemische:

1. n-Butanol-Äthanol-25%-tige Amoniaklösung-Wasser (4:4:1:1)
2. i-Propanol-Wasser (80:20)
3. n-Butanol-Eisessig-Wasser (40:12,5:29,5).

während das Chromatographische Papier mit FeCl₃ imprägniert wurde. Auf dieselbe Weise haben wir Cumarin, Äsculetin, Fraxetin, Äsculin und Fraxin untersucht. Das Lösungsmittelgemisch 3 zeigte sich für die Untersuchung dieser Substanzen als günstig.

Prüfungsdatum 26. maja 1965.

CHEMISCHES INSTITUT
UNIVERSITÄT — SARAJEVO

SINTEZE N-TETRAACETILSALICIN-HIDANTOINA I N-GLUKOZID-HIDANTOINA

A. Repaš i M. Hadžimusić

Hemijski institut, Prirodno-matematički fakultet
Univerzitet — Sarajevo

Salicinski ostatak supstituiran je na mjesto vodikovih atoma vezanih na dušik u 5,5-disupstituiranim hidantoinima i tihidantoinu polazeći od tetraacetil-salicin-bromida i kalijevih soli odgovarajućeg hidantoina. Priređeni su i N-glukozid-hidantoini.

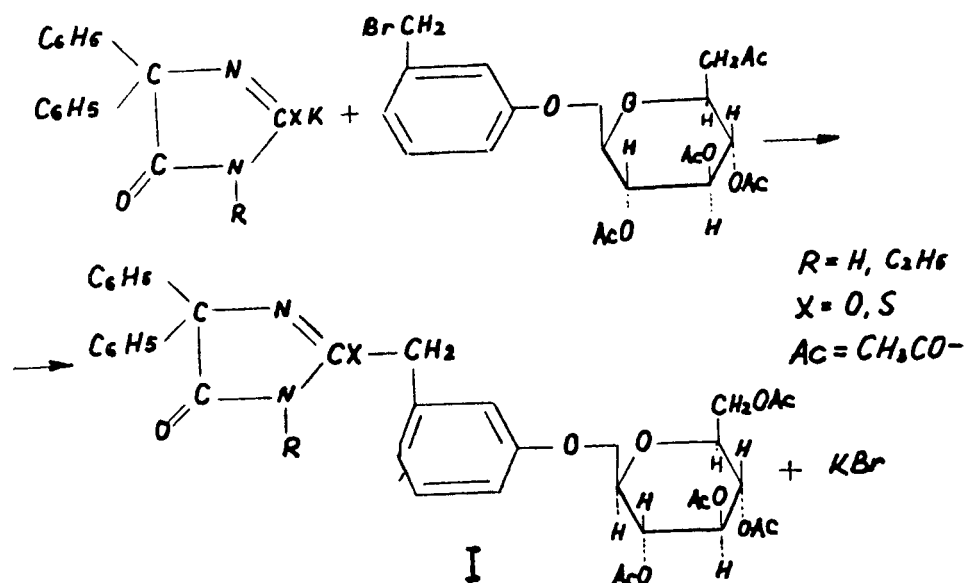
Preliminarna farmakološka istraživanja ranije sintetiziranih N-supstituiranih tetraacetilsalicin-barbiturata¹⁾ potvrdila su naša očekivanja o pozitivnom uticaju salicinske komponente na hipnotski efekat poznatih barbiturata. Priređeni derivati barbiturata sa acetyliranim salicinom (2-oksi-benzilalkohol- β -D-glukopiranozid-tetraacetat) pokazali su se hipnotski aktivniji od polaznih barbiturata uz smanjenu toksičnost²⁾. Ovi pozitivni rezultati dali su nam pobude da pokušamo sa salicinskim ostatkom supstituirati vodikove atome vezane na dušik u 5,5-disupstituiranim hidantoinima i tihidantoinima i da te derivate kasnije ispitamo farmakološki. U svrhu komparisanja priredili smo i N-glukozid-hidantoina.

Za sinteze smo koristili tetraacetilsalicin-bromid (2-oksibenzilbromid- β -D-glikopiranozid-tetraacetat), koji smo priredili iz tetraacetilsalicina i glacijalne octene kiseline zasićene sa HBr, prema metodi G. Zemplena³⁾. 5,5-Difenil-hidantoin i tihidantoin sintetizirali smo iz benzila i odgovarajuće uree⁴⁾.

Kalijeve soli hidantoina priredili smo neutralizacijom sa kalijevim hidroksidom. Na taj smo način priredili slijedeće polazne supstance:

5,5-Difenil-hidantion, T. t. 286°C⁵⁾, Kalijeva so, T. t. 123—125°C,
5,5-Difenil-tihidantion, T. t. 235°C⁵⁾, Kalijeva so, T. t. 295—299°C i
5,5-Difenil-1-etil-hidantion, T. t. 157°C⁵⁾, Kalijeva so, T. t. 122°C.

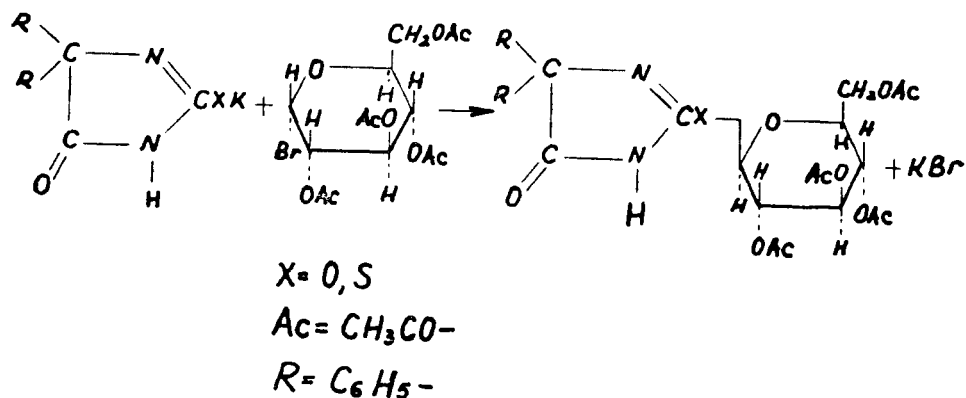
Tetraacetilsalicin-bromid reagovao je sa kalijevom soli hidantoina u etanolnoj otopini nagrdivši 1-mono-tetraacetilsalicin-hidantoin, prema shemi (I).



Sintetizirali smo slijedeće derivate tetraacetilsalicina:

- 1-Monotetraacetilsalicin-5,5-difenilhidantoin, T. t. 132°C,
- 1-Monotetraacetilsalicin-5,5-difeniltiohidantoin, T. t. 82°C i
- 1-Monotetraacetilsalicin-5,5-difenil-1-etilhidantoin, T. t. 104°C.

Nadalje smo sintetizirali derivate hidantoina sa acetiliranom glukozom tj. N-glukozid-hidantoina. Acetilirani glukozni ostatak uveo je u kostur poznatih barbiturata G. A. Portman⁶). Farmakološkim istraživanjima priređenih derivata utvrđeno je da glukoza snižuje hipnotski efekat barbiturata⁶). Odatle možemo zaključiti da je za povišeno hipnotsko djelovanje odgovorna saligeninska komponenta, a ne glukoza. Ovu pretpostavku treba da razbistre farmakološka ispitivanja derivata hidantoina na koje je vezana glukoza ili salicin. Zbog toga smo sintetizirali spojeve hidantoina sa acetiliranom glukozom i acetiliranim salicinom u svrhu komparisanja. Ovi su spojevi dati na farmakološka ispitivanja. Acetobromglukozu priredili smo iz β-pentaacetilglukoze sa HBr u glacijalnoj octenoj kiselini (T. t. 86°C⁷). Sa kalijevom soli hidantoina reagovala je acetobromglukoza prema shemi (II).



Sintetizirali smo slijedeće spojeve acetilglukoze:

1-Monotetraacetilglukoza-5,5-difenilhidantoin, T. t. 182—186°C i

1-Monotetraacetilglukoza-5,5-difeniltiohidantoin, T. t. 192—195°C.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sve tačke topljenja određivane su sa Koflerovim mikroskopom sa stolicem za zagrijavanje.

Tetraacetilsalicin-5,5-difenil hidantoin. Smjesu od 0,290 g (0,1 mol) K-soli 5,5-difenilhidantoina i 0,517 g (0,1 mol) tetraacetilsalicinbromida otopi se u 10 ml etanola i grije pod povratnim hladilom na vodenoj kupelji pola sata. Po ohlađenju izdvajaju se bijeli kristali. Nakon prekrizalizacije iz smjese etanola i vode dobiveni produkt ima T. t. 132°C. Iskorištenje 76%.

Anal.: 3,500 mg supst.: 0,134 ml N₂ (705 mm Hg, 23°C)

C₃₆H₃₆O₁₂N₂ (688) Rač.: N 4,06%, Nađ.: N 4,089%.

Tetraacetilsalicin-5,5-difenil tiohidantoin. Smjesu od 0,307 g (0,1 mol) K-soli difeniltiohidantoina i 0,517 g (0,1 mol) tetraacetilsalicinbromida otopi se u 10 ml etanola i grije pod povratnim hladilom na vodenoj kupelji pola sata. Nakon ohlađenja izdvajaju se bijeli kristali. Prekrizalizacijom iz etanola-vode dobiveni produkt ima T. t. 82°C. Iskorištenje 76%.

Anal.: 3,485 mg supst.: 0,125 ml N₂ (705 mm Hg, 23°C)

C₃₆H₃₆O₁₁N₂S (704) Rač.: N 4,00%, Nađ.: N 3,83%.

Tetraacetilsalicin-3-etil-5,5-difenilhidantoin. Smjesa od 0,330g (0,1 mol) 3-etil-5,5-difenilhidantoina i 0,517 g (0,1 mol) tetraacetilsalicinbromida otopi se u 10 ml etanola i grije pod povratnim hladilom na vodenoj kupelji pola sata. Po ohlađenju dobiveni produkt kristališe u obliku bijelih prizmi. Nakon prekrizalizacije iz metanola dobiveni produkt ima T. t. 104—107°C. Iskorištenje 70%.

Anal.: 4,999 mg supst.: 0,208 ml N₂ (712 mm, Hg, 25°C)

C₃₃H₄₀O₁₂N₂ (716) Rač.: N 3,91%, Nađ.: N 4,46%.

Tetraacetilglukoza-5,5-difenil hidantoin (5,5-Difenil-1-mono-tetraacetil-β-D-glukopiranozil-hidantoin). Smjesa od 0,441 g (0,1 mol) acetobromglukoze i 0,290 g (0,1 mol) K-soli 5,5-difenilhidantoina otopi se u 10 ml etanola i grije pod povratnim hladilom na vodenoj kupelji jedan sat. Nakon toga, izdvojeni kristali KBr odvoje se filtriranjem, a reakciona smjesa se hladi. Hlađenjem se izdvajaju bijeli igličasti kristali sa T. t. 183—187°C. Iskorištenje 60%.

Anal.: 2,531 mg supst.: 0,118 ml N₂ (710 mm Hg, 21°C)

C₂₉H₃₀O₁₁N₂ (582) Rač.: N 4,81%, Nađ.: N 5,04%.

Tetraacetilglukoza-5,5-difenil-tiohidantoin (5,5-Difenil-1-mono-tetraacetil-β-D-glukopiranozil-tiohidantoin). Smjesa od 0,441 g (0,1 mol) acetobromglukoze i 0,307 g (0,1 mol) K-soli 5,5-difenil-tiohidantoina otopi se u 10 ml etanola i grije pod povratnim hladilom na vodenoj kupelji jedan sat. Izdvojeni KBr odvoji se filtriranjem, a u ohlađenoj reakcionoj smjesi iskristališe sirovi produkt u obliku bijelih iglica. Prekrizalizacijom iz etanola dobiveni produkt ima T. t. 193—194°C. Iskorištenje 60%.

Anal.: 2,231 mg supst.: 0,119 ml N₂ (720 mm Hg, 21°C)

C₂₉H₃₀O₁₀N₂S (598) Rač.: N 4,68%, Nađ.: N 5,00%.

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

LITERATURA

1. M. Deželić, A. Repaš, Glasnik društva hemičara SRBiH, Sarajevo, 11 (1962) 13—17.
2. A. Repaš, B. Bošković, M. Deželić: Bulletin Scientifique 8 (1963) 1—2.

3. G. Zemplen: Ber. **53** (1920) 997.
4. Tandara Milan: Diplomski rad, Sarajevo, 1963.
5. Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, Band XXIV, 410, 411, 412, Berlin, 1936.
6. G. A. Portman: J. Pharm. Sci. **51** (1962) 780.
7. L. Gaterman: Praktikum organske hemije (prevod), Beograd, 1952.

SUMMARY

Syntheses of N-Tetraacetylsalicin-hydantoin and Hydantoin-glucosides

A. Repaš and M. Hadžimusić

The rest salicine was introduced into the ring of 5,5-disubstituted hydantoins and thiohydantoins, starting from tetraacetylsalicin-bromide and K-salt of appropriate hydantoins. The hydantoin N-glucosides were synthesized in order to compare them with the salicine derivatives.

Experimental: I) Tetraacetylsalicin-5,5-diphenylhydantoin, $C_{36}H_{36}O_{12}N_2$, from ethanol-water m. p. 132° , yield 76%. — II) Tetraacetylsalicin-5,5-diphenylthiohydantoin, $C_{36}H_{36}O_{11}N_2S$, from ethanol-water m. p. 82° , yield 76%. — III) Tetraacetylsalicin-3-ethyl-5,5-diphenylhydantoin, $C_{38}H_{40}O_{12}N_2$, from methanol m. p. $104-107^\circ$, yield 70%. — IV) Tetraacetylglucose-5,5-diphenylhydantoin, $C_{29}H_{30}O_{11}N_2$, from ethanol m. p. $183-187^\circ$, yield 60%. — V) Tetraacetylglucose-5,5-diphenylthiohydantoin, $C_{29}H_{30}O_{10}N_2S$, from ethanol m. p. $193-194^\circ$, yield 60%.

Primljeno 15. maja 1965.

LABORATORY OF ORGANIC CHEMISTRY
CHEMICAL INSTITUTE
UNIVERSITY OF SARAJEVO, YUGOSLAVIA

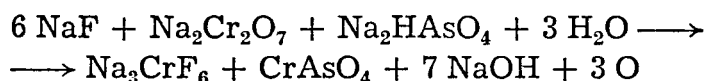
IDENTIFIKACIJA SASTAVNIH KOMPONENTI U SREDSTVIMA ZA IMPREGNACIJU DRVETA POMOĆU KROMATOGRAFIJE NA PAPIRU

D. Murko i S. Ramić

Laboratorij za hemiju drveta i zaštitu drveta Mašinskog fakulteta
i Hemijski institut Medicinskog fakulteta — Sarajevo

Opisano je određivanje sredstava za kemijsku zaštitu drveta pomoću kromatografije na papiru, metodom dvodimenzionalnog razvijanja. Određivanja su vršena sa svježim otopinama tvorničkih preparata i vodenim ekstraktima dobivenim izlučivanjem impregniranog drveta.

Kromatografsko određivanje pojedinih komponenti u svježim otopinama tvorničkih preparata ne predstavlja znatnije poteškoće¹⁾, međutim njihovo određivanje u impregniranom drvetu, odnosno njegovom vodenom ekstraktu, znatno je otežano. Kod kemijskih reakcija, koje se odvijaju između sredstava za impregniranje i komponentata drveta, znatnu ulogu igra bikromat-ion, koji je sastavni dio većine sredstava za zaštitu drveta, a koji se uticajem primarnih alkoholnih grupa hemiceluloze reducira u kromi-ion²⁾:



Nastali spojevi trovalentnog kroma »krom-kriolit« (Na_3CrF_6) i kromiarsenat, iako su teško topivi u vodi, posjeduju i nadalje toksične osobine, pa aktivnost upotrebljenog preparata nije umanjena. Radi nastajanja ovih novih spojeva, a i nekih drugih reakcija³⁾, izlučivost preparata iz impregniranog drveta je znatno umanjena, a i svojstva su upotrijebljenih spojeva (iona) izmijenjena.

EKSPERIMENTALNI DIO

Primjenom metode uzlazne kromatografije na papiru »Schleicher & Schüll 2043-a« izvršili smo prvo kromatografsko određivanje Rf-vrijednosti i reakcije mrlja spojeva (iona) koji ulaze u sastav najčešće upotrebljivanih sredstava za zaštitu drveta. Određivanja smo vršili uz upotrebu n-butanola (E. Merck, für Chromatographie) zasićenog mućkanjem sa N-klorovodičnom kiselinom (Kemika — Zagreb, p. a.), odnosno n-butanolom zasićenog mućkanjem sa 20%-tnom vodenom otopinom sirćetne kiseline (Riedel- De Haen p. a. für Chr.). U oba slučaja suvišne su kiseline odstranjene, nakon mućkanja od dvadeset minuta, iz lijevka za odvajanje. Gornji slojevi (butanolni) upotrijebljeni su kao kromatografski sistemi. Kao test-supstance poslužili su nam čisti spojevi, proizvodi tvornice E. Merck — Darmstadt. Rf-vrijednost za pojedine test-supstance, dobivene upotrebom navedenih sistema, kao i reakcije dobivene u toku izazivanja karakterističnim reagensima, prikazane su u tabeli 1.

TABELA 1

| S P O J | Rf-vrijednost za sistem | | Boja mrlje u UV-svijetlu | Reakcija sa |
|--|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--|
| | n-butanol + N HCl | n-butanol + 20% CH ₃ COOH | | |
| H ₃ BO ₃ | 0,56 | 0,18 | — | AgNO ₃ svijetlo smeđa kurkuma-reagensom smeđa |
| AsO ₄ ³⁻ | 0,17 | 0,14 | — | (NH ₄) ₂ S žuta |
| As ³⁺ | 0,41 | 0,47 | — | mrlja narandžasta, stajanjem postaje ljubičasta, sa AgNO ₃ narandžasto smeđa |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ | 0,31 | 0,26 | smeđa | ljubičasta, alizarin boji crveno-ljubičasto |
| Cr ⁺⁺⁺ | 0,09 | 0,07 | smeđa | (NH ₄) ₂ S smeđa |
| Cu ⁺⁺ | 0,08 | 0,085 | ljubičasta | sa cink oksiklorid- ali- zarin »S« reagensom |
| F ⁻ | 0,0 | 0,076 | ljubičasta | boji se prolazno žuto |

Nakon određivanja Rf-vrijednosti čistih spojeva, pristupili smo njihovom dokazivanju u preparatima za zaštitu drveta »WOLMANIT CB« i »FOSSIL UA«. Ovi su preparati proizvod tvornica »Dr. Wolman, GmbH« Sinzheim, odnosno VEB Fluorwerke, Dohna (DDR), a slične proizvode uskoro će pustiti na tržište i naša tvornica KARBON iz Zagreba. Određivanje smo izvršili primjenom dvodimenzionalne kromatografije pomoću naprijed opisanih sistema. Kao sistem za razvijanje u prvom smjeru poslužio nam je n-butanol zasićen N-klorovodičnom kiselinom, dok je kao otapalo za drugi smjer poslužio n-butanol zasićen 20%-tnom sirćetnom kiselinom (vidi tabelu 1). Iz rezultata kromatografskih određivanja navedenih preparata slijedi da preparat »CB« sadrži bornu kiselinu, bikromat i bakarni ion, dok preparat »Fossil UA« sadrži arsenat, fluorid, bikromat i dinitro-fenol (mrlja sa Rf-vrijednosti 0,89/0,80).

Međutim, kako se ležanjem impregniranog drveta u njemu odvija niz kemijskih reakcija, mijenja se i kemijski sastav upotrijebljenog preparata što ima za posljedicu njegovo fiksiranje na drvena vlakna.

U cilju identifikacije isparljivih komponenti kromatografski smo ispitali sastav vodenog ekstrakta impregniranog borovog drveta. U tu smo svrhu izvršili izluživanje borove bjeljike impregnirane preparatom »Wolmanit CB«, te fiksirane prema propisima DIN-52176 Bl. 2. Izluživanje je izvršeno stajanjem usitnjenog drveta u destiliranoj vodi u trajanju od tri puta po 8 sati i zatim 72 sata. Pojedini ekstrakti su na koncu sjedinjeni i upareni na mali volumen koji je poslužio za nanošenje mrlje. Upotrijebivši iste sisteme za pojedine smjerove razvijanja, dobili smo mrlje sa slijedećim Rf-vrijednostima za pojedine smjerove:

| M R L J A | Rf ₁ | Rf ₂ | oboji se djelovanjem |
|-----------|-----------------|-----------------|--|
| 1 | 0,09 | 0,07 | alizarina crvenkasto-ljubičasto |
| 2 | 0,08 | 0,085 | kalijum fero cijanida crveno-smeđe |
| 3 | 0,31 | 0,26 | mrlja slabo vidljiva (ljubičasta) i bez izazivanja |
| 4 | 0,56 | 0,18 | kurkuma reagensa i HCl smeđe |

Na osnovu postignutih rezultata kromatografskih određivanja, vidi se da se kromatografija na papiru, a napose dvodimenzionalna kromatografija, može vrlo uspješno primijeniti kod određivanja sastava pojedinih tvorničkih preparata za zaštitu drveta. Na osnovu toga može se donijeti i odluka o upotrebljivosti dotičnog preparata, odnosno načinu njegove primjene. Njena upotreba je moguća i kod određivanja sastava impregnacionog sredstva u drvetu koje je već odavno impregnirano, a koje eventualno treba podvrgnuti naknadnoj zaštiti⁴).

LITERATURA

1. Murko D., *Drvena industrija*, **15** (1964) 129—133.
2. Sandermann W.: *Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes*, Leipzig 1956, str. 367.
3. Schulz W. O., Sippel E., *Holz als Roh- u. Werkstoff*, **14** (1956) 257—267.
Sandermann W. u. a., *Holz als Roh- u. Werkstoff*, **12** (1954) 324—326.
Allegrini R., *Cuoio-Pelli-Mater. concianti*, **38** (1962) 147—8.
4. Mahlke-Troschel: *Handbuch der Holzkonservierung*, Berlin 1950.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Identifizierung der Komponenten in Holzschutzmitteln mittels Papierchromatographie

D. Murko und S. Ramić

Die qualitative Bestimmung der Komponenten in Holzschutzmitteln ist mit klassischen Methoden langwierig und schwierig durchführbar. In dieser Arbeit wird die Identifizierung der Holzschutzmittel mittels der ein- und zweidimensionalen Papierchromatographie, unter Anwendung von n-Butanol welches mit 20%-iger Essigsäure oder mit N-Salzsäure, gesättigt wird, beschrieben. Diese Systeme sind für eine grössere Anzahl von Holzschutzpräparaten sehr geeignet.

Primljeno 26. maja 1965.

LABORATORIUM FÜR HOLZCHEMIE UND HOLZSCHUTZ
FAKULTÄT FÜR MASCHINENBAU UND CHEMISCHES
INSTITUT DER MEDIZINISCHEN FAKULTÄT IN
SARAJEVO

PRILOG ODREĐIVANJU NEKIH SULFONAMIDA SA VANILINOM I MINERALNIM KISELINAMA

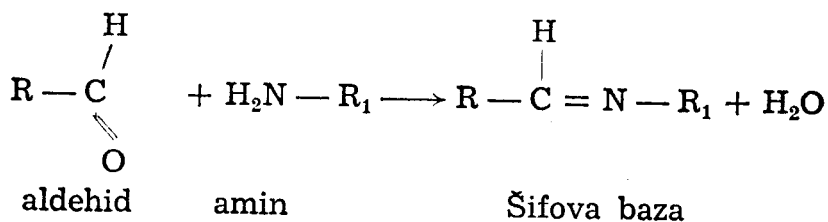
Blanka Bobarević i Miodrag Dinić

Hemijski institut — Medicinski fakultet, Sarajevo

Određivanjem sadržaja sulfonamida bavili su se mnogi autori i posledica toga je veliki broj radova iz ove oblasti. Teško je naći analitičku metodu koja nije upotrebljena za određivanje sulfonamida. Nezavisno od određivanja ukupnog sadržaja azota i sumpora, najčešće se koristi metoda diazotacije zasnovana na prisustvu primarne aminogrupe u molekuli sulfonamida. Bromometrijsko određivanje sulfonamida se takođe koristi, ali ne daje tačne rezultate, jer mnogi faktori utiču na tačnost rezultata. Sulfonamidi se mogu, pored ostalih metoda, određivati titracijom u nevodenoj sredini¹), papirnom hromatografijom^{2, 3, 10}), kompleksometrijski^{4, 5}), papirnom elektrofrezom⁶), izmenom jona⁷), polarografskom metodom⁸), konduktometrijskom titracijom⁹), spektrofotometrijski^{11, 12}) i infracrvenom spektrofotometrijom¹³).

Cilj ovog rada jeste da se ispita mogućnost određivanja sadržaja malih količina sulfonamida fotokolorimetrijski preko Šifovih baza i njihovih hidrohlorida i sulfata koje sulfonamidi grade sa vanilinom i mineralnim kiselinama.

Šifove baze su jedinjenja koja nastaju kondenzacijom amina i aldehida uz gubitak vode. Pri tome se stvara veza između ugljenikovog atoma aldehidne grupe i azotovog atoma amino grupe:



Šifove baze zovu se i azometini, jer imaju u svojoj molekuli azometinsku grupu — CH = N —.

U literaturi postoje podaci o dobijanju Šifovih baza, koje grade aromatični aldehidi sa nekim sulfonamidima. C. G. Butler i P. H. B. Ingle¹⁴⁾ vršili su kondenzaciju nekih aldehida sa izvesnim članovima grupe sulfonamida, pri čemu su opisali metodu za brzo određivanje malih količina sulfadimidina. M. Deželić i B. Bobarević¹⁵⁾ priredili su Šifove baze kondenzacijom između pirol-2-aldehida i nekih sulfonamida uz dodatak hlorovodične kiseline. B. Stefanović¹⁶⁾ je opisao obojene reakcije nekih sulfonamida sa vanilinom i sumpornom kiselinom u vodeno-etanolnom rastvoru, pri kojima sulfonamidi daju žuto do narandžasto crvenu boju.

Za određivanje sadržaja sulfonamida kolorimetrijskom metodom koriste se žute Šifove baze koje stvaraju sulfonamidi sa p-dimetilaminobenzaldehidom ili odgovarajuće građeni kondenzacioni produkt sa p-dimetilaminocimtaldehidom, boje tamno-violet, koja nastaje u solnokiselom alkoholnom rastvoru¹⁷⁾. Pope i Fleming¹⁸⁾ su 1908. godine pripremili hidrohloride Šifovih baza uvođenjem suvog hlorovodika. Opisano je fotokolorimetrijsko određivanje sulfodimezina u tabletama sa hlorovodoničnom kiselinom i alkoholnim rastvorom vanilina¹⁹⁾. Opisane su i reakcije nekih sulfonamida sa izvesnim aldehydima i kiselinama, a negde je to korišteno za dobijanje novih terapijskih preparata^{20, 21, 22)}.

EKSPERIMENTALNI DEO

Potrebni reaktivni: Sulfonamidi koji odgovaraju zahtevima PH JUG II, odnosno USP XVI, prethodno sušeni u sušioniku 2 sata na 105°C.

96% etanol PH JUG II

Vanilin PH JUG II, 2% rastvor u 96% etanolu

Hlorovodonična kiselina 1 N

Sumporna kiselina 1 N

Merenje je vršeno na električnom fotokolorimetru, »Klett-Summerson«, plavi filter broj 42.

Prvo smo ispitivali uticaj količine vanilina na intenzitet boje. Za ovu svrhu upotrebljen je sulfatiazol. 50 mg sulfatiazola, tačno izmereno, stavi se u odmerni sud od 50 ml, doda 2,5 ml 1 N hlorovodonične kiseline i promućka da se sulfatiazol rastvori. Zatim se dopuni etanolom do crte i promućka. Uzme se 12 staklenih cilindara od 50 ml i u svaki se stavi po 1,5 ml (1,5 mg sulfatiazola) od napred navedenog rastvora. Zatim se u cilindre redom stavi 2% rastvor vanilina i to: 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml, 3,0 ml, 4,0 ml, 5 ml i 7 ml. Svi cilindri se dopune do 10 ml sa etanolom, promućkaju i odredi ekstinkcija na aparatu. Tabela 1 prikazuje dobijene rezultate.

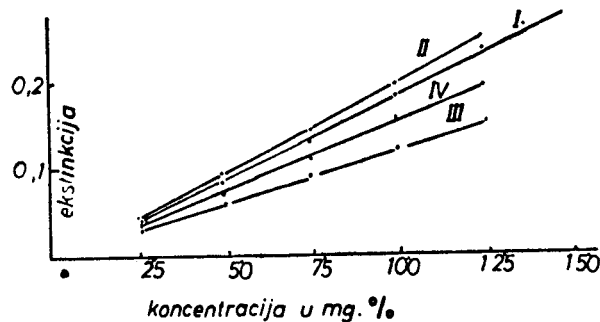
TABELA 1
Uticaj količine vanilina na intenzitet boje

| Sud | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ml 2% rastvora vanilina | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 7.0 |
| Estinkcija | 0.06 | 0.12 | 0.19 | 0.22 | 0.29 | 0.33 | 0.39 | 0.44 |

Iz tabele se vidi da količina vanilina utiče na intenzitet boje. Takođe je ispitivan uticaj količine kiseline na intenzitet boje. U tri odmerna suda od 50 ml stavljeno je tačno po 50 mg sulfatiazola, a zatim u prvi stavljeno 1 ml, u drugi 2 ml i u treći 2,5 ml 1 N kiseline. Svi se sudovi zatim dopune do crte etanolom. Od svakog ovako pripremljenog rastvora uzme se 1,5 ml u tri staklena graduirana cilindra od 25 ml i u svaki stavi ista količina rastvora vanilina, po 1 ml. Cilindri se dopune etanolom do 10 ml, promućkaju i odredi ekstinkcija na aparatu.

Merenja su pokazala da količina upotrebljene kiseline nema znatnog uticaja na intenzitet boje.

Za naša ispitivanja uzeli smo sulfatiazol, sulfanilamid, sulfametoksipiridazin, sulfadiazin i sulfametazin. Način rada kod svih sulfonamida bio je isti: tačno se izmeri 50 mg sulfonamida, stavi u odmerni sud od 50 ml, doda 2 ml hlorovodonične odnosno sumporne kiseline, promućka da se prašak rastvori i sud se dopuni do crte etanolom. Od ovako pripremljenih rastvora uzeli smo 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 i 1.50 ml, što odgovara istom broju mg sulfonamida, i stavili u stakleni cilindar sa čepom i u svaki dodali po 8 ml 2% rastvora vanilina, te nadopunili etanolom do 10 ml. Pošto se rastvori promućkaju, izmeri se ekstinkcija na aparatu, uz etanol kao slepu probu. Sulfadiazin se pod navedenim uslovima nije mogao rastvoriti. Dobijeni rezultati pri merenju pokazuju da je intenzitet boje jači kada se upotrebi hlorovodonična kiselina, ali je kod upotrebe sumporne kiseline koncentracija sulfonamida bila u boljem linearnom odnosu sa ekstinkcijom. Slika 1 prikazuje odnos koncentracije i odnosnih ekstinkcija za četiri sulfonamida kada se upotrebi sumporna kiselina.



Sl. 1. Odnos koncentracija i ekstinkcija za sulfanilamid (I), sulfatiazol (II), sulfametazin (III) i sulfametoksipiridazin (IV) kod upotrebe sumporne kiseline.

Sa ovom metodom, uz upotrebu 1 N sumporne kiseline, određivali smo sadržaj sulfatiazol tableta uz standardni rastvor. Deset tableta od 0.5 grama čistog sulfatiazola dobro se spravi i tačno izmeri količina praška koja odgovara 50 mg sulfatiazola. Doda se 2 ml 1 N sumporne kiseline i sud pažljivo okreće i mućka da se sulfatiazol rastvori. Zatim se doda malo etanola, promućka i filtrira kroz filter papir prethodno nakvašen etanolom, u odmerni sud od 50 ml. Sud u kome je bio sulfatiazol prašak ispiri se zatim sa po 10 ml etanola i opet filtrira kroz isti filter u odmerni sud, sve dok se odmerni sud ne dopuni do crte. Dobijeni rastvor u odmernom sudu se promućka. Od ovog rastvora uzme se 1 ml (= 1 mg sulfatiazola), stavi u stakleni cilindar od 25 ml, doda 8 ml rastvora vanilina, nadopuni etanolom do 10 ml, promućka i odredi ekstinkcija uz standardni rastvor sulfatiazola (sulfatiazol je prethodno sušen 2 sata na 105° C), a etanol se upotrebi kao slepa proba. Standardni rastvor se pravi od 50 mg tačno izmerenog praška sulfatiazola koji se stavi u odmerni sud od 50 ml, doda 2 ml 1 N sumporne kiseline i dopuni do crte sa etanolom. Od toga se uzme 1 ml i doda 8 ml rastvora vanilina i nadopuni do 10 ml etanolom. Tabela 2 prikazuje dobijene rezultate. Tačnost rezultata zavisi od preciznosti pripremljanja rastvora od tableta i od što preciznijeg odmeravanja rastvora pri ispitivanju.

TABELA 2

Određivanje sadržaja sulfatiazola u tabletama sa rastvorom vanilina i 1 N sumporne kiseline

| Uzeto mg sulfatiazola | Nađeno mg sulfatiazola | Odstupanje | |
|-----------------------|------------------------|------------|-----|
| | | + | - % |
| 500 | 490,5 | - | 1,9 |
| 500 | 493,5 | - | 1,3 |
| 500 | 483,8 | + | 3,3 |
| 500 | 533,0 | + | 6,6 |
| 500 | 490,5 | - | 1,9 |
| 500 | 475,8 | - | 4,8 |
| 500 | 504,6 | + | 0,9 |
| 500 | 493,5 | - | 1,3 |
| 500 | 503,1 | + | 0,6 |
| 500 | 490,6 | - | 1,9 |

ZAKLJUČAK

Ispitali smo mogućnost fotokolorimetrijskog određivanja malih količina sulfonamida sa vanilinom i hlorovodoničnom, odnosno sumpornom kiselinom. Ustanovljeno je da količina vanilina znatnije utječe na stvaranje boje od količine upotrebljene kiseline. Pri upotrebi sumporne kiseline intenzitet boje sledi Beer-ov zakon u koncentracijama od 2.5 do 12.5 mg %. Ovom metodom određivali smo sadržaj sulfatiazola u tabletama. Odstupanja se kreću u granicama od -4,8 do +6,6. Sam postupak određivanja je jednostavan ali zahteva veliku preciznost u radu.

LITERATURA

1. Tomicek, Collection Czech. Chem. Communs, **13** (1948) 116, prema The Extra Ph. Vol II 23 ed. (1955) 486.
2. F. A. Baffy i S. Kveder, Acta Pharm. Jug., **6**, (1956) 197.
3. E. Sophoulis, Ann. pharm. franc. **17**, (1959) 446.
4. Z. Blagojević i M. Bunović, Archiv. pharm. **6**, (1960) 445.
5. H. Abdine i W. S. Abdel-Sayed, Pharm. Pharmacol. **11**, (1962) 761.
6. S. Ljungberg, Svensk farm. Tidskr. **61**, (1957) 529, prema J. Pharm. Pharmacol. **10**, (1953) 199.
7. J. E. Christian, J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Edn. **42**, (1952) 316.
8. D. Rybar i V. Skrivan, Českoslov. farm. **5**, (1956) 147, prema C. A. **50**, (1956) 10341.
9. C. Gh. Makarovici, Rev. Chim. **1**, (1956) 79, prema C. A. **50**, (1957) 3931.
10. N. Ari, Türk İjiyem Tecrübi Biol. Dergisi **19**, (1959) 14, prema C. A. **54**, (1960) 16749.
11. A. E. O. Marzys, Analyst, **86**, (1961) 460.
12. B. Vignoli, B. Cristan i J. R. Defretin, Ann. pharm. franc. **21**, (1963) 477.
13. J. Chouteau, G. Davidovics i J. P. Defetrin, Ann. pharm. franc. **21**, (1963) 487.
14. C. G. Butler i P. H. B. Ingle, J. Pharm. Pharmacol. **6**, 806 (1954).
15. M. Deželić i B. Bobarević, Glasnik društva hem. NR BiH **6**, (1957) 11.
16. B. Stevanović, Acta Pharm. Jug., **9**, (1959) 151.
17. W. Hückel, Pharmaz. Chemie und Arzneimittelsynthese, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1954, 627.
18. Pope i Fleming, J. Chem. Soc. **93** (1915).
19. G. I. Luk'yanchikova i A. Nosarev, Uchenye Zapiski, Pyatigorski Farm. inst. **4**, (1959) 151, prema C. A. **63**, (1962) 2513.
20. J. Druen i A. Becker, Helv. Chim. Acta, **31**, (1948) 2184.
21. J. Lichtenberger, J. P. Fleury i B. Barette, Bull. soc. chim. Franc. (1955) 669, prema C. A. **49**, (1955) 10877.
22. R. Behmisch Merton, C. A. **47**, (1953) 3343.

ZUSAMMENFASSUNG

Die photokolorimetrische Bestimmung der Sulfonamide als Azomethinsalze

B. Bobarević und M. Dinić

Die photokolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Sulfonamiden als Azomethinsalze ist leicht durchführbar, wenn man sie (Sulfonamide) mit Vanilin kondensiert unter Zugabe von Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Bestimmung erfordert präzise Ausführung, da die Resultate zwischen $-4,8$ bis $+6,6\%$ schwanken.

Primljeno 15. aprila 1965.

CHEMISCHES INSTITUT
MEDIZINISCHE FAKULTÄT — SARAJEVO

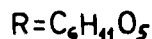
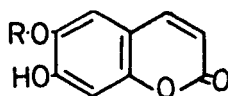
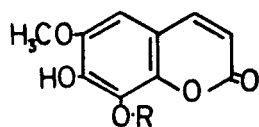
PRILOG KROMATOGRAFSKOM ODREĐIVANJU KUMARINSKIH GLUKOZIDA

J. Grujić-Vasić, S. Ramić i M. Trković

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta i Hemijski institut
Medicinskog fakulteta Univerziteta u Sarajevu

U ovome radu ispitivani su kumarinski glukozidi eskulin i fraksin kao i njihovi aglukoni eskuletin i fraksetin metodom kromatografije na papiru kao i metodom »elatografije«¹⁾.

U našoj ranijoj publikaciji²⁾ dali smo podatke o dobivanju olov-
nih soli kumarinskih glukozida eskulina i fraksina, kao i njihovih
aglukona eskuletina i fraksetina. Posmatrajući ove supstancije pri
kromatografskoj analizi, izvršenoj na pogodnom kromatografskom
papiru koji je djelomično bio impregniran olovnim acetatom na
način kako se to čini kod metode elatografije^{1, 2)}, mogli smo da do-
bijemo informaciju o tome da li ispitivani glukozidi eskulin i fraksin
i njihovi aglukoni eskuletin i fraksetin nagrađuju sa olovnim ace-
tatom netopive soli. Eskuletin i fraksetin, kako se iz datih formula
vidi, imaju po dvije slobodne fenolne grupe i lako grade netopive
olovne soli. To se moglo vidjeti i iz njihovog ponašanja pri opisanoj
kromatografskoj analizi. Pri istim eksperimentima ponašanje glu-
kozida koji u svojoj molekuli nemaju dvije slobodne fenolne grupe
bilo je drugojačije. Formule ispitivanih glukozida i njihovih aglu-
kona:



U ovome radu vršili smo slična ispitivanja. Umjesto olovnog acetata, za impregniranje kromatografskog papira upotrebljavali smo ferihlorid (FeCl_3), kadmijumacetat ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$) i cinkacetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Dobivene mrlje na kromatogramima kod kojih je korišten djelimično impregniran papir, kako je to navedeno u eksperimentalnom dijelu, bojom su se razlikovale od mrlja aglukona koje su dobivene na kromatogramima kod kojih kromatografski papir nije bio impregniran. Ovakve razlike kod glukozida nismo zapazili. Velikih razlika u Rf-vrijednostima nismo zapazili ni kod glukozida, niti kod aglukona. Imajući u vidu razliku u boji mrlje smatramo da aglukoni lakše i znatno brže reaguju sa solima koje smo mi upotrebljavali za impregniranje nego glukozidi.

Pri razvijanju kromatograma aglukona na kromatografskom papiru koji je bio impregniran sa ferihloridom, dobivene mrlje aglukona eskuletina i fraksetina obojene su sivo modrom bojom koja stajanjem postaje intenzivnija. Ukoliko nisu putovale impregniranim papirom, nego kromatografskim papirom koji nije impregniran, mrlje aglukona su ili bezbojne ili veoma slabo putenasto obojene. Ponašanje glukozida je drugojačije. Mrlje glukozida su slabo putenasto obojene na dnevnom svjetlu kada su izložene uticaju para amonijaka, bilo da su putovale impregniranim papirom ili ne.

Razlike u Rf-vrijednostima ovih kromatograma bile su izražene jedino kod aglukona, a kod glukozida nije bilo razlike kod istih sistema za razvijanje kada su glukozidi ispitivani na impregniranom ili neimpregniranom kromatografskom papiru (vidi tabelu 1). Za razvijanje kromatograma kod ovih eksperimenata, kod kojih smo kao so za impregniranje koristili ferihlorid, upotrebljavali smo razne sisteme:

1. n-butanol — etanol — konc. vodena otopina NH_3 — voda (4:4:1:1)
2. n-butanol — glacijalna sirćetna kiselina — voda (40:12,5:19,5)
3. i-propanol — voda, u koncentracijama 99:1, 98:2, 96:4, 95:5.

Sistem naveden pod 2 pokazao se kao najpogodniji za naša istraživanja, a sistemi pod 1 i 3 manje su pogodni.

Radi ovakvog ponašanja ispitivanih glukozida i njihovih aglukona smatramo da aglukoni lakše i brže reaguju sa ferihloridom nego glukozidi. Da bi opravdanost ovakve pretpostavke podkrijepili i preparativnim eksperimentom, obradili smo aglukone eskuletin i fraksetin sa ferihloridom i dobili sivo zeleno do smeđe crvene čvrste supstancije. Sastav ovih supstancija nismo mogli još da odredimo, jer pri ponovljenim eksperimentima nismo uspjeli da dobijemo produkte stalnog sastava. Pretpostavljamo da je pri reakciji došlo do gradnje jednostavnih i kompleksnih soli ili istovremeno i jednih i drugih. Na ovo nas navodi i činjenica što Weinland³⁾ smatra da jednostavne i kompleksne soli sa ferihloridom gradi i pirokatehin.

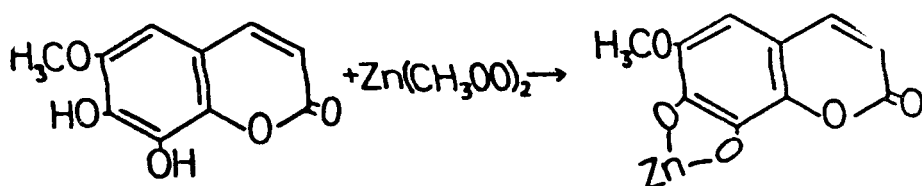
Pri razvijanju kromatograma aglukona na kromatografskom papiru koji je impregniran sa kadmijumacetatom, dobivene mrlje aglukona eskuletina i fraksetina obojene su sivo-žutom bojom, koja djelimično prekriva jednu žutu mrlju. Stajanjem, intenzitet boje

ovih mrlja veoma se pojačava. Pri razvijanju kromatograma aglu-kona na kromatografskom papiru koji nije impregniran, mrlje su bezbojne na dnevnom svjetlu, a djelovanjem para amonijaka po-staju sivo putenaste. Razlike u Rf-vrijednostima su neznatne (vidi tabelu 1). Kod glukozida mrlje na impregniranom kromatografskom papiru su putenaste boje, a na neimpregniranom bezbojne. Razlike u Rf-vrijednostima kod ovih kromatograma nismo zapazili. Za razvijanje ovih kromatograma koristili smo sistem n-butanol — glaci-jalna sirćetna kiselina — voda (40:19:12,5).

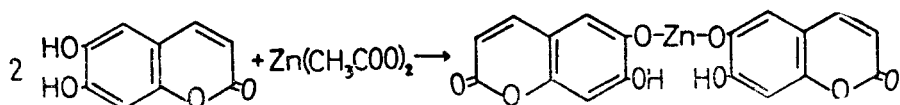
Na kromatogramima kod kojih smo za impregniranje papira koristili cinkacetat, pri upotrebi sistema n-butanol — glacijalna sirćetna kiselina, imamo isto ponašanje kao kod eksperimenata kada smo koristiti kadmijumacetat.

Smatramo da se pri reakciji glukozida sa cinkacetatom i kad-mijumacetatom teže nagrađuju soli neko što je to slučaj kod aglu-kona.

I preparativnim putem mogli smo dokazati da pri reakciji esku-letina i fraksetina sa cinkacetatom lako dolazi do građenja soli, koje prema našim analizama⁴⁾ imaju ovaj sastav:



So fraksetina i cinka (cink fraksetinat)



So eskuletina i cinka (cinkeskuletinat)

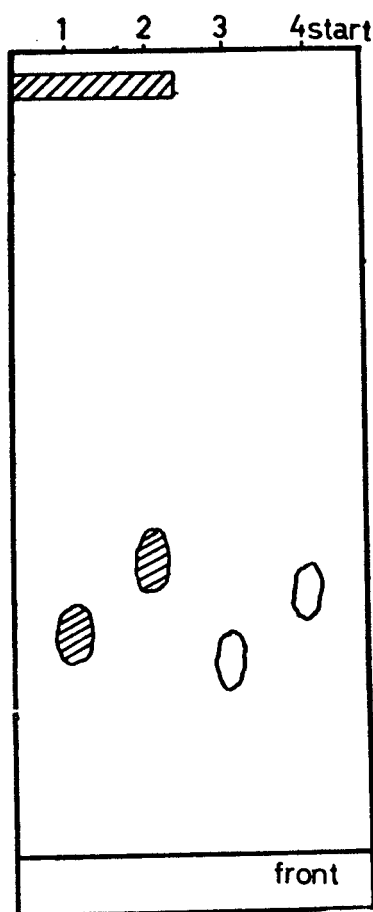
Na osnovu gore iznesenog smatramo da aglukoni eskuletin i frak-setin daju lakše i brže soli sa ferihloridom, cinkacetatom i kadmi-jumacetatom nego glukozidi eskulin i fraksin, koji kao što se iz formule vidi imaju samo jednu fenolnu grupu.

EKSPERIMENTALNI DIO

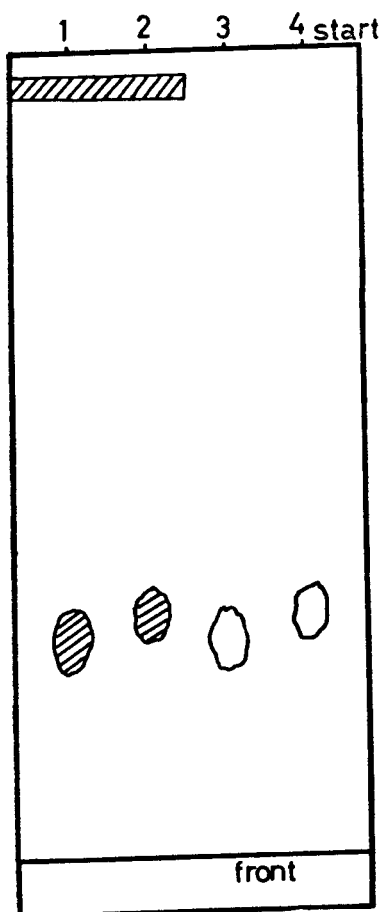
Ispitivane supstancije eskulin, fraksin, eskuletin i fraksetin ota-pali smo u piridinu i nanosili na kromatografski papir Schleicher i Schüll br. 2043a. Rastojanje nanešenih supstancija na startu izno-silo je oko 2 cm. Za razvijanje kromatograma koristili smo razne sisteme. Pri ispitivanjima kod kojih je korišten kromatografski pa-pir impregniran sa ferihloridom koristili smo:

I-propilni alkohol — voda, u koncentracijama 99:1, 98:2, 96:4, 95:5, dalje n-butanol — etanol — konc. vodena otopina NH₃ - voda (4:4:1:1) i n-butanol — glacijalna sirćetna kiselina — voda (40:12,5:19,5). Za

ispitivanje u slučaju kada smo mjesto ferihlorida za impregniranje kromatografskog papira koristili cinkacetat ili kadmijumacetat, koristili smo samo smjesu n-butanol — glacijalna sirćetna kiselina — voda (40:12,5:19,5). Traka papira na kome su razvijani kromatogrami bila je na rastojanju 1 cm od starta impregnirana sa otopinom odgovarajuće soli (impregnirani dio kromatograma je iscrtkan). Otopine soli kojima je vršeno impregniranje predstavljaju 10%-tnu otopinu u metanolu. Otopine soli pipetom su nanešene na označeni dio kromatografskog papira. Nakon nanošenja otopina soli kromatografski papir je sušen u sušioniku na temperaturi 50° C. Kod nekih eksperimenata smo polovicu trake djelomično impregnirali, kako je to na slici označeno. Mrlje eskulina i fraksina kod svih eksperimenata fluoresciraju pod UV- u svijetlom, a na dnevnom svjetlu na svježim i suhim kromatogramima bez izlaganja djelovanju para amonijaka gotovo nisu vidljive (kod kromatogramama kod kojih su korištene soli cinkacetata i kadmijumacetata dužim stajanjem one dobivaju putenastu boju). Izlaganjem mrlja ispitivanih glukozida parama amonijaka intenzitet fluorescencije se pojačava. Dobivene R_f-vrijednosti pri korištenju sistema n-butanol — glacijalna sirćetna kiselina — voda date su u tabeli. Kod svih eksperimenata



Sl. 1.: 1 i 3 eskulentin, 2 i 4 fraksetin, impr. sa FeCl₃



Sl. 2.: 1 i 3 eskulin, 2 i 4 fraksin, impr. sa FeCl₃

pri korištenju navedenog sistema mrlje aglukona bile su okrugle i lijepo izražene, kako u slučaju kada su dobivene na neimpregniranom papiru, tako i kod kromatograma kod kojih smo koristili impregnirani kromatografski papir. Sve mrlje aglukona dobivene na kromatogramima kod kojih je kromatografski papir bio impregniran bile su vidljive kroz duži vremenski period. Naši kromatogrami od prije godinu i po dana imaju jasno izražene i vrlo vidljive mrlje aglukona. U tabeli 1 dati su podaci o Rf-vrijednostima i o boji mrlja.

TABELA 1.

Rf-vrijednosti i boje mrlja na kromatogramima razvijenim u sistemu n-butanol — glacijalna sirćetna kiselina — H₂O

| Naziv supstancije | 1. | | | | 2. | | | | 3. | | | |
|-------------------|--------------|---------|------------|---------|--------------|---------|------------|---------|--------------|---------|------------|---------|
| | Rf-vrijednos | | Boja mrlje | | Rf-vrijednos | | Boja mrlje | | Rf-vrijednos | | Boja mrlje | |
| | Impr. | Neimpr. | Impr. | Neimpr. | Impr. | Neimpr. | Impr. | Neimpr. | Impr. | Neimpr. | Impr. | Neimpr. |
| ESKULIN | 0,75 | 0,55 | f. p. | f. p. | 0,54 | 0,54 | f. p. | f. p. | 0,66 | 0,66 | f. p. | f. p. |
| | | | | | | | | | | | | |
| FRAKSIN | 0,49 | 0,46 | f. z. | f. z. | 0,43 | 0,45 | f. z. | f. z. | 0,65 | 0,65 | f. z. | f. z. |
| | | | | | | | | | | | | |
| ESKULETIN | 0,73 | 0,73 | sm. | pt. | 0,74 | 0,76 | sm. | pt. | 0,74 | 0,76 | sm-ž. | pt. |
| | | | | | | | | | | | | |
| FRAKSETIN | 0,57 | 0,75 | sz. | pt. | 0,75 | 0,76 | sm. | pt. | 0,63 | 0,68 | sz-ž. | pt. |
| | | | | | | | | | | | | |

Legenda: podaci dati pod 1. dobiveni su na kromatogramima koji su razvijani na kromatografskom papiru impregniranom sa Zn(CH₃COO)₂, na način kako je navedeno u eksperimentalnom dijelu, pod 2. za impregniranje smo upotrebljavali Cd(CH₃COO)₂, a pod 3. FeCl₃.

Ukoliko nije označeno sa f. mrlja ima navedenu boju pri posmatranju na dnevnom svjetlu, Impr. = dio kromatograma sa impregniranim dijelom, Neimpr. = dio papira gdje nije vršeno impregniranje; f. = fluorescira pod UV-svjetlom; p. = plavo; z. = zeleno; sm. = sivomodro; sz. = sivozeleno; sm-ž. = sivomodra mrlja djelimično prekrivena žuto; sz-ž. = sivo-zelena mrlja djelimično prekrivena žuto; pt. = putenasta.

Pri ispitivanju aglukona i glukozida kod eksperimenata, kada je jedan dio kromatografskog papira bio impregniran sa ferihloridom, osim sistema pomenutog u tabeli 1. koristili smo i druge sisteme. Ovi sistemi nisu se pokazali zgodnim za naša istraživanja, jer su mrlje na kromatogramima koji su njima razvijani razvučene. Moramo napomenuti da je boja ovih mrlja veoma lijepo izražena (sivo modra) kada su kromatogrami razvijani na impregniranom papiru. U slučaju kada kromatografski papir nije impregniran, mrlje glukozida i aglukona su bezbojne ili slabo putenaste. Mrlje glukozida su isto obojene bilo da glukozidi putuju impregniranim ili neimpregniranim papirom. Prema tome i ovi kromatogrami, iako nemaju poželjno okrugle mrlje, podkrijepljuju našu pretpostavku da aglukoni lakše reaguju sa ispitivanim solima nego glukozidi, jer su mrlje bile sivo-modre obojene samo kod onih aglukona kod kojih je kromatografski papir bio impregniran.

Za sve navedene eksperimente upotrebljavali smo eskulin i fraksin, koje smo izolirali iz kore crnog i bijelog jasena (*Fraxinus ornus* i *Fraxinus exelsior*)⁵). Iz ovih glukozida priredili smo hidrolitičkim cijepanjem aglukone eskuletin i fraksetin. Pomenute soli, koje smo upotrebljavali za impregniranje, bile su čistoće p. a., a sva otapala korištena za razvijanje kromatograma čistoće koju zahtjeva metoda papirnate kromatografije. Razvijanje kromatograma trajalo je oko 24 sata. Cilindri za razvijanje kromatograma nisu bili zaštićeni od dnevnog svjetla. Kromatogrami su razvijani bez aklimatizacije kromatografskog papira u kromatografskom cilindru. U radu je korištena metoda silazne papirnate kromatografije.

ZAKLJUČAK

Smatramo da aglukoni eskuletin i fraksetin, koji imaju dvije slobodne fenolne grupe u orto položaju, lakše i brže reaguju sa ferihloridom, kadmijumacetatom i cinkacetatom, nego njihovi glukozidi eskulin i fraksin. Do ovih zaključaka mogli smo da dođemo koristeći metodu papirnate kromatografije — elatografije.

Za identifikaciju glukozida eskulina i fraksina kao i njihovih aglukona eskuletina i fraksetina, metoda »elatografije« pri ispitivanju glukozida ne pokazuje neke prednosti pred metodom papirnate kromatografije. Ovo vrijedi u slučaju kada smo mi kao soli za impregniranje kromatografskog papira koristili ferihlorid, kadmijumacetat i cinkacetat. Metoda »elatografije« u slučaju kada se za impregniranje kromatografskog papira koriste pomenute soli je pri ispitivanju aglukona eskuletina i fraksetina vrlo pogodna. Mrlje ovih aglukona — dobivene na način kako je opisano u eksperimentalnom dijelu — lijepo su izražene, okrugle i kroz duži vremenski period vidljive pri dnevnom svjetlu.

Napomena: Ovaj rad finansiran je iz sredstava Fonda za naučni rad SR BiH.

LITERATURA

1. H. Deppeler i A. Becker, Z. Analyt. Chem. **198** (1963) 345.
2. M. Deželić, J. Grujić-Vasić i S. Ramić, Primjena olovnog acetata i baznog olovnog acetata pri izolaciji kumarinskih glukozida. Rad u štampi Acta Pharm. Yug. (1965).
3. Weinland i Binder, Ber. **45** (1912) 148 i Ber. **46** (1913) 874., Weinland i Densel, Ber. **47** (1914) 737 cit. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1922. Izdanje Ferdinand Enke, strana 178.
4. M. Deželić, J. Grujić-Vasić, A. Repaš, Glasnik društva hem. **11** (1962) 25.
5. M. Deželić, J. Grujić-Vasić i R. Ivanović, Chimie et Industrie, **92**, (1964) 237.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Beitrag zur chromatographischen Bestimmung der Cumaringlukoside

J. Grujić-Vasić, S. Ramić und M. Trkovnik

Die Glukoside Äskulin und Fraxin sowie deren Aglukone Äskuletin und Fraxetin wurden papierchromatographisch untersucht. Zur Entwicklung der Chromatogramme sind verschiedene Systeme angewendet. Das chromatographische Papier wurde teilweise mit FeCl_3 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ imprägniert.

Primljeno 26. maja 1965.

CHEMISCHES INSTITUT
MEDIZINISCHE FAKULTÄT — SARAJEVO

PRILOG RJEŠAVANJU PROBLEMA STABILIZACIJE VITAMINA C

Utjecaj temperature na njegovu autooksidaciju

J. Grujić-Vasić i R. Popović

Hemijski institut Medicinskog fakulteta u Sarajevu

Istraženo je inhibitorsko djelovanje natrijum etilendiamintetraacetata (Kompleksona III ili Idranala III) i kalcijumrodanida na oksidaciju vitamina C u vodenim otopinama. Istraživani uzorci posmatrani su pri raznim temperaturama.

UVOD

U čvrstom stanju askorbinska kiselina je pod dobrim uslovima pohrane stabilna supstancija. Naprotiv u vodenim otopinama nije stabilna i podliježe procesu autooksidacije, što je danas opšte poznata činjenica. Čitav niz faktora utiče na brzinu oksidacije askorbinske kiseline, kao: pH-vrijednost, temperatura, svjetlost, kiseonik, joni teških metala, fermenti itd.¹⁻⁴) U literaturi su navedene mnoge materije koje više ili manje usporavaju oksidaciju vitamina C⁵⁻¹⁴). Ukoliko ovakve materije imaju jako izraženo inhibitorsko djelovanje na oksidaciju vitamina C, mogu se dodavati materijalu u kome treba odrediti sadržaj vitamina C u svrhu dobivanja tačnijeg analitičkog rezultata, posebno u slučaju kada ovakav materijal iz bilo kojih razloga nije moguće odmah podvrći analizi. Ukoliko su ovakve materije neotrovne mogu se koristiti i kao stabilizatori askorbinske kiseline u ljekovitim pripravcima ili u raznim vitaminiziranim produktima. Poželjno je da supstancije, koje se koriste u svrhu stabilizacije l-askorbinske kiseline, spriječavaju ili bar znatno usporavaju autooksidaciju askorbinske kiseline, bilo da ona dolazi sama u vodenim otopinama ili uz nju dolaze i druge primjese koje kata-

litički djeluju na brzinu njene oksidacije. Dalje bi bilo poželjno da ovakvi inhibitori usporavaju oksidaciju vitamina C i u onim slučajevima kada je izložen uticaju povišenih temperatura.

Posmatrajući proces oksidacije askorbinske kiseline kao reakciju koja konačno dovodi do razgradnje tog vitamina u produkte koji nemaju više vitaminsko djelovanje, željeli smo da ovim istraživanjima damo prilog boljem poznavanju djelovanja nekih inhibitora oksidacije. Ovakve supstancije mogu da imaju i praktičnu primjenu kao stabilizatori vitamina C u ljekovitim pripravcima, voćnim sokovima i živežnim namirnicama.

Kako se danas za određivanje vitamina C veoma često koristi metoda polarografije¹⁵⁾ kao i metoda titracije sa dihlorfenolindofenolnatrijumom¹⁶⁾ poželjno je da prisustvo ovakvog inhibitora oksidacije vitamina C ne isključuje primjenu ovih metoda, tj. da dodani inhibitor ne smeta određivanju vitamina C.

Prema našim ranijim istraživanjima, kalijumrodanid i natrijum etilendiaminotetraacetat djeluju kao inhibitori na oksidaciju vitamina C, a ne smetaju kvantitativnom određivanju metodama polarografije i titracije.^{5, 6, 14)} Kako nisu dati potpuni odgovori u kojoj mjeri i pod kojim sve uslovima ove supstancije usporavaju autooksidaciju vitamina C, a imajući u vidu rezultate koje smo u ranijim istraživanjima dobili, pristupili smo ispitivanju njihovog inhibitorskog djelovanja na sobnoj temperaturi i na temperaturama 40° i 60° C, kod uzoraka koji su sadržavali uz askorbinsku kiselinu i cink-jone i feri-jone. Spomenuti joni mogu prispjeti u produkte koji sadrže askorbinsku kiselinu bilo iz biljnog materijala, bilo iz posuđa i aparatura u kojima su produkti pripremani.

EKSPERIMENTALNI DIO

Pri određivanju sadržaja askorbinske kiseline koristili smo, kao i pri ranijim našim istraživanjima, polarografsku metodu i metodu titracije sa diklorfenolindofenolnatrijumom.

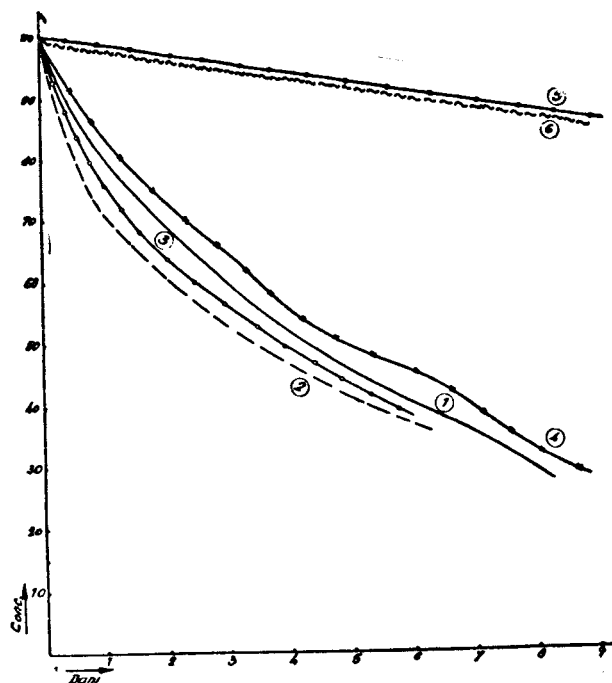
Posmatrani uzorci predstavljali su dole navedene otopine:

1. Vodena otopina vitamina C
2. Vodena otopina vitamina C + Zn^{2+} —joni
3. Vodena otopina vitamina C + Fe^{3+} —joni
4. Vodena otopina vitamina C + KCNS
5. Vodena otopina vitamina C + Zn^{2+} —joni + KCNS
6. Vodena otopina vitamina C + Fe^{3+} —joni + KCNS
7. Vodena otopina vitamina C + Idranal III
8. Vodena otopina vitamina C + Zn^{2+} —joni + Idranal III
9. Vodena otopina vitamina C + Fe^{3+} —joni + Idranal III

Svi navedeni uzorci čuvani su na sobnoj temperaturi (18—25°) i na temperaturama 40° i 60° C.

Pri pripremanju uzoraka korištene su ove otopine:

1. Svježe pripremljena vodena otopina cca 0,02 M-askorbinske kiseline (priređena otapanjem 0,04 g askorbinske kiseline u 100 ml svježe destilirane vode).
2. Vodene otopine soli: 0,0001-M-ZnSO₄; 0,0001-M-FeCl₃.
3. Vodene otopine stabilizatora: 0,001-M-Idranala III, 0,001-M-KCNS
4. Kao »temeljna otopina« pri polarografiranju korišten je acetatni pufer pH-5 načinjen iz jednakih dijelova 0,1-M-CH₃COOH + 0,1-M-CH₃COONa uz dodatak tiloze (20 ml 2%-tne otopine tiloze na 1000 ml pufera).



Slika I — a: Autooksidacija askorbinske kiseline (vitamina C) posmatrana pri temperaturi 18 — 25° C (sobna temperatura) kod uzoraka označenih u legendi.

Legenda: Conc. — Koncentracija askorbinske kiseline. Označene krive predstavljaju opadanje koncentracije askorbinske kiseline nakon određenog broja dana:

1. : vodena otopina vitamina C (uzorak 1).
2. : vodena otopina vitamina C + Fe³⁺ — joni (uzorak 3).
3. : vodena otopina vitamina C + Fe³⁺ — joni + KCNS (uzorak 6).
4. : vodena otopina vitamina C + KCNS (uzorak 4).
5. : vodena otopina vitamina C + Idranal III (uzorak 7).
6. : vodena otopina vitamina C + Idranal III + Fe³⁺ — joni (uzorak 9).

5. Pri titraciji sa diklorfenolindofenol-natrijumom korištena je otopina diklorfenolindofenol natrijuma (priređena otapanjem 0,01 g diklorfenolindofenol natrijuma na 70 ml vode i dobivenoj otopini dodamo fosfatnog pufera pH-6,9 — 7 ad 100 ml).

Navedeni posmatrani uzorci 1—9 priređeni su iz gore pomenutih otopina mješanjem u omjeru koji navodimo:

Uzorak 1 : 2 volumna dijela otopine askorbinske kiseline + 2 volumna dijela svježe destilirane vode.

Uzorak 2 i 3 : 2 volumna dijela otopine askorbinske kiseline + 1 volumni dio otopine soli + 1 volumni dio svježe destilirane vode.

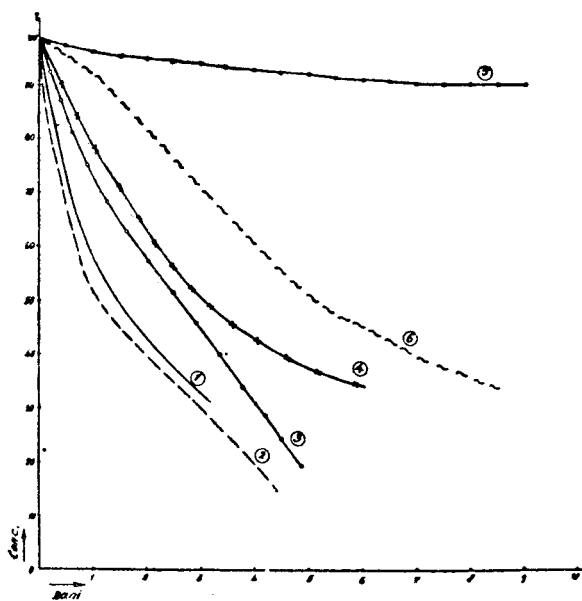
Uzorak 5, 6, 8 i 9 : 2 volumna dijela otopine askorbinske kiseline + 1 volumni dio otopine soli + 1 volumni dio otopine stabilizatora.

Uzorak 4 i 7 : 2 volumna dijela otopine askorbinske kiseline + 1 volumni dio otopine stabilizatora + 1 volumni dio svježe destilirane vode.

Ovakvim priređivanjem uzoraka postignuto je da je koncentracija vitamina C u svakom svježe priređenom uzorku bila ista.

Koncentraciju askorbinske kiseline u svježe priređenom uzorku uzimali smo na početku mjerenja kao 100%, a dalje njeno opadanje nakon stajanja uzorka izražavali smo u procentima koji se odnose na dio sačuvane askorbinske kiseline od ove njene prvobitne vrijednosti.

U ovome radu vršili smo takođe ispitivanja sa uzorcima koji su sadržavali Cu^{2+} — jone. Pripremanje, čuvanje kao i određivanje koncentracije askorbinske kiseline vršili smo na isti način kao i kod uzoraka koji su sadržavali Zn^{2+} i Fe^{3+} — jone.

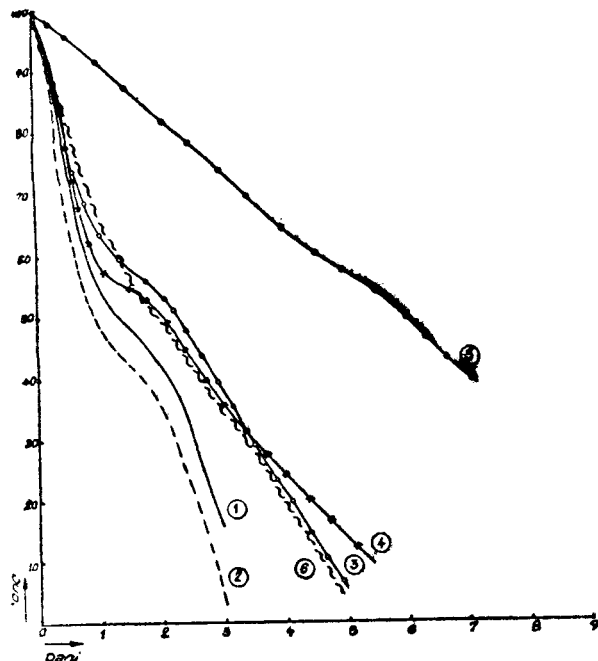


Slika I — b: Autooksidacija askorbinske kiseline (vitamina C) posmatrana pri temperaturi 40°C kod uzoraka označenih u legendi.

Legenda: Conc. — Koncentracija askorbinske kiseline. Označene krive predstavljaju opadanje koncentracije askorbinske kiseline nakon određenog broja dana:

1. : vodena otopina vitamina C (uzorak 1).
2. : vodena otopina vitamina C + Fe^{3+} — joni (uzorak 3).
3. : vodena otopina vitamina C + Fe^{3+} — joni + KCNS (uzorak 6).
4. : vodena otopina vitamina C + KCNS (uzorak 4).
5. : vodena otopina vitamina C + Idranal III (uzorak 7).
6. : vodena otopina vitamina C + Idranal III + Fe^{3+} — joni (uzorak 9).

Polarografska mjerenja vršili smo na polarografu firme Radiometar-Copenhagen tipa PO 4h. Pri mjerenju nam je kapajuća Hg-elektroda služila kao anoda. Za mjerenje smo uzimali 4 ml posma-



Slika I — c: Autooksidacija askorbinske kiseline (vitamina C) posmatrana pri temperaturi 60° C kod uzoraka označenih u legendi.

Legenda: Conc. — Koncentracija askorbinske kiseline. Označene krive predstavljaju opadanje koncentracije askorbinske kiseline nakon određenog broja dana:

1. : vodena otopina vitamina C (uzorak 1).
2. : vodena otopina vitamina C + Fe^{3+} — joni (uzorak 3).
3. : vodena otopina vitamina C + Fe^{3+} —joni + KCNS (uzorak 6).
4. : vodena otopina vitamina C + KCNS (uzorak 4).
5. : vodena otopina vitamina C + Idranal III (uzorak 7).
6. : vodena otopina vitamina C + Idranal III + Fe^{3+} — joni (uzorak 9).

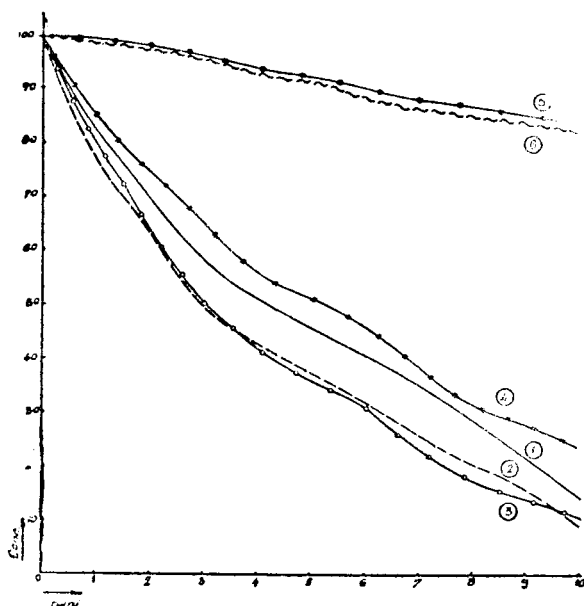
tranog uzorka i dodavali mu 6 ml otopine »temeljnog elektrolita«. Iz visine polarografske stepenice određivali smo koncentraciju askorbinske kiseline koristeći pravac na milimetarskom papiru, dobiven mjerenjem visine stepenice svježe priređenih test-otopina. Test-otopine su priređene od istih otopina kao i uzorci, a iz visine njihovih polarografskih stepenica načinjen je pravac na uobičajeni način.

Polarografsko mjerenje vršili smo pri onoj osjetljivosti, koja je najbolje odgovarala uzorku, a ona je bila ista kao i kod test probe prema kojoj smo određivali koncentraciju askorbinske kiseline u uzorku.

Otopine u kojima smo određivali opadanje sadržaja askorbinske kiseline odnosno brzinu njene oksidacije, čuvali smo u odmjernim tikvicama sa brušenim čepom. Tikvice su čuvane u tami. Prije mje-

renja uzorci čuvani na višoj temperaturi (40° i 60°) bili su ohlađeni do sobne temperature i takvi polarografirani. Prije polarografiranja kroz nekoliko minuta kroz mjerne uzorke provoden je vodonik radi odstranjivanja kiseonika. Pri našim ispitivanjima posmatrali smo uvijek isti uzorak tj. iz tikvice smo posmatranu otopinu pipetom uzimali u navedenim vremenskim intervalima i u njoj određivali sadržaj askorbinske kiseline.

Rezultati dobiveni metodom polarografije i titracijom sa diklorfenolindofenol natrijumom međusobno su se dobro podudarali.



Slika 2 — a: Autooksidacija askorbinske kiseline (vitamina C) posmatrana pri temperaturi 18 — 25° C (sobna temperatura) kod uzoraka označenih u legendi.

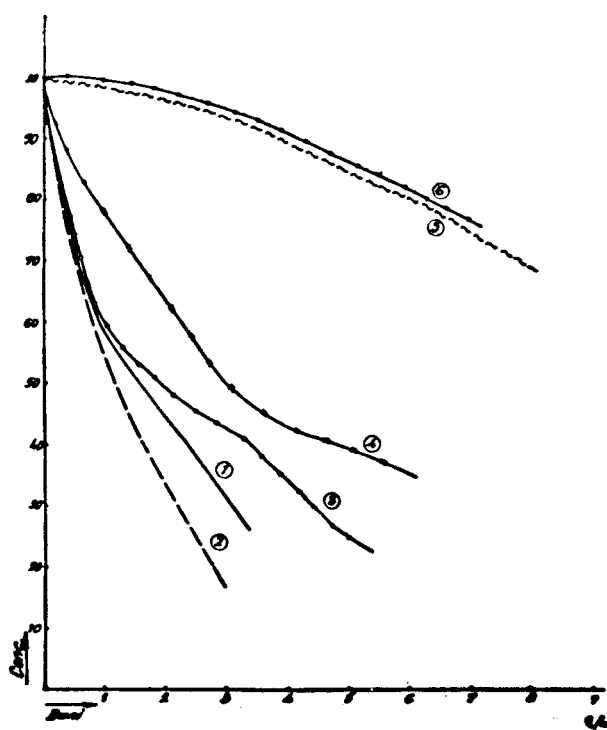
Legenda: Conc. — Koncentracija askorbinske kiseline. Označene krive predstavljaju opadanje koncentracije askorbinske kiseline nakon određenog broja dana:

1. : vodena otopina vitamina C (uzorak 1).
2. : vodena otopina vitamina C + Zn^{2+} — joni (uzorak 3).
3. : vodena otopina vitamina C + Zn^{2+} — joni + KCNS (uzorak 6).
4. : vodena otopina vitamina C + KCNS (uzorak 4).
5. : vodena otopina vitamina C + Idranal III (uzorak 7).
6. : vodena otopina vitamina C + Idranal III + Zn^{2+} — joni (uzorak 9).

DISKUSIJA REZULTATA

Za određivanje koncentracije askorbinske kiseline u literaturi je evidentirano više metoda, no mi smo koristili metodu polarografije i metodu titracije sa diklorafenolindofenol-natrijumom, jer su se one pokazale vrlo pogodne za naša istraživanja. Posebno je metoda polarografije pogodna, jer može da služi za ovakva ispitivanja i kod obojenih uzoraka, a zgodna je i za serijska ispitivanja. Visina polarografske stepenice dobiven kod uzoraka, koji su sadrža-

vali Idranal III, bile su veće od onih dobivenih mjerenjem uzoraka koji nisu sadržavali Idranal III. No to nije smetalo određivanju askorbinske kiseline jer se visina ovakvih stepenica ravnomjerno i linearno povećala sa porastom koncentracije askorbinske kiseline i mogla se dobro očitati iz pravca dobivenog korištenjem test-proba koje su odgovarale ovim uzorcima tj. sadržavale Idranal III. Iz ovoga možemo zaključiti da ukoliko se materijalu za ispitivanje sadržaja vitamina C dodaje Idranal III, onda je radi dobivanja što vjernijeg rezultata pri korištenju metode polarografije neophodno očitavanje koncentracije prema test-probama koje ga takođe sadržavaju. Ovdje usput napominjemo da smo mjerenja uzoraka, koje smo ispitivali, više puta ponavljali i ona su se međusobno podudarala. Razlike su dolazile kada su uslovi pod kojima su uzorci čuvani bili mijenjani. Znatnije razlike u visini polarografske stepenice kod dodavanja ispitivanih kationa pri istoj koncentraciji askorbinske kiseline nismo zapazili pri dosadašnjim našim istraživanjima.

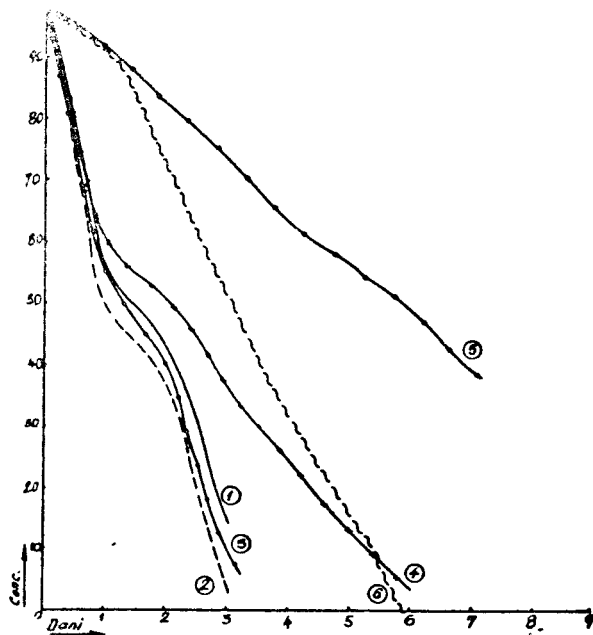


Slika 2 — b: Autooksidacija askorbinske kiseline (vitamina C) posmatrana pri temperaturi 40° C kod uzoraka označenih u legendi.

Legenda: Conc. — Koncentracija askorbinske kiseline. Označene krive predstavljaju opadanje koncentracije askorbinske kiseline nakon određenog broja dana:

1. : vodena otopina vitamina C (uzorak 1).
2. : vodena otopina vitamina C + Zn^{2+} — joni (uzorak 3).
3. : vodena otopina vitamina C + Zn^{2+} — joni + KCNS (uzorak 6).
4. : vodena otopina vitamina C + KCNS (uzorak 4).
5. : vodena otopina vitamina C + Idranal III (uzorak 7).
6. : vodena otopina vitamina C + Idranal III + Zn^{2+} — joni (uzorak 9).

Na brzinu oksidacije kod uzoraka koje smo posmatrali pod uslovima iznesenim u eksperimentalnom dijelu dominantan uticaj imali su stabilizatori, katjoni metala kao i temperatura. Svakako je na brzinu oksidacije imao uticaj i sloj vazduha iznad otopine u tikvici, kao i njegovo djelovanje na otopinu dok smo pipetom uzimali probu za mjerenje. Ovi uticaji prema onim prvim su mnogo manji, pa smo ih mogli zanemariti.



Slika 2— c: Autooksidacija askorbinske kiseline (vitamina C) posmatrana pri temperaturi 60° C kod uzoraka označenih u legendi.

Legenda: Conc. — Koncentracija askorbinske kiseline. Označene krive predstavljaju opadanje koncentracije askorbinske kiseline nakon određenog broja dana:

1. : vodena otopina vitamina C (uzorak 1).
2. : vodena otopina vitamina C + Zn^{2+} — joni (uzorak 3).
3. : vodena otopina vitamina C + Zn^{2+} — joni + KCNS (uzorak 6).
4. : vodena otopina vitamina C + KCNS (uzorak 4).
5. : vodena otopina vitamina C + Idranal III (uzorak 7).
6. : vodena otopina vitamina C + Idranal III + Zn^{2+} — joni (uzorak 9).

Neki autori pri polarografskom određivanju vitamina C preporučuju i fosfatni pufer¹⁵). Imali smo dobra iskustva sa navedenim acetatnim puferom, pa fosfatni pri mjerenjima nismo koristili.

Prema rezultatima, koje smo dobili u ovim istraživanjima, možemo konstatovati da KCNS slabije stabilizira vitamin C u razblaženim vodenim otopinama od Idranala III i to u svim posmatranim serijama uzoraka bilo da su oni čuvani na sobnoj temperaturi ili na temperaturi od 40° ili 60° C i uz dodatak Cu^{2+} , Fe^{3+} i Zn^{2+} — jona. Ove razlike su svuda vrlo izrazito izražene osim kod uzoraka askorbinska kiselina + $FeCl_3$ + stabilizator, čuvanog na temperaturi 60°, kod koga KCNS i kompleks III imaju približno jednako stabilizirajuće djelovanje.

rajuće djelovanje. Rezultati izneseni u ovome radu su u saglasnosti sa rezultatima dobivenim kada smo vodenim otopinama vitamina C dodavali Ca^{2+} i Al^{3+} -jone. Jačina inhibitorskog djelovanja na oksidaciju vitanima C je kod oba stabilizatora obrnuto proporcionalna porastu temperature, što smo i očekivali, jer je u saglasnosti sa dosadašnjim istraživanjima mnogih autora koji su posmatrali temperaturu kao faktor koji utiče na brzinu oksidacije askorbinske kiseline. U datim grafikonima na slici 1 i 2 prikazano je opadanje koncentracije vitamina C u slučajevima koje smo mi u ovome radu pro-matrali.

Rezultate dobivene posmatranjem uzoraka, koji su sadržavali Cu^{2+} -jone, ovdje u grafikonu ne iznosimo nego samo donosimo zaključak dobiven na osnovu tih rezultata tj. da Idranal III pokazuje jače izraženo inhibitorско djelovanje na oksidaciju askorbinske kiseline nego KCNS kod uzoraka čuvanih na sobnoj temperaturi i na 40° i 60° C. Na osnovu ovih zapažanja i rezultata iznesenih u grafikonima, a imajući u vidu uslove pod kojima smo radili, smatramo da će Idranal III, koji pokazuje i u maloj koncentraciji ovakvo inhibitorско djelovanje moći da posluži kao stabilizator vitamina C i kod proizvoda koji iz bilo kojih razloga bivaju izloženi temperaturama većim od sobne.

Inhibitorsko djelovanje Idranala III pripisujemo njegovoj osobini da gradi helate⁶⁾ sa metalnim jonima koji kataliziraju autooksidaciju vitamina C.

ZAKLJUČAK

Ispitujući natrijum-etilendiaminotetraacetat (Idranal III) kao inhibitor oksidacije vitamina C u vodenoj otopini možemo zaključiti slijedeće:

1. da djeluje kao u vodenoj otopini znatno jače inhibitorски nego KCNS, kako na sobnoj temperaturi, tako i na višim temperaturama (40° i 60° C);
2. da djeluje kao inhibitor znatno jače nego KCNS i u slučajevima kada ove otopine sadrže Cu^{2+} , Fe^{3+} ili Zn^{2+} -jone, (uz izuzetak u sistemu askorbinska kiselina + FeCl_3 + Idranal III na temperaturi 60°);
3. da je inhibitorско djelovanje Idranala III obrnuto proporcionalno sa porastom temperature;
4. U prisustvu Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} -jona kao i Idranala III ili KCNS u vodenim otopinama vitamina C moguće je koncentraciju askorbinske kiseline odrediti polarografskom metodom i metodom titracije sa diklorfenolindofenol natrijumom.

Autori se zahvaljuju prof. dr Mladenu Deželiću na vrlo korisnim sugestijama koje im je davao tokom izrade ovoga rada.

LITERATURA

1. L. S. Shnaidman: Vitaminizatsuja Pishevijkh Produktow god. 1955, 43—50, prema C.A. 52, (1958) 4296 e.
2. H. Lück: Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 98, (1954) 18.
3. E. Abel: Monatsh., 87, (1956) 328.
4. Feldheim: Bioch. Zeitschr. 331, (1959) 150.
5. M. Deželić, J. Grujić-Vasić: Glasnik Društva hem. NRBiH 7, (1958).
6. M. Deželić, R. Popović i J. Grujić-Vasić, Vojno Sanitetski Pregled, god. XX, 11, (1963) 707.
7. Yoshio Kato, Mamora Sugiura i Huruyoshi Yamada: 8, (1958) 37 prema C.A. 53, 9572 h.
8. R. P. Nikolaev i A. F. Romanova: Trudy vsesayuz. nauch. issledovatel vitamin inst. 6, (1959) 172 prema C.A. 55, 5872 f.
9. J. Turkova: Českoslov. Farm. 8, (1959) 6—9 prema C.A. 53, 13506.
10. G. Fenech: Atti soc. peloritana sci. fis. mat e nat. 5, (1958—9) 295—303, C.A. 54, 17789.
11. H. Lück: Z. Lebensmittel Unters. u. Forsch 98, (1954) 18.
12. J. Herman i G. Grossmann: Pharmazie, 15, (1960) 114.
13. W. Feldheim i J. Seidemann: Pharmazie, 14, (1959) 12 prema C.A. 53, (1959) 13505.
14. M. Deželić, J. Grujić-Vasić i R. Popović: Hemijska industrija, Beograd 18, (1964) 2087.
15. J. Heyrovsky, J. P. Zuman: Einführung in die praktische Polarographie, Berlin, Veb Verlag Technik, 1959.
16. J. Tillmann: Z. Lebensmittel Unters. Forsch. 56, (1928) 272.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Beitrag zur Lösung der Stabilisierung des Vitamins C

J. Grujić-Vasić und R. Popović

In dieser Arbeit wird der Einfluss der Metallionen Cu^{2+} , Zn^{2+} und Fe^{3+} sowie der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Autoxydation der Ascorbinsäure untersucht. Die stabilisierende Wirkung des Ammoniumrhodanids sowie des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III bzw. Idranal III) auf Autoxydation der Ascorbinsäure in wässrigen Lösungen ist beträchtlich, besonders des Komplexons III. Die Resultate sind aus den Diagrammen ersichtlich.

Priljeno 30. maja 1965.

CHEMISCHES INSTITUT
MEDIZINISCHE FAKULTÄT — SARAJEVO

EXTERNAL ENVIRONMENTAL RADIATION IN THE LARGER TOWNS OF BOSNIA AND HERZEGOVINA

by Zvonko Knežević

Radiochemical Laboratory, Chemical Institute — Faculty of Sciences,
University of Sarajevo

Investigation of external environmental radiation in Bosnia and Herzegovina has been done in 40 larger towns (102 places of observation). There was used the instrument »Philips« PW 4012 with ear-hearing count registration. Natural background radiation level in chosen localities varied from 7,2 μ r/hr (in Stolac) as the minimum, to highest value of 22,7 μ r/hr (in Fojnica). The measurements were done during 1960 i 1961.

The study of natural radiation, motivated early in this century by interest in the newly discovered phenomenon of radioactivity, has been greatly stimulated in the last two decades by three developments:

- the increase in both magnitude and variety of man-made sources of radiation, necessitating a more detailed knowledge of the natural base-line of human exposure in order to evaluate realistically the significance of additional exposure,
- the increased interest of biological and medical scientists in the effects on man of continuous low-level exposure to radiation,
- the devising of ever more sensitive and quantitative techniques for locating and measuring the radioactive nuclides in the environment¹).

Additional radiation only from fallout contamination during last 10—15 years surpassed 10% of that from natural background²). To be able to observe and follow these influences it is inevitable to know the original level of natural background.

Chemical search for the particular radionuclides, sources of natural background radioactivity in the environment, shows the parts of their contribution in the dose from the environment. Study like that in a state needs a team work of at least several years and it is not superfluous. Therefore, that way of evaluation of radiation levels in a larger territory is not acceptable with the limited instrumentation and during relatively short period of time.

The easiest way is a measuring of the total external gamma-ray intensity in the environment and — at the same time — because of its penetration and abundance, that represents the essential component of natural background activity.

EXPERIMENTAL

We started with the studies of the research workers of natural radiation in the Great Britain³⁻⁶), Sweden⁷) and the United States of Amerika⁸⁻¹⁰). Not having a suitable ionization chamber, we have used »Philips« PW 4012 counter, with ear-hearing registration for doing our measurements. We calibrated the instrument with a Ra-source as the most adequate by energy. A hundred impulses per 10 minutes corresponded to the dose rate of 7,4 $\mu\text{r/hr}$.

The places of observation in the towns had the characteristics of average life conditions. The measurements have been accomplished in the similar time of the day. The instrument has been placed 1 m above the ground and observation lasted 10 minutes, repeated twice in every spot.

RESULTS AND DISCUSSION

These measurements were done during the 1960 i 1961. Reproducibility of the results was very good. In about 90% differences were smaller than 0,2 $\mu\text{r/hr}$.

The achievements did not show the dependence between the measured activities and sea level height, nor characteristic influences of heterogeneous structure of the ground.

We made observations on the open sea near Dubrovnik and Split to survey the level of radiation on our geographical altitude when there are no influences of the terrestrial radiation.

Average annual external environmental dose rate resulted from the recognised fact that 1 $\mu\text{r/hr}$ energetically corresponds to 8,15 mrad/year.

Our measurements include the territory with about one fourth of the whole population of Bosnia and Herzegovina.

Acknowledgement: With the equipment of the Institute of Hygiene and Social Medicine — University of Sarajevo, and the help of Prof. dr G. Žarković we succeeded in accomplishing this study.

| Locality Naselje | Number of observations Broj lokacija mjerjenja | Range of radiation levels (microroentgens/hr) Interval nivoa aktivnosti (ur/sat) | Average annual external environmental dose rate (millirads/year) Prosječno godišnje polje doze spoljašnjeg zračenja okoline (mrad/god) |
|------------------------|---|--|---|
| In Bosnia: | | | |
| Banjaluka | 7 | 8,6—11,4 | 81 |
| Bihać | 4 | 8,1—10,2 | 69 |
| Bijeljina | 5 | 10,2—13,2 | 95 |
| Bosanski Brod | 5 | 9,6—12,6 | 90 |
| Bosanski Novi | 1 | 12,4 | 101 |
| Bosanski Petrovac | 1 | 9,7 | 79 |
| Bosansko Grahovo | 1 | 10,9 | 89 |
| Brčko | 4 | 12,4—13,7 | 106 |
| Bugojno | 1 | 15,2 | 124 |
| Doboj | 5 | 10,1—12,3 | 92 |
| Donji Vakuf | 1 | 13,4 | 109 |
| Drvar | 1 | 11,8 | 96 |
| Foča | 2 | 9,2—10,9 | 82 |
| Fojnica | 7 | 15,2—22,7 | 156 |
| Gračanica | 2 | 10,3—10,7 | 85 |
| Han Pijesak | 1 | 14,6 | 119 |
| Kreševo | 2 | 12,6—13,2 | 105 |
| Livno | 1 | 10,3 | 84 |
| Maglaj | 2 | 10,1—11,4 | 87 |
| Pale | 2 | 15,5—17,0 | 132 |
| Prijedor | 5 | 9,6—11,2 | 85 |
| Sanski Most | 1 | 13,3 | 108 |
| Sarajevo | 3 | 12,2—15,5 | 117 |
| Tuzla | 5 | 11,2—12,8 | 98 |
| Višegrad | 1 | 9,3 | 76 |
| Vlasenica | 1 | 10,2 | 83 |
| Zenica | 5 | 7,7—13,0 | 84 |
| Zvornik | 1 | 10,6 | 86 |
| In Herzegovina: | | | |
| Bileća | 3 | 14,9—16,3 | 127 |
| Čapljina | 3 | 10,3—12,3 | 92 |
| Čitluk | 1 | 10,1 | 82 |
| Konjic | 1 | 10,4 | 85 |
| Ljubinje | 1 | 11,6 | 94 |
| Ljubuški | 3 | 15,7—18,4 | 139 |
| Mostar | 5 | 8,8—10,3 | 71 |
| Nevesinje | 2 | 8,7—10,8 | 79 |
| Posušje | 1 | 12,2 | 99 |
| Stolac | 2 | 7,2—8,7 | 65 |
| Trebinje | 7 | 8,2—14,0 | 91 |
| Uskoplje | 1 | 12,5 | 102 |
| On the sea: | | | |
| near Dubrovnik | 2 | 6,7—7,2 | 57 |
| near Split | 1 | 6,8 | 55 |

REFERENCES

1. International Symposium »The Natural Radiation Environment«, Houston (Texas, USA), April 1963.
2. M. Eisenbud, Environmental Radioactivity, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1963.
3. A. R. Gould, Some Observations of Radiation Background, Brit. J. Radiology, Vol. 31, No. 363 (1958) 168.
4. E. J. B. Willey, Natural Levels of Radioactivity in Cornwall, Brit. J. Radiology, Vol. 31, No. 361 (1958) 31.
5. F. W. Spiers, Radioactivity in Man and His Environment, in »Protection in Diagnostic Radiology«, B. P. Sonnenblick (ed.), Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, 1959.
6. F. W. Spiers, Gamma Radiation from the Environment, Committee on the Hazards to Man of Nuclear and Allied Radiations — 1960 Report (UN document A/AC.82/G/R. 2).
7. B. Hultqvist, Studies on Naturally Occurring Ionizing Radiation, Kungl. Svenska Vetenskapalead. Handlingar, 1956.
8. W. M. Lowder and L. R. Solon, Background Radiation, MS AEC Rept. NYO — 4712, 1956.
9. L. R. Solon, et al., Eternal Environmental Radiation Measurements in the United States, Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958, p. 740.
10. L. R. Solon, et al., Investigations of Natural Environmental Radiation, Science, 131 (1960) 903.

IZVOD

Spoljašnje pozadinsko zračenje u većim naseljima Bosne i Hercegovine

Z. Knežević

Mjerenje pozadinskog zračenja u Bosni i Hercegovini izvedeno je u 40 većih naselja, na 102 lokacije. Korišten je uređaj »Philips« PW 4012, sa slušnom registracijom brojanja. Prema baždarenju sa izvorom Ra-226, 100 impulsa/10 minuta odgovaralo je brzini doze od 7,4 $\mu\text{r/sat}$.

Nivo spoljašnjeg prirodnog zračenja okoline na ispitivanim mjestima kretao se od minimalnih 7,2 $\mu\text{r/sat}$ u Stocu, do najviše vrijednosti od 22,7 $\mu\text{r/sat}$, koja je utvrđena u Fojnici. Jednu od ekstremnih vrijednosti predstavlja i prosječni nivo doze u Ljubuškom od 16,8 $\mu\text{r/sat}$.

Ova istraživanja vršena su u toku 1960. i 1961. godine, a reproduktivnost rezultata pri obnavljanju mjerenja na istom mjestu bila je veoma dobra. U oko 90% slučajeva razlike su bile manje od oko 0,2 $\mu\text{r/sat}$. Dobijeni podaci nisu nam omogućili da uočimo zavisnost između mjerenih aktiviteta i nadmorske visine, niti izrazite uticaje prilično raznorodne strukture terena na odabranim mjestima. Mjerenja na morskoj pučini kod Dubrovnika i Splita izvedena su da bi se dobila predstava o nivou zračenja na našim geografskim širinama kada je isključen uticaj tla, a pri uslovima pod kojima su registrovani svi rezultati.

Primljeno 14. aprila 1965.

LABORATORIJ ZA RADIOHEMIJU, HEMIJSKI INSTITUT
PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA, UNIVERZITET U SARAJEVU

Prilog — Appendix

POZADINSKO ZRAČENJE — NJEGOVO PORIJEKLO, MJERENJE I ODGOVARAJUĆE DOZE

Zvonko Knežević

Laboratorij za radiohemiju, Hemijski institut,
Univerzitet u Sarajevu

Dosadašnji udio hemičara u izučavanju pozadinskog zračenja i njegovih efekata navodi na objavljivanje ovoga prikaza.

Ubrzo poslije otkrića radioaktivnosti utvrđeno je da su tragovi radioelemenata rasuti posvuda u litosferi i da sva naša mjerenja onizirajućeg zračenja iz pojedinih izvora pokazuju i neželjeni udio radioaktivnosti okoline, koja se očituje u osnovnoj aktivnosti brojačkih uređaja. Obzirom na neizbježno prisustvo ove komponente u mnogim radiokemijskim i radiološkim mjerenjima, ona se često naziva pozadinsko zračenje.

Pored manifestacije pozadinskog zračenja kao jedne od smetnji pri izvođenju mjerenja, prvorazredno je značajno ispitivanje njegovog uticaja na biogenezu, jer od postanka naše planete nije bilo epohe ni zone zaštićene od jonizirajućeg zračenja. Organizam čovjekov eksponira se prirodnim izvorima vanjskog i unutrašnjeg porijekla.

- a. Spoljašnje ekspozicije potiču od
 - izvora iz okoline (iz tla, okeana i atmosfere) i
 - izvora vanzemaljskog porijekla (kosmičko zračenje).
- b. Unutrašnje ekspozicije rezultat su prisustva izvjesnih količina K-40, C-14, radija i nekih drugih radioelemenata u tijelu, a čovjekovo izlaganje dijelom potiče i od nuklida iz vode i hrane.

Kvantitativno određivati koncentraciju različitih radionuklida u pojedinim komponentama biosfere primjenom klasičnih postupaka kemijske analitike teško je i dugotrajno, pa se — zbog uticaja po-

zadinskog zračenja na našu egzistenciju i odgovarajuće djelatnosti — često pribjegava lakšem i neuporedivo bržem radiometrijskom procjenjivanju intenziteta ovog zračenja, odnosno doza koje od nje ga potiču.

1. RADIOAKTIVNOST OKOLINE

(a) Gama-zračenje iz tla i okeana

Lokalna radioaktivnost stijena u većini slučajeva je glavni izvor pozadinskog zračenja. Radioelementi koji značajno doprinose gama-zračenju na Zemlji su elementi uranovog raspadnog niza, te radioizotop kalija koji se javlja u prirodi: K-40. Elementi aktinijeve serije, te rubidij-87, samarij-147 i brojni drugi izotopi otkriveni u prirodi zadnjih godina, ne doprinose bitno pozadinskom zračenju, kako zbog energije njihove emisije, tako i zbog neznatne količine.

Podaci o radioelementima koji ulaze u sastav izvjesnih stijena (tabela 1) pokazuju da za »obični« granit emisija gama-zračenja potiče približno ravnomjerno od elemenata uranove i torijeve serije i kalija-40.

Sedimentne stijene su znatno manje aktivne od granita, a krečnjak je posljednji na listi aktiviteta.

Aluminijski škriljac naveden je kao primjer izuzetno visoke aktivnosti stijena u Švedskoj. Njegova neuobičajeno jaka gama-emisija potpuno potiče od visokog sadržaja urana.

Tabela 1. Radioelementi u stjenama i moru

| Materijal | Količina radioelemenata na gram | Ekvivalent gama-zračenja u gramima Ra($\times 10^{12}$) | |
|----------------------|---|---|----------------------|
| | | Parcijalno | Ukupno |
| Granit (obični) | U : 4 mikrograma Th : 13 mikrograma K : 30 miligrama | 1,44 2,25 2,40 | 6,1 |
| Granit (alpski) | | | 12,4 |
| Glina (Yorkshire) | | | 4,4 |
| Pješčar (Yorkshire) | | | 2,0 |
| Krečnjak | | | 1,4 |
| Cigla | | | 5 |
| Al-škriljci | U : 170 mikrograma Th : 1,5 mikrograma K : 35 miligrama | 60 0,3 2,8 | 63 |
| Morska voda | U : $1,3 \times 10^{-9}$ grama K : 0,35 miligrama | 7×10^{-5} $2,8 \times 10^{-2}$ | $2,8 \times 10^{-2}$ |
| Riječna voda (Temza) | | | oko 10^{-4} |

Morska voda sadrži malu količinu urana i kalija-40 i pokazuje vrlo nizak ekvivalenat gama-zračenja, jer su u dubokoj vodi izotopi torija, uključujući predak Ra-226, torij-230, skoro potpuno uklonjeni sedimentacijom, koja je posljedica adsorpcije na željeznom i manganovom hidroksidu. Radijumski ekvivalenat sadržaja morske vode je oko 100 puta manji od onoga kod sedimentnih stijena, a riječne vode čak oko 10^4 puta.

Određivanje doza od zračenja nad raznim vrstama stijena izvodili su Libby i Hultqvist 1955/56. i došli su do rezultata iznesenih u tabeli 2.

Tabela 2. Doze nad ravnim terenom

| Vrsta terena | Lokalna doza od gama-zračenja u mrad/godinu |
|-----------------------|---|
| Granit obični | 95 |
| Granit alpski | 228 |
| Glina (Yorkshire) | 82 |
| Pješčar (Yorkshire) | 37 |
| Krečnjak | 26 |
| Al-škriljci (Švedska) | 1150 |
| More | 0,5 |
| Rijeka Temza | 0,001 |

Od rezultata dobijenih mjerenjem ukupnih doza, kao udio kosmičkog zračenja oduzimana je prosječna vrijednost od 28 mrad/godinu.

Tabela 3. Gama-zračenje okoline u raznim zemljama

| Zemlja | Doza (mrad/godina) | Primjedba |
|---------------------|--------------------|--------------------|
| Velika Britanija | 48 | |
| Francuska | 45 — 90 | |
| S A D | 180 — 350 | Granit i škriljac |
| Austrija | 50 — 160 | U 19 većih naselja |
| Švedska | 58 | |
| | 85 | Štokholmska ulica |
| | 60 — 120 | Vulkanske stijene |
| | 50 | Glina |
| Bosna i Hercegovina | 40 — 130 | U 40 naselja |

Gama-zračenje je veće u unutrašnjosti građevina od cigle, betona, škriljca i drugih materijala, nego na otvorenom prostoru, zbog prisustva izvjesne količine radioelemenata u ovim materijalima. Ovaj uticaj osjetan je i u blizini zgrada.

Porast zračenja u kućama može djelimično poticati i od akumuliranja radona i torona zbog slabe ventilacije prostorija.

Međutim, kod mjerenja gama-zračenja u zgradama nešto je umanjena doza koja proizlazi od spoljašnjeg zračenja, zbog apsorpcije u građevinskom materijalu.

Tabela 4. Doze u kućama

| Građevinski materijal | Doze od gama-zračenja u sredini sobe (u mrad/godina) |
|-----------------------|--|
| Švedska : | |
| Drvo | 50 |
| Cigla | 104 |
| Beton sa Al-škriljcem | 171 |
| Austrija : | |
| Drvo | 54 — 64 |
| Granit | 85 — 128 |
| Cigla ili beton | 75 — 86 |

Rezultati Sievert-a i Hultqvist-a za doze u švedskim kućama dobijeni su mjerenjem u oko 1500 stanova i kuća. Saglasnost sa ovim rezultatima pokazuju i mjerenja izvršena u Velikoj Britaniji (Spiers i Griffith, 1956), uglavnom u Leeds-u i Aberdeen-u, iznijeta u tabeli 5. Ove doze su nešto niže, ali — uz izuzetak švedskih građevina sa Al-škriljcem — razlike u zgradama od cigle nisu velike.

Tabela 5. Doze od pozadinskog zračenja u zgradama u Velikoj Britaniji

| Građevinski materijal | Lokacija | Doza od gama-zračenja (mrad/godina) |
|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Granit | Aberdeen — laboratorija | 107 |
| | — toranj | 99 |
| | — predvorje | 101 |
| Cigla ili beton | Aberdeen — sobe na raznim katovima | 73 |
| | Leeds — soba u bolnici | 81 |
| | — laboratorij | 80 |
| | — razne sobe u stambenoj zgradi | 77 |
| Otvoreni prostor | Leeds — dvorište prethodne zgrade | 48 |

Doze na otvorenom terenu u Leeds-u i iznad gline i u drvenim kućama u Švedskoj približno su jednake i predstavljaju oko polovinu vrijednosti od doza u zgradama od cigle.

(b) Atmosferska radioaktivnost

Zračenje koje emituju raspadni produkti radona u zraku može se dodati uticaju spoljašnjeg gama zračenja iz tla, mada je obično u pitanju mali doprinos, veoma ovisan od atmosferskih uslova koji određuju stepen radioaktivne ravnoteže.

Sadržaj radona i torona u zraku zavisi od izviranja tih gasova iz tla i od atmosferskih uslova koji preovladavaju. Ustajao i prahnjiv zrak duže će zadržavati ove gasove i njihove produkte, dok vjetar i kiša prečišćavaju atmosferu od radioaktiviteta. Mala količina ovih gasova nad morem odražava nisku koncentraciju njihovih elemenata — roditelja radija i torija u morskoj vodi.

Tabela 6. Radioaktivnost u zraku

| Lokacija | Sadržaj radona (10^{-13} C/litar) | Sadržaj torona |
|-------------------------|---|----------------|
| Na otvorenom: | | |
| Mančester | 7,89 | |
| London | 1,0 — 5,9 | |
| Moskva | 1,0 — 6,0 | |
| Insbruk | 4,3 | |
| Vašington | 1,72 | |
| Njujork | 0,68 | |
| Kijev | 0,46 | |
| Lenjingrad | 0,40 | |
| Čikago | 0,24 | |
| Harkov | 0,14 | |
| Panama | 0,009 | |
| nad okeanom | 0,01 | |
| U kućama: | | |
| Švedska — drvo | 5,3 | 0,28 |
| — cigla | 9,1 | 0,91 |
| — beton sa škriljcem | 18,6 | 0,96 |
| Britanija — laboratorij | 0,8 | |
| — podrum | 7,8 | |
| — sklonište | 118 | |
| Rudnik Jahimovo (ČSSR) | 30.000 | |

Vrijednost od 3×10^{-13} C/litar često se uzima kao sadržaj radona u zraku, mada su u centru Londona, prema ispitivanjima Anderson-a, Mayneord-a i Turner-a (1954), u izvjesnim danima nađene desetak puta veće količine.

Količina radona i torona u kućama zavisi, naravno, u velikoj mjeri od ventilacije, kao i od upotrebljenog građevinskog materijala.

Peirson i Franklin (1951) izračunali su da na nivou tla atmosferski sadržaj radona od 3×10^{-13} C/litar proizvodi snop gama-zračenja od 10 kvanata/cm³/minut.

U dozama koje daje osnovna aktivnost ovaj uticaj je u većini slučajeva beznačajan, ali se kod pojave ekstremnih vrijednosti doza od ove gama-komponente približava udjelu kosmičkog zračenja u ukupnoj ekspoziciji.

Tabela 7. Koncentracije radona u zraku i odgovarajuće doze u raznim zemljama

| Zemlja | Prosječna koncentracija u C/litar ($\times 10^{13}$) | Doza u mrad/godina |
|------------------|--|--------------------|
| Čehoslovačka | 8,0 | 11 |
| Velika Britanija | 3,0 | 4,3 |
| Japan | 1 — 2,5 | 1,4 — 3,5 |
| Francuska | 2,0 | 2,8 |
| Austrija | 1 — 3 | 1,4 — 4,3 |
| Švedska | 1,0 | 1,4 |
| Sovjetski Savez | 1,0 | 1,4 |

(c) Kosmičko zračenje

Uticaju kosmičkog zračenja, čije je porijeklo veoma složeno, podliježu svi stanovnici Zemlje kao i sve djelatnosti, uključujući radiometrijsku analizu. Ono varira sa geomagnetskom širinom, a također i sa nadmorskom visinom. U osnovi visokih građevina ono može biti do 20% manje, zbog apsorpcije meke komponente kosmičkog zračenja, ali je već na 3—4.000 metara visine jonizacija od ovog zračenja oko četiri puta veća od jonizacionog stepena na morskoj razini.

Kratkotrajne varijacije intenziteta kosmičkog zračenja na jednom mjestu potiču od sunčanih bura (do 12%), a neznatno utiču promjene temperature, lokalne promjene pritiska i neki drugi faktori.

Nalazi raznih autora za dozu od kosmičkog zračenja na nivou mora razlikuju se čak i za istu geomagnetsku širinu. Prema Libby-ju (1955) ova doza je 35 mrad/godinu i zasnovana je na intenzitetu jonizacije od približno 2,5 jonskih parova/cm³ u sekundi. Rad Burch-a (1954) na interpretaciji mjerenja jonizacionom komorom sa visokim pritiskom ide u prilog analiza Clay-a i njegovih saradnika (1938) i ukazuje na niže vrijednosti od pomenute. Tako se često stoji na staništu da na geomagnetskoj širini od oko 50°N, na morskom nivou,

Tabela 8. Uticaj kosmičkog zračenja na nivou mora

| Istraživač | Intenzitet jonizacije (jonski parovi/cm ³ u sekundi) | Doza mrad/godina |
|----------------------------|---|------------------|
| All (1948) | 1,5 — 2,8 | 21 — 40 |
| Clay (1938) | 1,63 | 23 |
| Hess i Vancour (1950) | | 32 |
| Hess (1950) | 1,96 | 27 |
| Sievert i Hultqvist (1952) | | 41 |
| Burch (1954) | 1,77 | 25 |
| Burch i Spiers (1954) | | 17 |
| Libby (1955) | | 31 — 34 |
| Solon (1960) | | 31 |

intenzitet kosmičkog zračenja iznosi oko 1,90 — 1,96 jonskih parova/cm³ u sekundi, što za neka tkiva i gonade čovjeka odgovara dozi oko 28 mrad/godinu.

Tabela 9. Promjene kosmičkog zračenja sa nadmorskom visinom, na 50°N

| Visinski nivo (metara) | Doza (mrad/godina) |
|---------------------------|-----------------------|
| 1500 | 40 — 60 |
| 3050 | 80 — 120 |
| 4600 | 160 — 240 |
| 6100 | 300 — 450 |
| 9200 | 1400 |
| 12200 | 2800 |
| 15300 | 4200 |
| 18500 | 5200 |

(d) Prirodna radioaktivnost vode i hrane

Količina prirodnih radioaktivnih sastojaka u vodi za piće i hrani značajna je kao mogući kontaminator organizma. Aktivnost vodo-

Tabela 10. Količina radija u vodi i hrani

| Uzorak | Sadržaj radija u gramima ($\times 10^{-13}$) na litar ili kilogram |
|----------------------------|--|
| Morska voda | 0,07 — 0,7 |
| Riječna voda SAD (prosjek) | 0,7 |
| Voda Misisipija | 10 — 30 |
| Izvorske vode: | |
| Termalni izvori (Japan) | $7 \cdot 10^3$ |
| Termalni izvori (Njemačka) | 1100 |
| Jahimovo (ČSSR) | $5 \cdot 10^6$ |
| Bad Gaštajn (Austrija) | 10^3 |
| Francuska | 300 — 1400 |
| Mineralne vode (Njemačka) | 130 — 240 |
| Vodovodi: | |
| Švedska | 2 — 10 |
| Austrija | 6,2 |
| Njemačka | 1,4 — 3,1 |
| SAD — gradovi | 0,1 — 1,4 |
| — seoske oblasti | 0,3 — 23 |
| London | ispod 1 |
| Hrana: | |
| Mlijeko | 0,04 — 2,7 |
| Žitarice | 10 — 39 |
| Krompir | 67 — 125 |
| Meso | 8 |

vodne vode prilično zavisi od postupka kojim se voda tretira, a naročito visok aktivitet može se naći u bunarskim vodama.

Neke vrijednosti za sadržaj radija u hrani još nisu dovoljno preispitane.

2. Radioaktivnost čovjekovog tijela

Određivanje unutrašnje osnovne aktivnosti čovjekovog organizma posvećuje se sve veća pažnja, a naročito količini radija i C-14.

Vrijednost ukupnog sadržaja radija u tijelu, koja prema radovima Rajewsky-a (1941) i Krebs-a (1942) iznosi $7,5 - 14 \times 10^{-9}$ g radija i pokazuju dobro slaganje pri primjeni raznih metoda u različitim dijelovima svijeta.

Između sadržaja radija i aktivnosti vode za piće postoji samo približan uzajamni odnos, pa prema tome izgleda da je glavni put preuzimanja radija u organizam hranom.

Drugi značajan aktivitet u tijelu pripada ugljiku-14, čija koncentracija je računata iz mjerenja specifične aktivnosti ugljika biološkog porijekla i Anderson i Libby (1951) ocijenili su je kao 15,3 dpm/gram ugljika. Energija beta zračenja iz ugljika-14 toliko je mala da se doza koju tkiva primaju od C-14 skoro i ne može upoređivati sa onom od kalija-40 i radija.

Sadržaj kalija u tijelu glavni je izvor unutrašnjeg zračenja kome je izloženo meko tkivo. On je utvrđen mjerenjem tjelesnog gama-zračenja (Sievert, Burch, Spiers i Rundo) i na osnovu izotopskog odnosa K-40 iznosi oko 0,2% od tjelesne težine. Kod muškaraca vrijednost je nešto viša, jer masne naslage ne sadrže kalij.

Anderson je pokazao da se mjerenja ukupnog tjelesnog kalija preko gama-zračenja dobro slažu sa »mršavom« tjelesnom masom, koja je određena mjerenjem tjelesne vode pomoću tricija.

Polazeći od prosječne ukupne količine kalija u tijelu (0,2%) i koristeći Sawyer-ove i Wiedenbeck-ove (1950) konstante za aktivitet K-40, da po gramu kalija ide 28,3 beta-čestica u sekundi (sa energijom 0,605 KeV) i 3,6 gama-kvanata u sekundi (sa energijom 1,46 MeV), proizilazi da doza od K-40 na tkivo iznosi oko 20 mrad/godinu.

Pošto je srednji domet beta-čestica iz kalija u tkivu oko 2 milimetra, doza za pojedini određena je njegovim sadržajem kalija. Ako je u pitanju gonadna doza, flamenfotometrija testisa i ovarija pokazala je u nekoliko mjerenja sadržaj kalija od $0,20 \pm 0,02\%$.

Ocjenjivanje zračenja, odnosno doza koje potiču od udisanja radona koji se nalazi u zraku moguće je ako se prihvate izvjesna pojednostavljenja. Zbog toga je uzimano da je koncentracija radona u atmosferi jednolična, što nameće pretpostavku da su raspadni produkti (RaA, RaB, RaC i RaC') u ravnoteži u zraku, to je vjerovatno jedino pri potpunom mirovanju zračne mase. Na toj osnovi izračunavanja su vršena da se uzme u obzir:

1. Količina radona (i njegovih produkata) u tjelesnom tkivu, unijeta preko krvi u kontaktu sa radonom iz zraka u plućima, i

2. inhaliranje radioaktivnih produkata koji su nastali u okolnom zraku.

Rastvorljivost radona u vodi na 37° C je 0,17, a u mastima oko pet puta veća, pa će — obzirom na oko 50 kg tjelesne tečnosti u organizmu i oko 10 kg masnog tkiva — prosječna vrijednost sadržaja za cjelokupno meko tkivo biti približno 0,27 od koncentracije radona u alveolarnom zraku.

Obzirom na oko 3×10^{-13} C/litar radona u zraku i relativnu biološku efikasnost zračenja koja su u pitanju, srednja doza na tkivo zbog rastvorenog radona iznosi oko 0,3 mrad/godinu.

U pluća se unose i raspadni produkti radona i smatra se da se od inhalirane količine 25% izdiše, a 50% se zadržava u gornjim respiratornim putevima i kasnije proguta, a 25% se zadržava u plućima. Zbog kratkog poluživota većine produkata i malog prenošenja iz crijeva u krvotok, progutana količina malo doprinosi ukupnoj tjelesnoj dozi. Dio akumuliranih produkata rasijava se iz pluća, ali se ipak pretpostavlja da oko 20% od udahnutih produkata raspadanja radona povećava ozračivanje tjelesnih tkiva.

Za pretpostavljeni sadržaj radona u atmosferi i količinu udahnutog zraka od oko 20 m³/dan, doza na meka tkiva organizma od inhaliranih produkata je oko 0,16 mrad/godinu, što je bez značaja u poređenju sa drugim udjelima u ukupnoj dozi od prirodne radioaktivnosti, ali može postati vrijedno pažnje u slučaju visoke aktivnosti u atmosferi.

3. Ukupno izlaganje prirodnoj radioaktivnosti

Kada se uzmu u obzir prosječni uslovi (geološka struktura, nadmorska visina, građevinski materijal, voda za piće i sl.) izlaganja spoljašnjem i unutrašnjem ozračivanju od prirodne radioaktivnosti, dobijaju se prosječne doze oko 175 mrad/godinu. U tabeli 11. prikazane su prosječne gonadne doze, kad je uračunat tjelesni faktor šticeanja gonada okolnim tkivom, koji njihovu dozu svodi na 0,56 — 0,70.

Tabela 11. Prosječne gonadne doze iz prirodne radioaktivnosti

| Izvor zračenja | Gonadna doza (mrad/godinu) |
|--|----------------------------|
| Spoljašnji izvori: | |
| — zračenje iz tla i zraka | 50 |
| — kosmičko zračenje (uključujući neutrone) | 50 |
| Unutrašnji izvori: | |
| — udio K-40 | 20 |
| — ostali radiolementi | 5 |
| Ukupno: | 125 |

4. ZNAČAJ UTVRĐIVANJA INTENZITETA GAMA-ZRAČENJA U NASELJIMA

Savremeni čovjek izlaže se jonizirajućem zračenju

- od prirodne radioaktivnosti,
- iz medicinskih izvora,
- zbog umjetne kontaminacije, koja se taloži oborinama.

Prosječne ekspozicije svjetske populacije iz ovih izvora, u periodu od 1954—1961. prikazane su u tabeli 12. u kojoj je kao osnov za poređenje uzeta ekspozicija prirodnim izvorima.

Tabela 12. Prosječna ekspozicija svjetske populacija između 1954—1961. god.

| Izvor ozračivanja | Relativna gonadna doza |
|-------------------------|------------------------|
| Prirodna radioaktivnost | 1000 (1,00) |
| Medicinski izvori | 300 (0,30) |
| Oborine (fallout) | 111 (0,11) |

Pošto kontaminacija životne sredine vještački proizvedenim radioaktivnim materijalima rapidno raste i počinje da osjetno utiče na komponentu zračenja koje potiče iz okoline, neophodno je prije ovakvih promjena »inventarisati« prvobitno stanje prirodne aktivnosti.

Važnost ocjene intenziteta, a time i doze od prirodnog zračenja je u činjenici da je to neizbježan pratilac života i razvoja. Poznavanje ovog zračenja može dati osnovni elemenat za poređenja u svakoj procjeni tolerantnih granica izlaganja zračenju nasljedne mase svjetske populacije.

Sve veće interesovanje u svijetu, u protekloj deceniji, za proučavanje prirodne aktivnosti u životnoj sredini može se rezimirati:

- porastom količine i raznolikosti vještačkih proizvedenih izvora zračenja, što zahtijeva bolje poznavanje postojeće prirodne osnove čovjekovog izlaganja, da bi se kasnije realno mogao ocjeniti prirast u ekspoziciji;
- povećanim interesovanjem biologa i medicinara za efekte trajnog izlaganja čovjeka niskom nivou zračenja; i
- razvijanjem sve osjetljivijih kvantitativnih tehnika za lociranje i mjerenje radionuklida u životnoj sredini.

Kemijska potraga za pojedinim radionuklidima, izvorima prirodnog zračenja u životnoj sredini, raščlanjuje doprinos iz okoline u dozi koju čovjek prima. Ovakav posao u jednoj zemlji iziskuje višegodišnju timsku studiju i nije suvišan, ali je nepodesan da posluži da se u doglednom vremenu i sa pristupačnim sredstvima procjeni izlaganje glavnine stanovništva u jednoj zemlji.

Teško je dostupno i istraživanje količine radioelemenata koji ulaze u organizam pored K-40, a njihov doprinos ukupnoj dozi relativno je mali.

Istraživanju je najpristupačnije mjerenje ukupnog spoljašnjeg intenziteta gama-zračenja u životnoj sredini, koje zbog svoga dometa i obilnosti istovremeno predstavlja i najbitniju komponentu osnovne aktivnosti kojoj je izložen čovjek na Zemlji. Ako se ova mjerenja izvedu na reprezentativnim lokacijama u većim naseljima, na otvorenom prostoru i u kućama, onda se na relativno lak način može steći uvid o izloženosti prirodnom zračenju većeg djela stanovništva, kao i o stepenu uticaja pozadinskog zračenja u istraživačkom radu.

5. INSTRUMENTACIJA

Za mjerenje ukupnog gama-zračenja iz okoline upotrebljavaju se uglavnom tri vrste instrumenata:

- GM brojači;
- jonizacione komore; i
- scintilacioni brojači.

Rutinsko neposredno mjerenje spoljašnjeg zračenja ustvari je određivanje stepena jonizacije gasa, pošto je odnos između apsorbirane energije i jonizacije relativno neovisan o energiji. Za ova mjerenja podesna je svaka jonizaciona komora, čija veličina dozvoljava da se brzo dođe do rezultata, te koja se povremeno kalibriše.

Scintilacioni i GM-brojači obično se koriste samo za grublju procjenu ekspozicije, ali im je u mješovitom polju zračenja greška mjerenja dosta velika. GM-brojač sa slušnom registracijom (npr. »Philips« PW 4012) podesan je za orijentaciona mjerenja zbog svojih dimenzija, ali je ograničen za mjerenje u polju čiji intenzitet ne premaša inertnost uha i zahtijeva bar desetak minuta brojanja, da se greška svede u prihvatljive granice (5 — 10%).

Višekanalni scintilacioni spektrometri sa tranzistorima omogućili su da se u neposrednom mjerenju dolazi brzo do podataka o udjelu glavnih komponenata u vanjskom gama-zračenju. Međutim, interpretacija rezultata prilično je teška, a uređaj je veoma skup.

Za mjerenje pozadinskog zračenja pokazala se veoma podesna jonizaciona komora konstruisana u Health and Safety Lab., New York, opisana od Solon-a i saradnika. To je komora improvizovana od 20 litarskog polietilenskog suda, punjena zrakom pod atmosferskim pritiskom. Jonizaciona struja mjerena je na elektrometru (vibrating reed electrometer), koji je bio vezan za voltmetar da pokreće pisač. Elektrometar i pisač napajani su posredno iz akumulatora, a cijeli uređaj bio je podešen za mjerenje u automobilu.

Komora je oklopljena sa 2 mm aluminijske ploče da se potpuno isključi uticaj beta-zračenja.

Alfa-kontaminacija u komorama pod atmosferskim pritiskom može da proizvede struju istog reda veličine kao i ona koju želimo da mjerimo. Da se ovaj uticaj uzme u obzir postoje dva načina.

Zbog veoma ograničenog dometa alfa-čestica, broj jonizacija koje one izazivaju neovisan je od pritiska. Međutim, broj jonizacija od gama-zračenja u komori srazmjernan je pritisku. Zbog toga,

ako se pritisak u komori poveća (obično prečišćenim argonom), udio alfa zračenja postaje zanemarljiv u odnosu na jonizacije izazvane spoljašnjim gama-zračenjem.

Druga je mogućnost da se iskoristi što je za postizanje potpune kolekcije jonskih parova nastalih od čestica niske i visoke specifične jonizacije (tj. elektrona od gama-zračenja i alfa čestica) potrebno različito jako električno polje u komori.

Instrumenti za mjerenje ukupnog gama-zračenja okoline obično se kalibrišu radijumskim izvorom, kao aktivitetom koji je najadekvatniji po energiji. Ovo je podesno izvoditi u većoj prostoriji ili na otvorenom prostoru, da se smanji uticaj rasutog zračenja, a korekcije zbog apsorpcije u zraku između izvora i komore i drugih uticaja nisu bitne.

6. METODIKA MJERENJA

Da se dobije realna predstava o ukupnom spoljašnjem zračenju na području jednog naselja, mjerenjem treba uočiti uticaj terena na kome je naselje podignuto (kao da naselja ni nema) i promjene polja zračenja do kojih je došlo zbog postojanja naselja (građevinski materijali za kuće, ceste i sl.). Zbog toga se u ispitivanom naselju biraju dvije grupe lokacija za mjerenje: jedne što manje ovisne od naselja (bašte, obale rijeke i neke tačke za mjerenje na periferiji, na primjer) i druge, u uslovima koji su tipični za život u naselju (u kućama od najviše korišćenog građevinskog materijala, na najtipičnijoj vrsti ulice — asfalt npr. — itd.).

Naravno da predviđeni broj mjerenja treba povećati ako rezultati među sličnim lokacijama u naselju osjetno variraju.

Na rezultat mjerenja može da utiče doba dana, vremenski uslovi i sl., ali ne toliko da bi trebalo istraživanja usmjeravati i na te male razlike. Bolje je potvrdu prve prospekcije u naseljima potražiti u obnovljenim mjerenjima pod što sličnijim uslovima i na tačno određenim mjestima.

Treba obratiti pažnju da u toku mjerenja ne bude u blizini instrumenta osoba sa časovnikom koji ima radioaktivan brojačnik.

Brojač ili komora se pri mjerenju postavljaju što dalje od bližnjih objekata (zida kuće, drugog automobila, posmatrača itd.), da bi se smanjio uticaj njihovog ili rasutog zračenja. Mjerenje se obično izvodi na visini 1 metar iznad tla, a registruju se glavni uslovi: naselje, opis lokacije, nadmorska visina, doba dana, vremenski uslovi (barometarski pritisak) i sl.

Da se u ukupnom pozadinskom zračenju raščlani uticaj podloge i kosmičkog zračenja, podesno je kosmičku komponentu za odgovarajući instrumenat i našu geomagnetsku širinu odrediti mjerenjem na otvorenom moru, na primjer u čamcu na nekoliko stotina metara od obale.

Prema popisu iz 1961. godine, u 224 naselja Jugoslavije sa preko 5.000 stanovnika živi oko 4.900.000 osoba, što znači da bi se utvrđivanjem pozadinskog zračenja u ovim mjestima stvorili preduslovi za procjenu doza za četvrtinu stanovništva zemlje, odnosno za lako pristupačnu glavninu.

7. INTERPRETACIJA REZULTATA

Jedan od glavnih ciljeva mjerenja ukupnog gama-zračenja u većim naseljima je procjenjivanje izloženosti stanovništva ovom prirodnom izvoru. Obrada rezultata može se podijeliti u dvije faze:

- (1) utvrđivanje nivoa aktivnosti u naselju; i
- (2) izračunavanje vjerovatne srednje godišnje doze i doze na gonade.

Na osnovu prethodnog baždarenja instrumenata utvrđuje se koliko dozi u mikrorendgenima na sat odgovara 100 impulsa/10 minuta (za GM-brojač), odnosno jedinična struja (za jonizacionu komoru), pa se iz toga utvrđuje mjereni nivo aktivnosti.

Vjerovatna srednja godišnja doza dobija se iz općenito prihvaćenog podatka da 1 mikrorendgen/sat odgovara energetski približno 8,15 mrad/godinu.

Za određivanje gonadne doze uzima se u obzir faktor šticećenja, zbog apsorpcije gama-zračenja u okolnom tkivu organizma. Prema Spiers-u on iznosi u prosjeku (za sva tri položaja tijela: horizontalni, sjedeći i stojeći)

| | |
|-----------------|------|
| — kod žena | 0,56 |
| — kod muškaraca | 0,70 |

odnosno prosječno za oba spola 0,63.

Zbog bitnog uticaja građevina na doze stanovništva potrebno je posebno utvrditi nivo aktivnosti na otvorenom prostoru i u kućama, kao i doze koje tim uslovima odgovaraju. Pored toga treba procjeniti kakvo je prosječno vrijeme koje stanovništvo provodi u kućama i na otvorenom prostoru. Na osnovu ove dvije grupe rezultata može se zatim prići evaluaciji prosječne doze.

8. ZAKLJUČCI

1. Glavni cilj mjerenja prirodne radioaktivnosti je utvrđivanje njenog dosadašnjeg nivoa i procjena izloženosti stanovništva ovom neizbježnom izvoru zračenja.
2. Najznačajnija komponenta prirodne radioaktivnosti čiji se udio manifestuje kao fon pri mjerenjima i kojoj se izlaže čovjek je ukupno gama-zračenje, mjerljivo na relativno brz i pristupačan način.

3. Podesno je da se zbog poređenja mjerenje ukupnog gama-zračenja izvodi uporedo GM-brojačem sa slušnom registracijom i odgovarajućom jonizacionom komorom.
4. Instrumente treba baždariti izvorom radija, koji je najadekvatniji po energiji.
5. Kada je u pitanju procjenjivanje čovjekove izloženosti pozadinskom zračenju, nivo zračenja treba utvrđivati na tipičnim mjestima na otvorenom prostoru i u kućama koje najbolje reprezentuju prosječne uslove života. U zavisnosti od veličine naselja i razlika među nalazima na pojedinim lokacijama u naselju, treba izvesti 4 — 30 mjerenja.
6. Sva mjerenja treba da se obave pod što sličnijim uslovima i na tačno određenom mjestu, zbog mogućnosti kasnijeg preispitivanja pozadinskog zračenja.
7. Na osnovu baždarenja treba utvrditi kolikoj dozi u mikrorendgenima/sat odgovara 100 impulsa/10 minuta, odnosno jedinična struja i iz toga naći nivo mjerenog aktiviteta.
8. Vjerovatnu srednju godišnju dozu odrediti polazeći od podataka da 1 mikrorendgen/sat odgovara energetski približno 8,15 mrad/godinu.
9. Gonadnu dozu izračunati uvodeći u prethodni nalaz prosječni faktor štíćenja — 0,63.
10. Rezultati mjerenja mogu se tabelirati u dvije grupe:
 - (1) naselje, lokacija mjerenja, nadmorska visina, uslovi mjerenja, nivo aktivnosti (u mikrorendgenima/sat) i srednja vrijednost aktivnosti za naselje;
 - (2) naselje, nadmorska visina, broj mjerenja, interval nivoa aktivnosti i srednja vrijednost aktivnosti, vjerovatna srednja godišnja doza u naselju (u mrad/godinu) i odgovarajuća gonadna doza,
 a obje grupe posebno za mjerenja na otvorenom prostoru i u kućama.
11. Na osnovu mjerenja na otvorenom moru i nadmorske visine naselja, može se približno ocjeniti udio kosmičke komponente i zračenje same okoline u ukupnoj dozi od gama-zračenja u naselju.

Napomena: Zahvaljujem prof. dr G. Žarkoviću za podsticaj za razmatranje pozadinskog zračenja.

LITERATURA

1. H. Blatz (ed.), Radiation Hygiene Handbook, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1959.
2. C. Buck, Population Size Required for Investigating Treshold Dose in Radiation Induced Leukemia, Science, 129 (1959) 1357.
3. R. A. Dudley, Natural and Artificial Radioactivity Background of Man, Proc. AAAS Symposium, 1959.
4. M. Eisenbud, Environmental Radioactivity, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1963.

5. A. R. Gould, Some Observations of Radiation Background, Brit. J. Radiology, Vol. 31, No. 363 (1958) 168.
6. B. Hultqvist, Studies on Naturally Occurring Ionizing Radiation, Kungl. Svenska Vetenskapalead. Handlingar, 1956.
7. Z. Knežević, Prirodna radioaktivnost u većim naseljima BiH, referat na I. jugosl. simpoziju o radiološkoj zaštiti, Portorož, 1963.
8. W. F. Libby, Dosages from Natural Radioactivity and Cosmic Rays, Science, 122 (1955) 57.
9. A. S. Lough and L. R. Solon, The Natural Radiation Environment, chap. 17 in »Radiation Biology and Medicine«, W. Claus (ed.), Addison-Wesley Publ. Co., Inc., Reading, Mass., 1958.
10. W. M. Louder and L. R. Solon, Background Radiation, MS AEC Rept. NYO — 4712, 1956.
11. L. A. Percov, Prirodna radiaktivnost biosferi, Atomizdat, Moskva, 1964.
12. L. R. Solon, et al., External Environmental Radioation Measurements in the United States, Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958, p. 740.
13. L. R. Solon, et. al., Investigations ofh Natural Environmental Radiation, Science, 131 (1960), 903.
14. R. M. Sievert, Effect of Radiation on Human Heredity, WHO, Geneva, 1957.
15. F. W. Spiers, Radioactivity in Man and His Environment in »Protection in Diagnostic Radiology«, B. P. Sonnenblick (ed.), Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, 1959.
16. F. W. Spiers, Gamma Radiation from the Environment, Committee on the Hazards to Man of Nuclear and Allied Radiations — 1960 Report (UN document A/AC.82/G/R.2).
17. E. J. B. Willey, Natural Levels of Radioactivity in Cornwall, Brit. J. Radiology, Vol. 31, No. 361 (1958) 31.
18. Report of the UN Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations, General Assembly, 13th Session Supplement No. 17 (A/3838), New York, 1958.

PLENUM I SKUPŠTINA SAVEZA HEMIČARA I TEHNOLOGA JUGOSLAVIJE

Savez hemičara i tehnologa SR BiH bio je domaćin i organizator dvaju značajnih skupova Saveza hemičara i tehnologa Jugoslavije koji su održani u Sarajevu od 13. do 15. maja 1965. godine.

Trinaestog maja održan je XXXVIII plenum SHiTJ (Saveza hemičara i tehnologa Jugoslavije) u prostorijama Doma DIT. Plenum je raspravljao o organizaciji predstojeće skupštine SHiTJ, o međunarodnim odnosima Saveza sa sličnim organizacijama u inostranstvu, pripremi II kongresa za čistu i primjenjenu hemiju Jugoslavije, organizaciji V međunarodnog sajma hemijske industrije, o slanju delegata na međunarodne kongrese i dr.

Plenum je dao saglasnost na odluke Izvršnog odbora Saveza da se 1966. godine u zajednici sa Unijom organizira II kongres za čistu i primjenjenu hemiju Jugoslavije u Beogradu. Organizacija Kongresa povjerena je Srpskom hemijskom društvu i Savezu inženjera i tehničara tehnologa i hemičara Srbije. Organizacioni sekretar Saveza dipl. inž. M. Milenković upoznao je Plenum o izvršenju odluka XXXVII plenuma o organizaciji V međunarodnog sajma kemijske industrije, koji je registrovan u Međunarodnoj uniji kao stalna manifestacija, i koji će se održati u Beogradu uz II kongres za čistu i primjenjenu hemiju Jugoslavije.

Plenum je odredio delegate koji će učestvovati na XX Međunarodnom kongresu za čistu i primjenjenu hemiju u Moskvi, internacionalnom simpoziju makromolekularne kemije u Pragu i na CHISU, Marjanske Lazni. Odlučeno je da svi delegati Saveza koji učestvuju na bilo kojoj stručnoj ili drugoj manifestaciji moraju podnijeti izvještaje o svom boravku i da Savez treba da omogući da takvi izvještaji budu dostupni svim članovima.

Iduća dva dana, 14. i 15. maja održana je skupština SHiTJ. Skupštinu je otvorio predsjednik SHiTJ prof. inž. F. Gerl. Plodan rad Skupštini i ugodan boravak delegatima u Sarajevu zaželio je u ime domaćina predsjednik Saveza kemičara i tehnologa BiH inž. Predrag Radovanović. Nakon izbora organa Skupštine i radnih tijela, prvi dan su podnijeta dva stručna referata i to:

1. Dipl. ek. K. Čaušević i dipl. inž. Lj. Trinajestić: »KARAKTERISTIKE STANJA I PREDUVJETI RAZVOJA KEMIJSKE INDUSTRIJE JUGOSLAVIJE«.

U ovom referatu ukazano je na opće karakteristike stanja kemijske industrije u Jugoslaviji i na osnovne preduvjete za integralni razvoj kemijske industrije Jugoslavije u narednom periodu.

2. Dipl. inž. M. Milošević i dipl. inž. dr J. Aljančić: »PROBLEMATIKA OBEZBJEĐENJA INTELEKTUALNIH USLUGA ZA IZGRADNJU OBJEKATA I RAZVOJ KEMIJSKE INDUSTRIJE«.

Poslije diskusije o ova dva referata Skupštini je podnijet izvještaj o radu za period 1961—1965. godina. U ovom vrlo iscrpnom i preglednom izvještaju istaknuta je organizaciona struktura članstva Saveza, poteškoće koje se susreću u radu, broj sastanaka izvršnog odbora, broj Plenuma i rezultati njihova rada, rezultati i poteškoće u odnosima između Saveza i srodnih organizacija u inostranstvu i dr.

Dio izvještaja bio je posvećen analizi XXXIV međunarodnog kongresa industrijske kemije, koji je održan u Beogradu između 23. i 27. septembra 1963. godine. Organizaciju ovog Kongresa, koji se održava svake godine u drugom mjestu kao stručna manifestacija međunarodnog udruženja »Société de Chimie Industrielle« proveo je SHiTJ. Pokrovitelj Kongresa bio je predsjednik Republike.

Na Kongresu je održano 11 plenarnih predavanja od kojih su tri održali nosioci Nobelove nagrade za kemiju (Ružička, Sejmonov i Cigler). U 21 sekciji saopćeno je 380 naučnih i stručnih radova. Kongresu je prisustvovalo 2800 učesnika od kojih oko 1000 stranaca iz 30 zemalja sa pet kontinenata. Prema broju radova, broju učesnika i masovnom učešću eminentnih stručnjaka svjetskog glasa, ovaj Kongres se je istakao pred svim do tada održanim kongresima industrijske kemije. To je bila i najveća stručna manifestacija kemičara Evrope 1963. godine. Pripreme za Kongres trajale su pune tri godine i one su uspješno završene.

IV međunarodni sajam kemijske industrije, kao tradicionalna privredno stručna priredba u organizaciji SHiTJ, Beogradskog sajma i Savjeta kemijske industrije Savezne privredne komore, održan je uz XXXIV međunarodni kongres industrijske kemije u Beogradu u vremenu od 27. IX do 6. X 1963. godine. Na Sajmu je izlagalo 143 preduzeća kemijske industrije i proizvođača opreme iz 23 zemlje. Domaća kemijska i srodna industrija bila je zastupljena sa 112 izlagača.

Skupština je prihvatila odluke XXXIV plenuma SHiTJ da su obje priredbe izvršene uspješno.

Od akcija Saveza u 1964. godini potrebno je istaći rad na studiji: »Pravci razvoja kemijske industrije Jugoslavije«. Ova studija sadrži pregled dosadašnjeg razvoja i sadašnjeg stanja kemijske industrije kod nas i u svijetu, zatim moguće pravce daljnjeg razvoja na osnovu materijalne baze, uslova i potreba. Ona je poslužila za široku diskusiju po ovim pitanjima u organizacijama Saveza. Na osnovu primjedaba i prijedloga republičkih saveza, na XXXIV proširenom plenumu, uz učešće predstavnika Saveznog sekretarijata za industriju, Saveznog zavoda za plan i Savezne privredne komore, formirani su zajednički stavovi, ocjene i preporuke, te je na osnovu toga donijeta

«Rezolucija Saveza kemičara i tehnologa Jugoslavije o problemima razvoja kemijske industrije». Ova Rezolucija dostavljena je svim organizacijama Saveza, zainteresovanim državnim i društvenim organima i organizacijama, kako saveznim, tako i republičkim.

Po usvajanju izvještaja, Skupština je usvojila novi Statut SHiTJ. Nakon toga je data razrješnica dosadašnjem izvršnom odboru i izabran novi izvršni odbor Saveza.

Za novog predsjednika Saveza jednoglasno je izabran dosadašnji potpredsjednik Saveza dipl. inž. Dragomir Nešić. Dosadašnji predsjednik Saveza prof. inž. F. Gerl, za svoj dugogodišnji plodonosan rad u Savezu jednoglasno je izabran za doživotnog počasnog predsjednika Saveza.

Od članova Saveza kemičara i tehnologa BiH za zaslužne članove Saveza na Skupštini su jednoglasno izabrani slijedeći članovi:

1. Prof. Ljubica Zimonjić,
2. Prof. dr Mladen Deželić i
3. Prof. inž. Bora Jovanović.

Za počasnog člana Saveza izabran je prof. Omer Hasanagić.

Po završetku Skupštine delegati su obišli IRC-preduzeća Energoinvest i Institut za kemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu.

Sve učesnike Skupštine na završetku je primio predsjednik Gradskog vijeća drug Vaso Radić. Dan ranije posebna delegacija Skupštine posjetila je potpredsjednika Izvršnog vijeća SR BiH druga Rudi Kolaka i upoznala ga sa radom i zadacima Skupštine.

Dr F. Cetinić

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, 21x29 cm), sa bjelinama od najmanje 3 cm na lijevoj strani i u preredu. Ispod naslova treba napisati 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.

Literaturne 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.

Sinopsis (kratki prikaz), koji treba da sadrži najvažnije podatke i zaključke naučnoistraživačkog rada, dolazi odmah iza imena autora.

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, naravno, 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 otisci za korekturu i separati.

Rukopise treba slati na adresu redakcije Hemijski institut, Sarajevo, Vojvode Putnika, sa naznakom »za Glasnik hemičara i tehnologa«.

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

Redakcija završena 30. maja 1965.

Izdaje: Savez hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine. — Glavni i odgovorni urednik: prof. dr Mladen Deželić. — Štampa: NP »Glas« Banja Luka.

Za štampariju: Savka Basta.