

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

17

SARAJEVO 1969

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

17

SARAJEVO 1969

BULETIN OF THE CHEMISTS AND TECHNOLOGISTS
SOCIETY OF BOSNIA AND HERZEGOVINA

Sarajevo, Yugoslavia

Volume 17 (1969)

Izdaje Društvo hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine i
Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta
u Sarajevu

REDAKCIONI ODBOR — EDITORIAL BOARD

Glavni urednik — Editor

Tibor Škerlak

Pomoćni urednik — Assistant Editor

Krunoslava Dursun

Članovi odbora — Members of the Editorial Board

**Franjo Krleža, Milka Milenković, Vladimir Miličević, Zlata Pavlović,
Zdravko Pujić, Predrag Radovanović**

Adresa redakcije — Editorial Office

**REDAKCIJA GLASNIKA HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE**

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Sarajevo,
Vojvode Putnika 43

SADRŽAJ — CONTENTS

Strana

M. Savić i J. Savić: Certaines propriétés analytiques de l'indicateur bleu du nil — II. La détermination d'extraction-photométrique de quelques-uns des anions avec l'espèce bleue du bleu du nil (Neke analitičke osobine indikatora nilsko plavo — II. Ekstrakciono-spektrofotometrijsko određivanje nekih anjona s plavim oblikom nilskog plavog)	5
M. Savić: Complexes de l'indicateur bleu de bromothymol avec les cations inorganiques (Kompleksi indikatora brom-timol plavo sa neorganskim katjonima)	13
F. Krleža i V. Đurkin-Marković: Vladanje nekih metalnih indikatora u sistemu voda-glicerin (The Behaviour of Some Metal Ion Indicators in Water-Glycerine System)	23
B. Nikolin, A. Nikolin and N. Alić-Džemidžić: Determination of Nicotine in Tobacco and Tobacco Smoke by Infra-red Spectroscopy (Određivanje nikotina u duhanu i dimu infra-crvenom spektroskopijom)	31
M. Trkovnik, B. Bobarević i J. Fice: Derivati 4-hidroksikumarina II: Sinteza 4-hidroksi-6,8-dihlorkumarina i nekih njegovih derivata (Synthese von 4-Hydroxy-6,8-dichlor-cumarin, 3-Formyl-4-hydroxy-6,8-dichlor-cumarin und einige ihre Derivate)	35
K. Dursun, A. Nikolin i A. Hadžić: Azometini supstituisanih pirol-aldehida sa p-aminobenzojevom kiselinom i njenim esterima V. (Azomethine von substituierten Pyrrolaldehyden mit p-Aminobenzoessäure und p-Aminobenzoessäure-esters)	39
M. Milenković, V. Panić i E. Kučukalić: Uticaj ugljenohidratske komponente hrane na biosintezu i iskorištavanje tiamina — I. Proučavanje dinamike proteina i aminoazota u krvnoj plazmi, jetri i urinu odraslog pacova pri nedostatku tiamina (Influence du composé glucidique de la nourriture à la biosynthèse et l'utilisation du thiamine — I. Étude de la dynamique des protéines et de l'azote α -aminé dans le plasma sanguin, le foie et l'urine des rats adultes, carencés en thiamine)	43
Z. Pujić, B. Kamhi-Danon i J. Ignjatović: Utjecaj DMSO na aktivnost ureaze (Effects of DMSO to the Activity of Urease)	57
D. Murko, Z. Devetak i T. Pašić: Ispitivanje tanidnih komponenti u nekim mediteranskim biljkama (Untersuchung über Gerbstoffen in einige jugoslawischen Mediteranpflanzen)	61

CERTAINES PROPRIÉTÉS ANALYTIQUES DE L'INDICATEUR BLEU DU NIL

II. — LA DÉTERMINATION D'EXTRACTION-PHOTOMÉTRIQUE DE QUELQU'UNS DES ANIONS AVEC L'ESPÈCE BLEUE DU BLEU DU NIL

par
M. Savić et J. Savić

Laboratoire de chimie analytique, Institut de chimie,
Faculté des sciences, Sarajevo

On a étudiée la possibilité de la détermination de
quelqu'uns des anions en formes des paires d'ions avec le
cation bleu univalent du bleu du Nil (HBN^+), aux systèmes:
 $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ — 1,2-dichlorobenzène et $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ — chlo-
roforme. Comme les plus réagissants se sont démontrés les
anions: ClO_4^- , ReO_4^- , JO_4^- , BF_4^- , SCN^- , J^- et ClO_3^- . On
a donné les conditions de la détermination.

En étudiant le comportement acide-base du bleu du Nil (BN)
dans les solutions aqueuses, on a constaté que le bleu du Nil paraît
dans ces solutions en trois espèces cationiques (H_3BN^{3+} -rouge-
-brunâtre, H_2BN^{2+} -jaune et HBN^+ -bleue) et comme la molécule
neutre (BN-le précipité rouge-violet) (1).

Pour la formation des paires d'ions avec les anions, comme le
plus favorable s'est démontré le cation bleu HBN^+ (1).

Études de l'extraction de ces paires d'ions du milieu de l'acide
sulfurique (aux systèmes avec une quantité approximativement
équivalente du HBN^+ et du ion ClO_4^-), effectuées avec 14 divers
solvants organiques (AmOH , BuOH , méthyl-iso-butyl-cétone, n-pen-
tane, n-hexane, toluène, xylène, cyclohexanol, cyclohexanone, ben-
zène, 1,2-dichlorobenzène, CHCl_3 , CCl_4 et CS_2), ont démontrées qu'on
peut prendre 1,2-dichlorobenzène comme le plus favorable solvant,
et ensuite le chloroforme. 1,2-dichlorobenzène a l'avantage qu'il
extrait relativement peu du colorant pur (probablement en forme
de sulfate), en tant que l'extraction de la paire d'ions étudiée est
satisfaisante. La phase organique de 1,2-dichlorobenzène devient
trouble au bout d'un certain temps, et on la doit mêler avec un alcool
(par exemple avec le méthylalcool) pour l'éclairer. Au travail avec

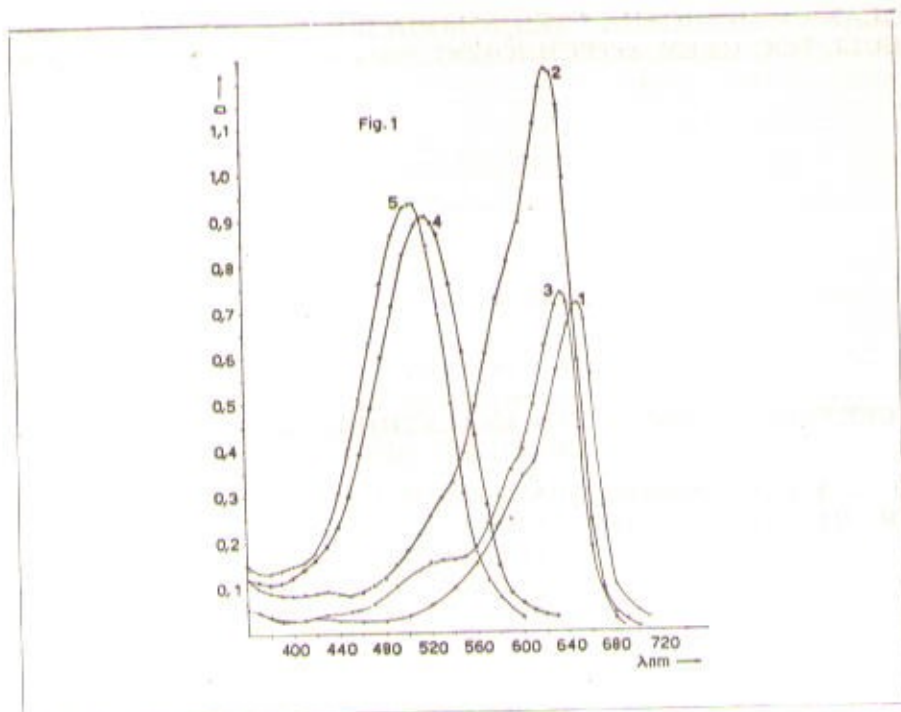


Fig. 1. — Les spectres d'absorption de la paire d'ions HBNC1O_4 et de l'espèce moléculaire neutre BN dans le 1,2-dichlorobenzène et dans le chloroforme. Courbe 1. — Le spectre d'absorption de HBNC1O_4 dans 1,2-dichlorobenzène. $\text{pH} = 1,38$. Courbe 2. — Le spectre d'absorption de HBNC1O_4 dans le chloroforme (l'extraction de $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$) $\text{pH} = 1,30$. Courbe 3. — Le spectre d'absorption de HBNC1O_4 dans le chloroforme (l'extraction de $0,1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$) $\text{pH} = 2,25$. Courbe 4. — Le spectre d'absorption de BN dans le 1,2-dichlorobenzène. $\text{pH} = 13,3$. Courbe 5. — Le spectre d'absorption de BN dans le chloroforme. $\text{pH} = 13,5$.

le chloroforme, la phase organique est claire, mais l'extraction du colorant pur est considérable (environ 4,5 fois plus forte qu'en 1,2-dichlorobenzène).

Ces essais ont démontrés, aussi, qu'aux milieux moins acides il y a encore l'extraction du bleu du Nil dans l'espèce moléculaire neutre. Cela fait la concurrence à l'extraction des paires d'ions et on doit travailler au milieu plus acide. Cependant, il ne faut se placer ni au milieu trop acide, puisque ceci entraîne le déplacement de l'équilibre $\text{H}_2\text{BN}^{2+} \rightleftharpoons \text{HBN}^+ + \text{H}^+$ vers la domination de l'espèce jaune (H_2BN^{2+}) — faiblement réagissante.

À l'égard du domaine de la stabilité du HBN^+ aux systèmes de l'eau-chloroforme, les mesures peuvent s'effectuer près du $\text{pH} = 1-3$ (1).

Comme l'extraction du colorant pur est un peu plus grande du milieu de $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, que du milieu de $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, toutes les investigations ont été effectuées de $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, près du

pH = 1,3—1,4. À une pareille conclusion arrivent, aussi, G. Pokorny et W. Likussar (2), pendant la détermination de NO_3^- avec l'espèce bleue du bleu du Nil.

Les spectres d'absorption de HBNCIO_4 et l'espèce moléculaire neutre BN, en 1,2-dichlorobenzène et en chloroforme sont donnés à la figure 1.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs. — Dans ce travail on a utilisé le bleu du Nil A (sulfate), produit de Fluka, avec un poids moléculaire de 415,47.

Tous les autres réactifs étaient de la pureté garantie (p. a.), sauf le 1,2-dichlorobenzène, purum, aussi un produit de Fluka.

La solution du bleu du Nil a été préparée par le pesage exact du réactif, et les solutions des anions par le pesage exact de leurs sels des métaux alcalins, séchés préalablement à la température donnée (3—7).

Appareils. — Les densités optiques sont mesurées avec le spectrophotomètre Unicam SP 500, et le pH des solutions avec le pH-mètre Radiometer M 22.

Mode du travail. — Pour la détermination des anions on a pris 5 ml de la solution aqueuse du bleu du Nil A $4,8 \cdot 10^{-4}$ M, 25 ml de H_2SO_4 0,2 N, la quantité donnée de l'anion et de l'eau à 50 ml.

L'extraction avec 1,2-dichlorobenzène a été faite quatre fois (environ une minute chaque fois) par portions de 5 ml du solvant et les extraits sont assemblés dans une fiole jaugée de 25 ml, à laquelle on a ajouté préalablement 5 ml de méthylalcool.

La densité optique de la phase organique était mesurée à la longueur d'onde de 650 nm. On a constaté que la densité optique est stable trois jours au moins.

L'extraction avec le chloroforme a été effectuée cinq fois par portions de 5 ml du solvant. Les densités optique mesurées sont stables douze heures au moins. Toutes ces opérations on a été conduites à la température ambiante (20—22°C).

RÉSULTATS

On a cités dans le tableau les résultats obtenus par l'extraction avec le 1,2-dichlorobenzène.

On a obtenu, aussi, les résultats analogues en travaillant avec le chloroforme, sauf que l'extraction des ions des halogénures, ainsi que de ClO_3^- , BrO_3^- et JO_3^- est plus forte qu'en 1,2-dichlorobenzène.

TABLEAU

Les résultats de la détermination de certains des anions avec le bleu du NH, dans les systèmes: 0,1 N H₂SO₄ — 1,2-dichlorobenzène
 $[\text{HBN}^+] = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ $\text{pH} = 1,3-1,4$ $\lambda = 650 \text{ nm}$
 $V_{\text{tot}} = 50,00 \text{ ml}; V_{\text{app}} = 25,00 \text{ ml}$ $t = 20-22^\circ\text{C};$ cuves de 1 cm

L'anion	Le domaine étudié de la validité de la loi de Beer ppm	ϵ	$D = 0,001$ ppm	L'écart moyen en % (D)
ClO ₄ ⁻	0,07 — 0,73	$8,1 \cdot 10^4$	0,001	± 0,56 (0,716)
ReO ₄ ⁻	0,19 — 1,88	$7,9 \cdot 10^4$	0,003	± 0,84 (0,713)
JO ₄ ⁻	0,14 — 1,44	$5,7 \cdot 10^4$	0,003	± 0,41 (0,492)
BF ₄ ⁻	0,13 — 0,78	$5,5 \cdot 10^4$	0,002	± 0,64 (0,929)
SCN ⁻	0,05 — 0,40	$7,0 \cdot 10^4$	0,001	± 0,50 (0,804)
J ⁻	0,10 — 0,99	$4,3 \cdot 10^4$	0,003	± 0,84 (0,475)
Br ⁻	2,4 — 24,0	$1,2 \cdot 10^3$	0,067	
Cl ⁻	14,2 — 85,3	68	0,523	
ClO ₃ ⁻	0,42 — 3,36	$8,0 \cdot 10^3$	0,010	± 0,59 (0,510)
BrO ₃ ⁻		< 300		
JO ₃ ⁻		< 100		

Comme on peut voir du tableau ci-dessus, avec le réactif appliqué plusieurs anions réagissent. C'est pourquoi, au travail avec le 1,2-dichlorobenzène on a étudiée, aussi, la possibilité de masquer certains entre eux. On a utilisé le procédé, déjà connu, de la formation des complexes peu dissociants des halogènes avec Hg²⁺ (8,2). On a constaté que la présence de Hg²⁺ 10⁻²M au système n'influence pas l'extractibilité de ClO₄⁻, ReO₄⁻, BF₄⁻ et ClO₃⁻, au domaine de leurs concentrations étudiées. Cependant, dans les mêmes conditions Cl⁻, Br⁻, J⁻, SCN⁻, BrO₃⁻, JO₃⁻ et JO₄⁻ sont plus ou moins masqués.

Ainsi aux systèmes avec ClO₄⁻ 2,94 · 10⁻⁶M, en présence de HgSO₄ 10⁻²M, les anions cités ci-dessus n'interferrent pas dans les concentrations suivantes: Cl⁻ à 3 · 10⁻³M, SCN⁻ à 2 · 10⁻³M, Br⁻ et J⁻ à 1 · 10⁻³M, JO₃⁻ à 2 · 10⁻⁴M, BrO₃⁻ à 1 · 10⁻⁴M et JO₄⁻ à 2 · 10⁻⁵M.

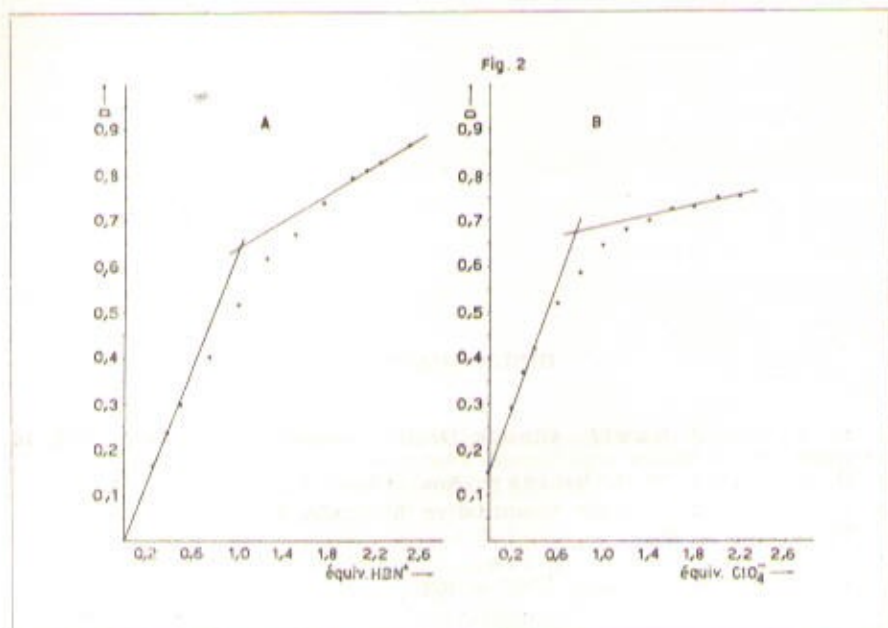


Fig. 2. — La détermination de la composition de la paire d'ions de HBNC1O_4 , d'après la méthode des rapports molaires.

2A. — $[\text{ClO}_4^-] = 5,97 \cdot 10^{-6} \text{M}$. pH = 1,3–1,4. Cuves de 1 cm.

2B. — $[\text{HBN}^+] = 7,35 \cdot 10^{-6} \text{M}$. pH = 1,3–1,4. Cuves de 1 cm.

On a effectuée, aussi, l'investigation de la composition des paires d'ions, sur l'exemple de HBNC1O_4 , d'après la méthode des rapports molaires. On a fait deux variantes — une avec une concentration constante de ClO_4^- , et l'autre avec une concentration constante de HBN^+ . Des résultats obtenus (Fig. 2AB) provient que HBN^+ et ClO_4^- réagissent en rapport 1 : 1. Une certaine déviation, exprimée surtout chez la variante seconde (Fig. 2B), provient, à notre opinion, du fait qu'une partie de HBN^+ réagit avec les anions de l'acide sulfurique. C'est pourquoi le point équivalent avec ClO_4^- est atteint avant que si cette réaction secondaire n'ait pas existée.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Le bleu du Nil s'est démontré dans ces études comme le réactif analytique important.

Le seul réactif se distingue par une couleur intensive, avec un coefficient élevé d'extinction molaire, ce qui rend possible les mesures très sensibles.

Le travail dans le milieu acide et en présence de HgSO_4 , augmente la sélectivité des déterminations des anions.

Le procédé donné se distingue par une grande sensibilité et une bonne reproductibilité, surtout au travail avec le 1,2-dichlorobenzène. Ainsi, la sensibilité et la reproductibilité obtenues dans ces déterminations de ClO_4^- , ReO_4^- , JO_4^- , BF_4^- , SCN^- et J^- sont égales ou plus grandes que dans les procédés d'extraction-photométriques existants pour ces anions (9–24).

Ce travail a pu être réalisé grâce à un contrat passé avec Fond za naučni rad SRBIH, que nous remercions ici pour son soutien financier.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Savić, J. Savić: Glasnik Društva hemičara i tehnologa BiH, **16** (1968) 55.
2. G. Pokorny, W. Likussar: Anal. Chim. Acta **42** (1968) 253.
3. G. Charlot: Analyse Quantitative Minérale, IV éd., Masson et Cie, Paris, 1961, p. 492.
4. C. L. Wilson, D. W. Wilson: Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. IC, Elsevier, London, 1962, p. 627.
5. C. Duval: Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1963, p. 197.
6. L. Meites: Handbook of Analytical Chemistry, McGraw Hill, New York, 1963, p. 3—21, tableau 3—5.
7. P. P. Korostelev: Prigotovlenye rastvorov dlya khimiko-analiticheskykh rabot, II éd., »Nauka«, Moskva, 1964, p. 170, 201, et 266.
8. I. Iwasaki, S. Utsumi, Ch. Kang: Bull. Chem. Soc. Japan **36** (1963) 325, réf. dans CA **58** (1963) 13109.
9. D. F. Boltz: Klorimetricheskiye metody opredeleniya nemetalov, II, Moskva, 1963, p. 189.
10. V. A. Golosnickaya, V. I. Petrashen: Tr. Novochenk. Politekh. in-ta, **141** (1964) 73, réf. dans Ref. Zh. Khim. (1965) Abstr. n° 20 G 108.
11. C. E. Hedrick, A. B. Berger: Anal. Chem. **38** (1966) 791.
12. S. Paschoal: Anal. Chim. Acta **34** (1966) 53.
13. A. T. Pilipenko, V. A. Obolonchik: Ukr. Khim. Zh. **24** (1958) 506; **25** (1959) 359; Dokl. AN USSR **6** (1958) 648.
14. K. Beyermann: Z. anal. Chem. **183** (1961) 91.
15. I. A. Blyum, T. K. Dushina: Zavod. Lab. **28** (1962) 903.
16. R. Bock, J. Jainz: Z. Anal. Chem. **198** (1963) 315.
17. J. M. Korenman, F. R. Sheyanova, L. N. Karyakin: Tr. Khim., Khim. Tehnol. (1967) 109, réf. dans CA **69** (1968) 15880.
18. G. Winkhaus, H. Uhrig: Z. anal. Chem. **200** (1964) 14.
19. T. Koh, I. Iwasaki: Bull. Chem. Soc. Japan, **40** (1967) 569, réf. dans CA **67** (1967) 39910.
20. Y. Yuroku, K. Seichiro: Bull. Chem. Soc. Japan, **37** (1964) 434, réf. dans Ref. Zh. Khim. (1965) Abstr. n° 1 G 107.
21. S. Komatsu, T. Nomura, Y. Usui: Nippon Kagaku Zasshi **88** (1967) 1164, réf. dans CA **68** (1968) 26612.
22. L. Ducret: Anal. Chim. Acta **17** (1957) 213.
23. Z. K. Karanova, A. A. Nemodruk: Zhur. Anal. Khim. **17** (1962) 985.
24. I. M. Korenman, L. V. Sidorenko: réf. dans Ref. Zh. Khim. (1966) Abstr. n° 14 G 87.

IZVOD

Neke analitičke osobine indikatora nilsko plavo II. — Ekstrakciono-spektrofotometrijsko određivanje nekih anjona s plavim oblikom nilskog plavog

M. Savić i J. Savić

Ispitana je mogućnost određivanja nekih anjona u obliku jonskih parova s plavim jednovalentnim katjonom nilskog plavog HBN⁺, u sistemima: 0,1 N H₂SO₄ -1,2-dihlor-benzen, odnosno hloroform.

Među 14 raznih organskih rastvarača, kao najpovoljniji za ove ekstrakcije pokazao se 1,2-dihlor-benzen (zbog relativno male ekstrakcije same boje), a zatim hloroform. Najpovoljnija oblast aciditeta za ekstrakciju ovih jonskih parova je pH 1-3.

Ekstrakcija iz 0,1 N H₂SO₄ sa 1,2-dihlor-benzenom vršena je 4 puta sa po 5 ml rastvarača, a ekstraktu je dodavano 5 ml MeOH radi izbistravanja. Ekstrakcija sa hloroformom vršena je 5 puta sa po 5 ml rastvarača.

Na primeru HBNCIO₄ ispitano je sastav jonskih parova i nađeno da odgovara odnosu 1:1.

Rezultati dobijeni pri ekstrakciji sa 1,2-dihlor-benzenom iz 0,1 N H₂SO₄ (pH = 1,3-1,4), prikazani su u tabeli. Analogni rezultati iz 0,1 N H₂SO₄ postignuti su i pri ekstrakciji sa hloroformom. Razlika je u znatnoj ekstrakciji same boje i nešto većoj ekstrakciji jonskih parova halogenida, kao i ClO₃⁻, BrO₃⁻ i JO₃⁻.

Radi povećanja selektivnosti određivanja, kod ekstrakcije iz 0,1 N H₂SO₄ sa 1,2-dihlor-benzenom, vršeno je maskiranje nekih anjona sa Hg²⁺-jonom. Nađeno je da u sistemu sa 10⁻²M HgSO₄, Hg²⁺-jon ne utiče na ekstraktivnost ClO₄⁻, ReO₄⁻, BF₄⁻, i ClO₃⁻, dok se Cl⁻, Br⁻, J⁻, SCN⁻, JO₃⁻ i BrO₃⁻ i JO₄⁻ maskiraju u većoj ili manjoj mjeri.

Primljeno 16. septembra 1970.

LABORATORIJA ZA ANALITICKU
HEMLJU, HEMIJSKI INSTITUT PMF,
SARAJEVO

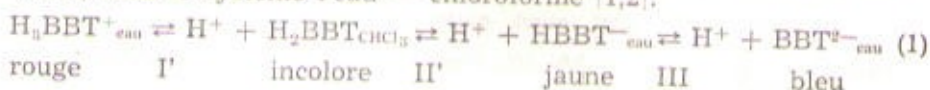
COMPLEXES DE L'INDICATEUR BLEU DE BROMOTHYMOLE AVEC LES CATIONS INORGANQUES

par
M. Savić

Laboratoire de chimie analytique, Institut de chimie de la Faculté des
Sciences, Sarajevo

A partir d'une solution aqueuse de l'anion HBBT^- , coloré en jaune, de l'indicateur bleu de bromothymol (BBT), on peut extraire dans le chloroforme soit la forme moléculaire incolore H_2BBT , soit le composé $\text{M}(\text{HBBT})_n$, également coloré en jaune, en présence d'un cation inorganique M^{n+} ($n = 1$ ou 2). On a déterminée les constantes des équilibres d'extraction de la forme moléculaire H_2BBT du bleu de bromothymol et des complexes du HBBT^- avec dix-sept cations métalliques, aux systèmes l'eau-chloroforme.

L'indicateur bleu de bromothymol est soumis aux équilibres suivants, dans le système l'eau — chloroforme [1,2]:



L'équilibre I' s'impose aux milieux fortement acides ($> 12 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), et l'équilibre II' dans les milieux peu acides.

Aux milieux peu acides l'anion HBBT^- donne les complexes — paires d'ions, colorés en jaune, stable dans le chloroforme, avec plusieurs des cations organique [1,3], et, aussi, avec la majorité des cations métalliques mono- et deuxvalents, tant qu'il ne réagit pas avec les cations tri- et tétravalents.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs. — On a appliqué les réactifs de la pureté garantie (p.a.). Le bleu de bromothymol était un produit de MERCK. Tous les cations inorganiques étaient appliqués sous les formes des sels des acides forts.

Les concentrations des alcalins et de l'ammonium sont déterminées par les échangeurs des ions et avec les titrations pH-métriques.

Les concentrations des solutions des sels de Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Pb et Zn sont déterminées par les titrations complexométriques [4], et ceux de Cu, Ag, Ni et Co par électrogravimétrie [5]. La concentration de la solution de Be est déterminée par gravimétrie [6].

La solution aqueuse du bleu de bromothymol est préparée par le pesage exact de l'indicateur.

Appareils. — Les densités optiques sont mesurées par le spectrophotomètre UNICAM SP 500 et le pH par le pH-mètre Radiometer M 22. L'agitation des solutions pour l'extraction est effectuée par l'agitateur horizontal Labor.

Mode opératoire. — L'étude du comportement du bleu de bromothymol est faite par la méthode habituelle [7].

L'investigation des équilibres d'extraction des complexes $M(HBBT)_n$ est faite de sorte que 10,00 ml de la solution aqueuse du cation métallique est agitée, au cours de 40 minutes, dans les flacons de polyéthylène, avec le volume égal de la solution chloroformique incolore de H_2BBT $2 \cdot 10^{-4} M$. Les densités optiques de toutes les deux couches sont mesurées dans les cuves de silice.

La solution chloroformique incolore de H_2BBT est préparée par le rinçage de la couche organique avec la solution de H_2SO_4 1 M. La concentration de H_2BBT dans la solution chloroformique est vérifiée par sa réextraction dans l'eau en forme du BBT^{2-} et par la mesure de la densité optique de cet ion.

Les concentrations d'équilibre du $HBBT^-$ et du BBT^{2-} dans l'eau après l'extraction sont déterminées par spectrophotométrie (sur 435 et 620 nm), avec

$$\begin{aligned} \text{l'utilisation des coefficients d'extinction molaires: } \epsilon_{HBBT^-}^{435} &= 1,86 \cdot 10^4; \\ \epsilon_{HBBT^-}^{620} &= 0; \quad \epsilon_{BBT^{2-}}^{620} = 4,20 \cdot 10^4 \text{ et } \epsilon_{BBT^{2-}}^{435} = 5,06 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

La concentration du complexe formé dans la couche chloroformique est déterminée suivant la densité optique de cette couche après l'extraction, mesurée sur 420 nm. À savoir, l'étude des spectres d'absorption des solutions chloroformiques des complexes $M(HBBT)_n$ a démontrée que tous ces complexes ont les spectres semblables, avec la même $\lambda_{max} = 420$ nm. On a démontré, aussi, que les coefficients d'extinction molaires pour tous 1:1 complexes sont pratiquement identiques et égaux à: $\epsilon_{M(HBBT)}^{420} = 1,82 \cdot 10^4$, pour tous 1:2 complexes, sont, aussi, mutuellement identiques et pratiquement égaux à: $\epsilon_{M(HBBT)_2}^{420} = 3,64 \cdot 10^4$, c'est à dire, deux fois plus grands que les coefficients d'extinction des complexes 1:1.

L'ion métallique M^{n+} est introduit au système en concentration (C_M) laquelle a satisfait la condition de la force ionique constante $I = 0,4$. Seulement, au cas du complexe de Ag^+ , à cause de la réactivité élevée de Ag^+ , on a travaillé avec une concentration de $[Ag^+] = 2,50 \cdot 10^{-2}$ g-ion/l, et la différence jusqu'à $I = 0,4$ est compensée par l'addition de KNO_3 . La constante d'équilibre pour $AgHBBT$ a été calculée à l'aide de la constante pour $KHBBT$, déterminée préalablement.

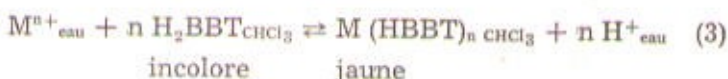
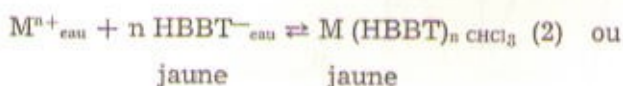
La concentration d'équilibre du cation métallique $[M^{n+}]$ a été déterminée comme la différence:

$$[M^{n+}] = C_M - [M(HBBT)_n]_{conc}$$

Tous les essais sont effectués à la température ambiante (environ 20°C).

RÉSULTATS

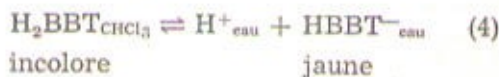
On peut présenter la formation des complexes $M(HBBT)_n$ par les réactions suivantes:



puisqu'on peut atteindre une solution chloroformique du complexe $M(HBBT)_n$ à partir de la solution aqueuse du HBBT^{-} , avec l'extraction par le chloroforme, ou bien à partir de la solution incolore de H_2BBT dans le chloroforme.

Eu égard aux réactions (2) et (3) et aux équilibres acide-base II' et III (de l'équation (1)), il est évident que pour l'estimation du domaine d'acidité pour l'étude de l'extraction des complexes $M(HBBT)_n$, il était nécessaire de bien connaître l'équilibre II' (l'équilibre III et a été déjà connu [8]).

1. L'équilibre II'



À l'étude de cet équilibre par la méthode logarithmique [9], survient la difficulté que pour la préparation des solutions neutres et faiblement alcalines, on doit introduire des cations autres que H^{+} , qui, eux-mêmes, peuvent donner les complexes extractibles avec HBBT^{-} . Là, où cela a été inévitable, on a appliqué les tampons avec Na^{+} -comme le cation, en les introduisant dans la concentration petite ($\leq 10^{-3}\text{M}$). La petite concentration de Na^{+} et l'extractibilité faible de son complexe avec HBBT^{-} , ont fait que l'influence de cette réaction auxiliaire sera négligeable.

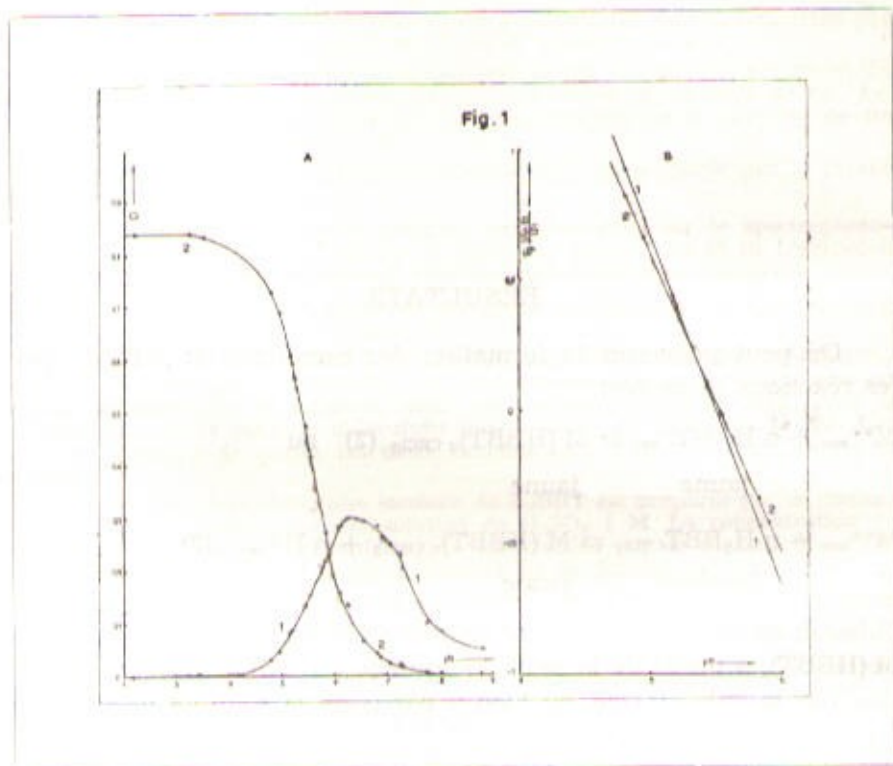


Figure 1. — L'équilibre II': $H_2BBT_{CHCl_3} \rightleftharpoons HBBT^-_{eau} + H^+_{eau}$. $[BBT] = 2 \cdot 10^{-4} M$. Cuve de 1 cm. Spectrophotomètre UNICAM SP 500.

1A. — Les courbes $D = f(pH)$. Courbe 1: la couche aqueuse. $\lambda = 435$ nm. Courbe 2: la réextraction de la couche chloroformique. $\lambda = 620$ nm.

1B. — Les courbes $\log [H_n A] / [A] = f(pH)$. Courbe 1: la couche aqueuse, $\lambda = 435$ nm; courbe 2: la réextraction de la couche chloroformique, $\lambda = 620$ nm.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure 1. La calcul

de la constante de l'équilibre d'extraction:
$$K'_2 = \frac{[HBBT^-]_{eau} \cdot [H^+]_{eau}}{[H_2BBT]_{CHCl_3}}$$

par la méthode logarithmique, donne: $pK'_2 = 5,53 \pm 0,08$, sous $I = 0,001$.

2. La détermination de la composition des complexes M (HBBT)_n

La vérification de la composition des complexes a été effectuée sur les complexes du Na^+ , Cs^+ et Ba^{2+} , en appliquant la méthode de Job [10] et la méthode des rapports molaires [11], respectivement. Les résultats sont présentés à la figure 2. De ces résultats, il est

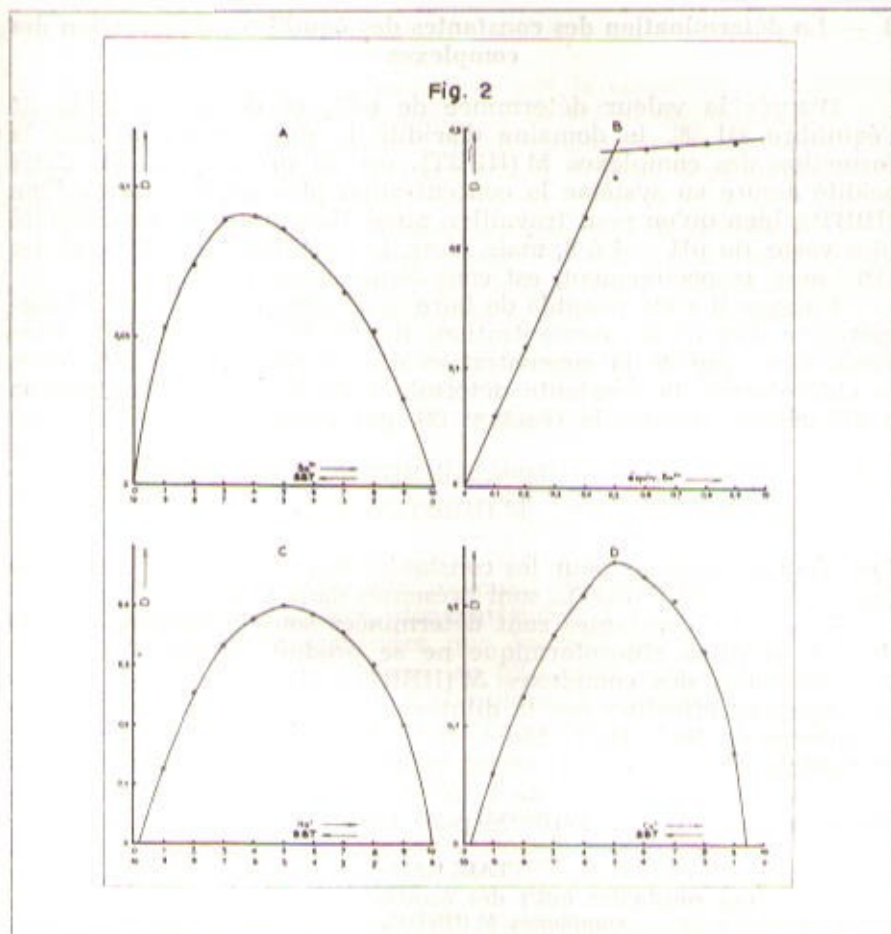


Figure 2. — La détermination de la composition des complexes $M(HBBT)_x$. Spectrophotomètre UNICAM SP 500. $\lambda = 420$ nm.

1A. — La détermination de la composition du complexe de Ba^{2+} avec $HBBT^-$ par la méthode de Job.

$pH = 5,00 \pm 0,20$. $[Ba^{2+}] + [BBT] = 2 \cdot 10^{-4} M$. Cuve de 1 cm.

1B. — La détermination de la composition du complexe de Ba^{2+} avec $HBBT^-$ par la méthode des rapports molaires.

$pH = 5,60 \pm 0,10$. $[BBT] = 8 \cdot 10^{-4} M$. Cuve de 1 mm.

1C. — La détermination de la composition du complexe de Na^+ avec $HBBT^-$ par la méthode de Job.

$pH = 4,87 \pm 0,22$. $[Na^+] + [BBT] = 10^{-2} M$. Cuve de 1 cm.

1D. — La détermination de la composition du complexe de Cs^+ avec $HBBT^-$ par la méthode de Job.

$pH = 4,98 \pm 0,12$. $[Cs^+] + [BBT] = 2 \cdot 10^{-4} M$. Cuve de 1 cm.

évident que les cations monovalents forment les complexes de la composition $MHBBT$, et les cations deuxvalents donnent les complexes de la composition $M(HBBT)_2$.

3. — La détermination des constantes des équilibres d'extraction des complexes

D'après la valeur déterminée de pK'_2 et de la constante de l'équilibre III [8], le domaine d'acidité le plus favorable pour la formation des complexes $M(HBBT)_n$ est du $pH = 5,5$ à $7,1$. Cette acidité assure au système la concentration plus importante de l'ion $HBBT^-$, bien qu'on peut travailler, aussi, dans un domaine d'acidité plus vaste, du $pH = 4$ à 8 , mais, alors, la concurrence des H^+ , et des OH^- -ions, respectivement, est considérablement plus forte.

Puisque il a été possible de faire la détermination spectrophotométrique directe des concentrations du $HBBT^-$ et du BBT^{2-} dans l'eau, ainsi que de la concentration du complexe $M(HBBT)_n$ dans le chloroforme, la constante déterminée de l'équilibre d'extraction a été définie, d'après la réaction (2), par l'expression:

$$K'_{M(HBBT)_n} = \frac{|M^{n+}|_{eau} \cdot |HBBT^-|_n^{\text{eau}}}{|M(HBBT)_n|_{CHCl_3}}$$

Les résultats obtenus pour les constantes des équilibres d'extraction des complexes $M(HBBT)_n$, sont présentés dans le tableau.

Toutes les constantes sont déterminées sous la supposition que dans la solution chloroformique ne se produit aucune association des molécules des complexes $M(HBBT)_n$. C'est à dire, les essais quantitatifs effectués par la dilution des solutions concentrées des complexes de Na^+ , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} au chloroforme, ont démontrés que la loi de Beer est valable dans le domaine des concentrations des complexes de $1 \cdot 10^{-6}$ à $2 \cdot 10^{-4}M$ pour les 1 : 1 complexes, et de $1 \cdot 10^{-6}$ à $1 \cdot 10^{-4}M$ pour les 1 : 2 complexes.

TABLEAU
Les constantes (pK') des équilibres d'extraction des complexes $M(HBBT)_n$; $I = 0,4$

Complexe	pH	$pK'_{M(HBBT)_n}$
LHBBT	$5,84 \pm 0,78$	$-0,28 \pm 0,06$
NaHBBT	$6,98 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,03$
KHBBT	$7,25 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,05$
NH_4HBBT	$6,48 \pm 0,09$	$0,39 \pm 0,06$
RbHBBT	$4,53 \pm 0,24$	$0,40 \pm 0,11$
CsHBBT	$4,35 \pm 0,13$	$0,56 \pm 0,04$
$Mg(HBBT)_2$	$5,84 \pm 0,24$	$4,57 \pm 0,08$
$Ca(HBBT)_2$	$5,10 \pm 0,05$	$5,01 \pm 0,03$
$Sr(HBBT)_2$	$5,89 \pm 0,21$	$5,56 \pm 0,04$
$Ba(HBBT)_2$	$5,88 \pm 0,30$	$5,90 \pm 0,09$
AgHBBT	$6,39 \pm 0,05$	$2,38 \pm 0,01$
$Cu(HBBT)_2$	$4,80 \pm 0,05$	$5,39 \pm 0,04$
$Zn(HBBT)_2$	$5,23 \pm 0,18$	$4,82 \pm 0,03$
$Cd(HBBT)_2$	$5,16 \pm 0,05$	$5,08 \pm 0,03$
$Mn(HBBT)_2$	$5,21 \pm 0,05$	$5,26 \pm 0,02$
$Ni(HBBT)_2$	$5,95 \pm 0,10$	$4,96 \pm 0,03$
$Co(HBBT)_2$	$5,95 \pm 0,13$	$5,04 \pm 0,01$
$Pb(HBBT)_2$	$5,58 \pm 0,17$	$6,79 \pm 0,02$

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Dans le tableau nous n'avons pas cité la valeur de la constante pour le complexe de Be^{2+} ($\text{Be}(\text{HBBT})_2$). La valeur obtenue ($\text{pK}' = 6,5$ chez $\text{pH} = 5,3$) s'est démontrée, cependant, comme trop élevée par rapport aux pK' des complexes des autres métaux, ainsi qu'elle n'est pas pu être acceptée.

Il est difficile de dire de quoi il s'agit ici. L'hydrolyse de Be^{2+} est, certainement, un des facteurs, mais un essai de la correction en prenant l'hydrolyse de Be^{2+} en considération [12], donne pour $\text{pK}'_{\text{Be}(\text{HBBT})_2}$ une valeur encore plus grande.

Puisque dans tous les équilibres étudiés il s'agit des complexes des cations divers inorganiques avec le même ligand, lequel a une molécule grande et ramifiée, les résultats obtenus peuvent servir pour certaines comparaisons.

Ainsi, il est très probablement que la solubilité des complexes étudiées dans le chloroforme est conditionnée principalement par la composante de ligand [13], d'où proviendrait que cette solubilité est approximativement égale pour tous 1:1 complexes, et qu'elle est pour 1:2 complexes considérablement plus grande de la solubilité des 1:1 complexes. Il faut, donc attendre que les $\text{pK}'/2$ des 1:2 complexes seront plus grandes que les pK' des 1:1 complexes. De même, les différences dans les pK' entre des 1:1 complexes mutuellement, et entre les 1:2 complexes mutuellement, devraient provenir principalement de la différence dans les stabilités des complexes, eu égard à la différence dans les natures des ions centraux des complexes.

Dans notre tableau on voit que les $\text{pK}'/2$ pour les 1:2 complexes sont réellement plus grands que pK' des 1:1 complexes, sauf au cas de pK' pour le complexe de Mg^{2+} en rapport de pK' pour le complexe de Ag^+ .

Quant à la dépendence des pK' des complexes de la nature d'ion central, certaines comparaisons peuvent s'effectuer pour les complexes des alcalins et pour ces des alcalino-terreux, pour lesquels nous avons ici un nombre suffisant des constantes des complexes.

Sous la supposition que dans cette dépendence il s'agit d'une influence complexe des plusieurs facteurs (la structure et les dimensions des ions, la force du champ électrique des ions, la force de l'hydratation des ions, etc.), comme une mesure collective de tous ces facteurs on peut prendre le nombre ordinal de l'élément du cation dans le système périodique des éléments. Ainsi, la figure 3 indique que la fonction: $\text{pK}'_{\text{M}(\text{HBBT})_2} = f(\log N)$, donne une dépendence pratiquement linéaire des $\text{pK}'_{\text{M}(\text{HBBT})_2}$ des logarithmes des nombres ordinaux (N) non seulement pour les complexes des alcalins, mais, aussi, pour les complexes des alcalino-terreux. Par une extrapolation graphique on peut de ces courbes obtenir une estimation pour les $\text{pK}'_{\text{M}(\text{HBBT})_2}$ des mêmes complexes de Fr^+ ($\text{pK}' \sim 0,7$), de Be^{2+} ($\text{pK}' \sim 3,6$) et de Ra^{2+} ($\text{pK}' \sim 6,3$).

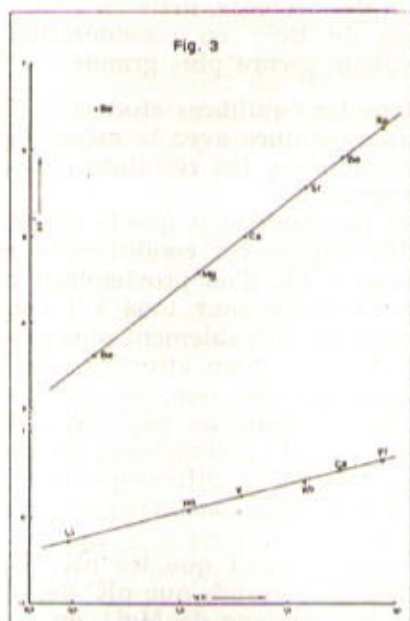


Figure 3. — Les régularités dans la répartition des pK' des équilibres d'extraction des complexes des alcalins et des alcalino-terreux avec HBBT^- . Le rapport entre les pK' et les logarithmes des nombres ordinaux des alcalins et des alcalino-terreux ($\log N$).

Comme il s'agit ici de l'équilibre d'extraction avec le chloroforme comme le solvant, il est logique de supposer que la force de l'hydratation des cations métalliques peut avoir une influence fondamentale sur la grandeur et sur la répartition des valeurs des pK' dans une groupe périodique des éléments. La comparaison des pK' avec les chaleurs de l'hydratation des cations, tirées de [14], parle en faveur de cette supposition.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Savić: Bull. Soc. Chim. Fr. (1960) 1098.
2. M. Savić: Glasnik Druš. hem. i tehn. BiH, 12 (1963) 67.
3. M. Savić: Glasnik Druš. hem. i tehn. BiH, 12 (1963) 59.
4. G. Schwarzenbach: Die komplexometrische Titration, III Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, 1957.
5. A. Vogel: A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis, Longman's Green, London, 1955, p. 518—525.
6. V. Čupr: Z. anal. Chem. 76 (1929) 173.
7. M. Savić: Glasnik Druš. hem. i tehn. BiH, 9 (1960) 55.
8. I. M. Kolthoff: J. Phys. Chem. 34 (1930) 1466.
9. L. Flexser, L. Hammett, A. Dingwall: J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 2106.
10. P. Job: Ann. de Chimie 9 (1928) 113.
11. J. H. Yoe, A. L. Jones: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16 (1944) 117.
12. K. B. Yatsimirskii, V. P. Vasil'ev: Konstanty nestoikosti kompleksnykh soedinenii, Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1959, p. 94—95.
13. Ullman's: Encyklopädie der technischen Chemie, III éd. Urban und Schwarzenberg, München, 1960. Bd. 12, p. 1—7.
14. B. E. Conway: Electro-chemical Data, Elsevier, Amsterdam, 1952, p. 132.

IZVOD

Kompleksi indikatora brom-timol-plavo sa neorganskim katjonima

M. Savić

Žuti jednovalentni anjon (HBBT⁻) indikatora brom-timol-plavo (BBT) gradi sa većinom jedno- i dvovalentnih katjona metala (Mⁿ⁺) ekstraktivne žute komplekse (M(HBBT)_n), stabilne u hloroformu. Do hloroformnog rastvora ovih kompleksa može se doći polazeći bilo od vodenog rastvora HBBT⁻, uz ekstrakciju M(HBBT)_n sa hloroformom, bilo od bezbojnog hloroformnog rastvora neutralnog molekulskog oblika indikatora (H₂BBT). Ispitana je ekstrakcija H₂BBT u slabo-kiseloj sredini u sistemima voda-hloroform, i određena konstanta ekstrakcione ravnoteže (pK'₂).

Ispitane su, takođe, ekstrakcione ravnoteže u sistemima voda — hloroform, za sedamnaest kompleksa metalnih katjona sa HBBT⁻. Određen je sastav kompleksa i konstante ekstrakcionih ravnoteža (pK'_{M(HBBT)_n}).

Za grupe alkalnih i zemno-alkalnih metala konstatovano je da postoji linearan odnos između pK'_{M(HBBT)_n} i logaritma rednog broja (log N) elementa u prirodnom sistemu elemenata.

Primljeno 16. septembra 1970.
LABORATORIJA ZA ANALITIČKU
HEMIJU, HEMIJSKI INSTITUT PMF,
SARAJEVO

VLADANJE NEKIH METALNIH INDIKATORA U SISTEMU VODA-GLICEROL

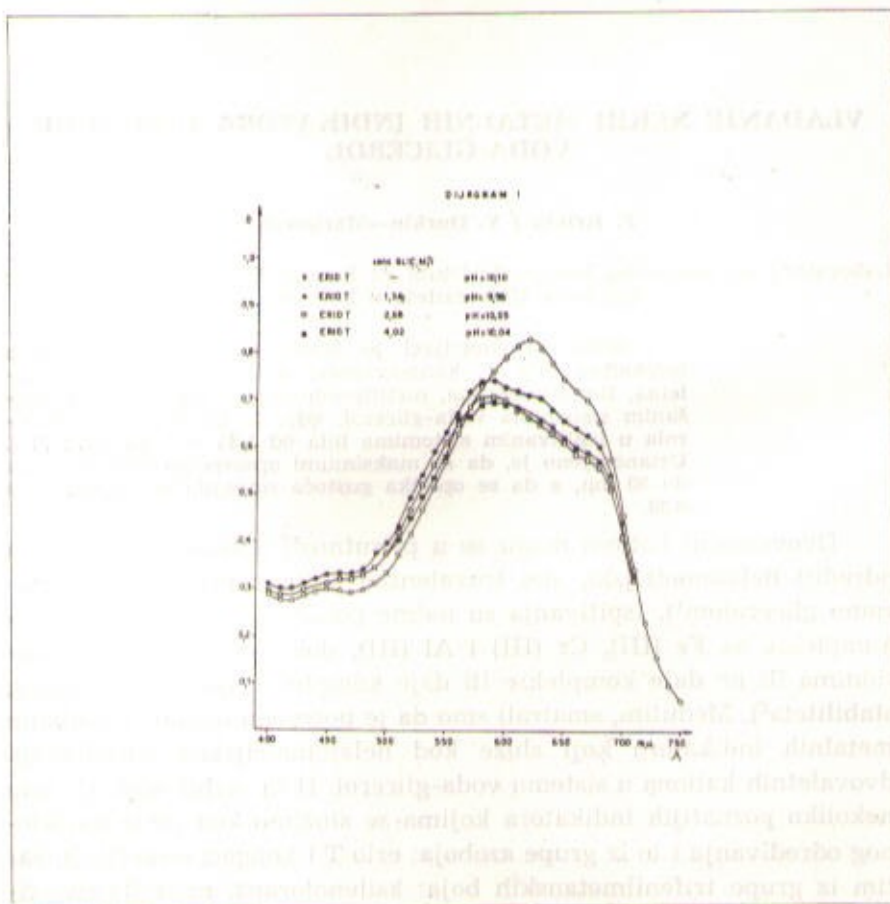
F. Križić i V. Đurkin—Marković

Laboratorij za analitičku kemiju Instituta za kemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu

Spektrofotometrijski je ispitivano vladanje metalnih indikatora erio T, kongocrvenog, ksilenoloranža, metalftaleina, timolftaleksona, metiltimolplavog i mureksida u mješanim sistemima voda-glicerol, gdje je koncentracija glicerola u ispitivanim sistemima bila od 1,34 M/l do 10,72 M/l. Ustanovljeno je, da se maksimumi apsorpcije pomiču svega do 30 m μ , a da se optička gustoća smanjila maksimalno za 0,30.

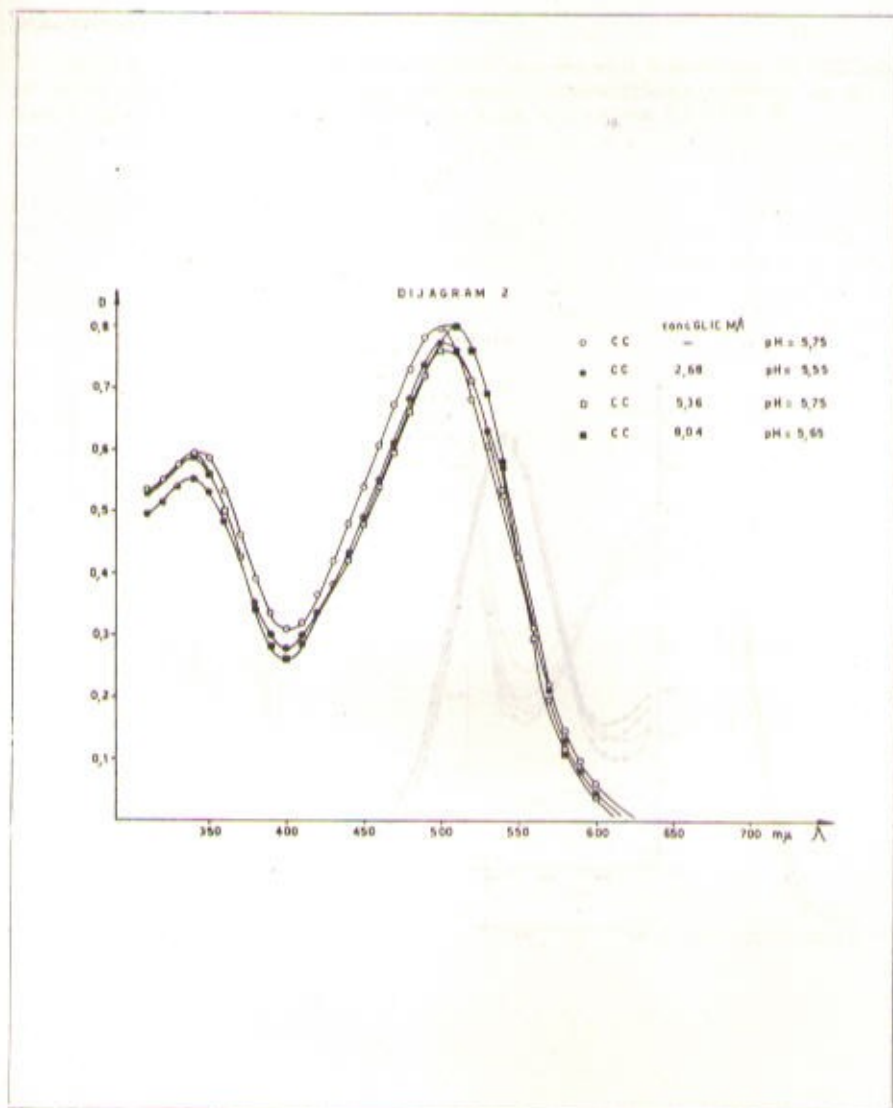
Divalentni kationi mogu se u prisutnosti trovalentnih kationa odrediti helatometrijski, ako trovalentne katione prethodno maskiramo glicerolom¹). Ispitivanja su naime pokazala, da glicerol stvara komplekse sa Fe (III), Cr (III) i Al (III), dok sa divalentnim kationima ili ne daje komplekse ili daje komplekse izvanredno malog stabilneta²). Međutim, smatrali smo da je potrebno ispitati i vladanje metalnih indikatora koji služe kod helatometrijskog određivanja divalentnih kationa u sistemu voda-glicerol. U tu svrhu odabrali smo nekoliko poznatijih indikatora kojima se služimo kod prije navedenog određivanja i to iz grupe azo boja: erio T i kongocrveno (C C), zatim iz grupe trifenilmetanskih boja: ksilenoloranž, metalftalein, timolftaleksone i metiltimolplavo te konačno mureksid, amonijevu sol purpurne kiseline. Spektrofotometrijski pratili smo promjene boje, koje nastaju u sistemima, koji sadržavaju, pored određenog indikatora i odgovarajućeg pufera, još i glicerol kao varijabilnu komponentu.

Spektrofotometrijska mjerenja vršena su u vidljivom dijelu spektra na spektrofotometru UNICAM SP 500 sa staklenom kivetom od 1 cm. Sistemi za snimanje spektra pripremani su tako, da je odpi-petirana određena količina otopine indikatora (1 do 3 ml) u odmjernu tikvicu od 50 odnosno 100 ml, zatim je prikladnim puferom podešena pH-vrijednost na onu kod koje se vrši helatometrijsko određivanje dvovalentnog kationa, pa je tikvica dopunjena redestilatnom do marke. Spektar svakog indikatora snimljen je uz redestilatnu kao slijepu probu. Iza toga, pripremljeni su sistemi, koji uz istu koncentraciju i određenu pH-vrijednost sadržavaju i glicerol u koncentraciji od 1,34 do 5,36 odnosno 2,68 do 10,72 M-1. Rezultati mjerenja vide se iz dijagrama 1 do 7.



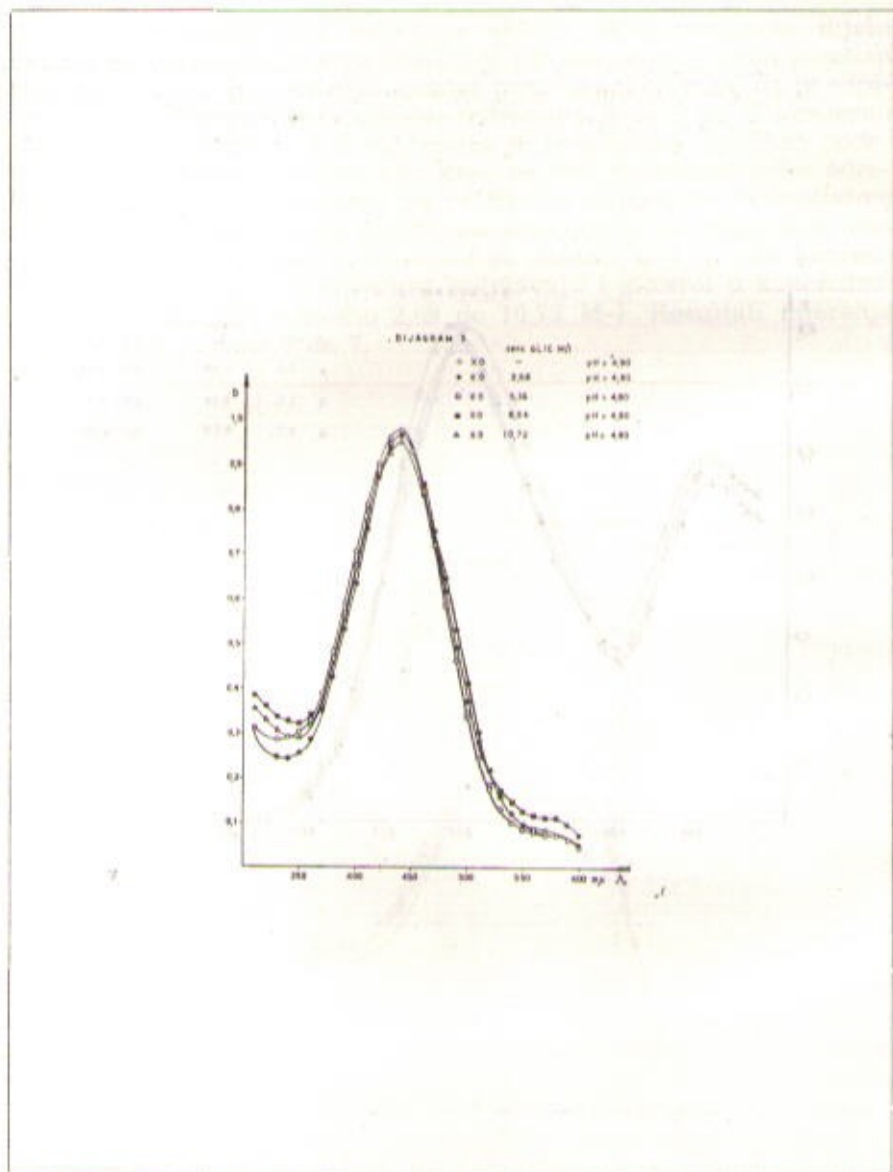
Dijagram 1

Na dijagramu je spektar indikatora Erio T čija je koncentracija $4,3 \cdot 10^{-5}$ M, a pH-vrijednost sistema 10. Apsorpcijski maksimum nalazi se na 620 m μ . Dodatkom glicerola maksimum se pomakao u lijevo na 590 m μ , dok se optička gustoća povećanjem glicerola smanjila.



Dijagram 2

Kongoerveno (C C) je indikator za helatometrijsko određivanje žive. Njegova vodena otopina obojena je crvenonarančasto, dok sa živom stvara kompleks intenzivno modre boje. Spektar kongoervenog kod pH-vrijednosti 5,5 ima dva apsorpcijska maksimuma na 340 m μ i 500 m μ . Utjecajem glicerola položaj drugog maksimuma ne mijenja se sve dok je koncentracija glicerola u sistemu ispod 8,04 M u odnosu na 10⁻⁵ M otopinu indikatora. Iznad ove koncentracije glicerola maksimum se pomiče 12 m μ u desno uz neznatno povećanje optičke gustoće.

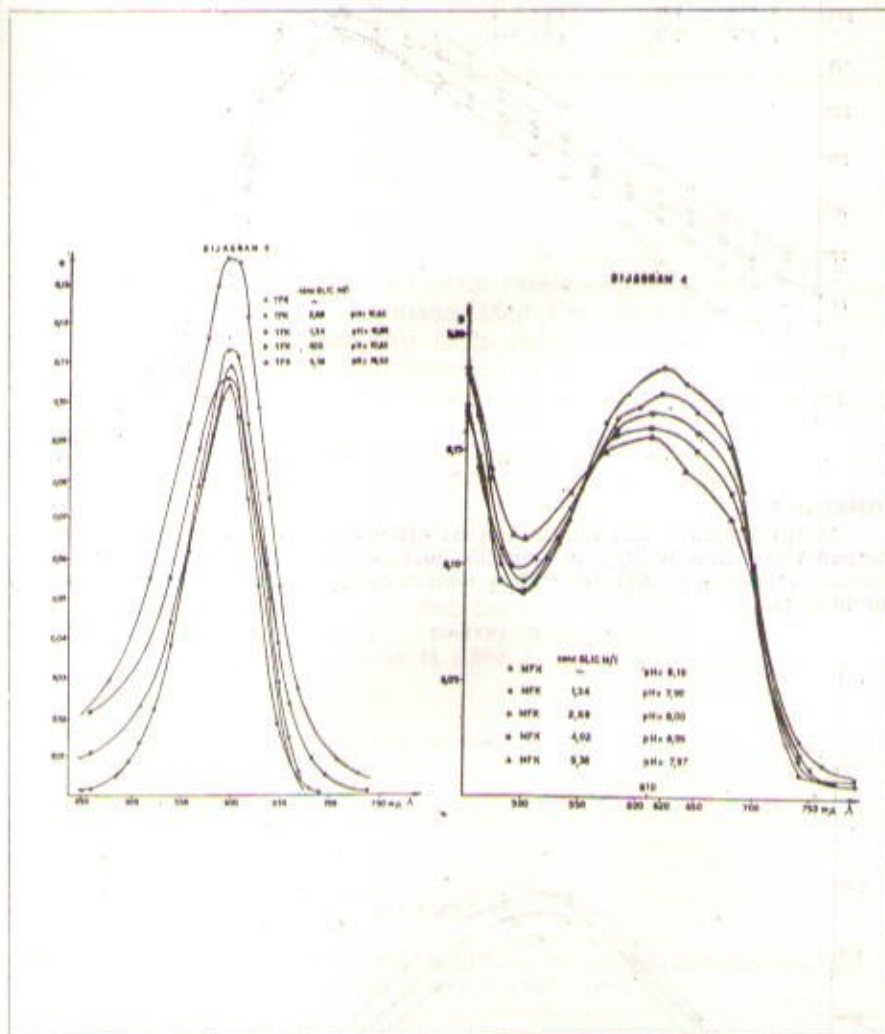


Dijagram 3

Vodena otopina ksilenoloranža ima pH 7,55, a njegov spektar karakteriziran je sa dva maksimuma na 440 m μ i 580 m μ . Kod nižih pH-vrijednosti (pH 4,8) drugi maksimum izčezava, a apsorpcija na 440 m μ naglo raste. Nema promjena u položaju apsorpcionih maksimuma dodatkom glicerola. Koncentracija indikatora je $7,4 \cdot 10^{-5}$ M.

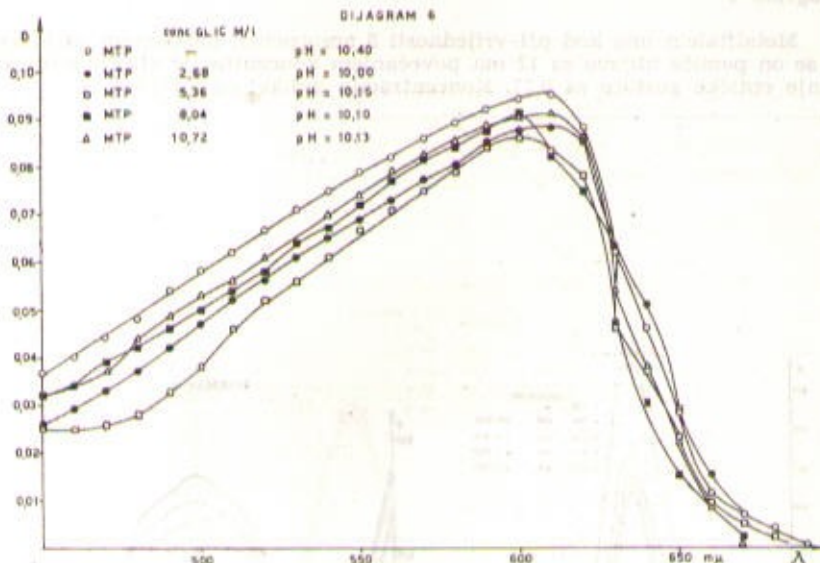
Dijagram 4

Metalftalein ima kod pH-vrijednosti 8 apsorpcijski maksimum na 622 m μ , ali se on pomiče ulijevo za 12 m μ povećanjem koncentracije glicerola uz smanjenje optičke gustoće za 0,27. Koncentracija indikatora $3,1 \cdot 10^{-5}$ M.



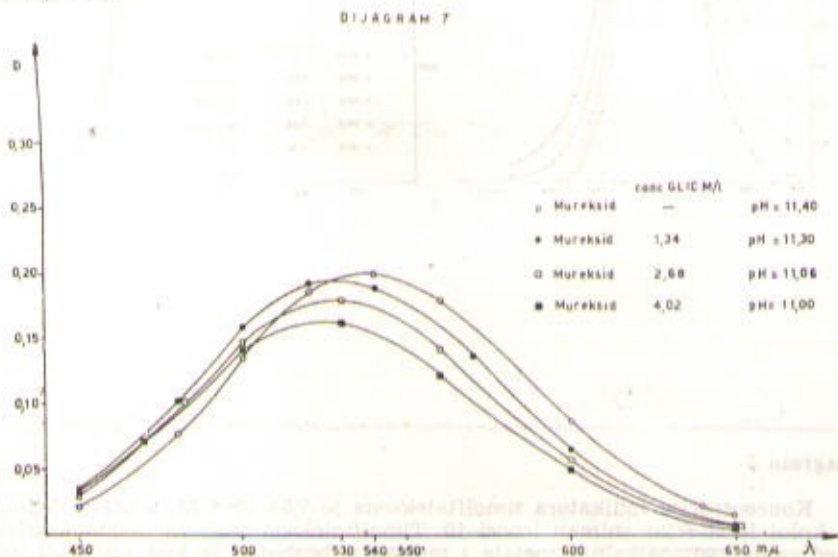
Dijagram 5

Koncentracija indikatora timolftaleksona je $7,84 \cdot 10^{-6}$ M, a pH-vrijednost pri kojoj je spektar sniman iznosi 10. Timolftalekson služi za helatometrijsko određivanje zemnoalkalnih metala i mangana, bezbojan je kod viših pH-vrijednosti, dakle upravo kod onih pH-vrijednosti kod kojih se vrši helatometrijsko određivanje pomenutih kationa. S metalima gradi intenzivno modro obojene komplekse, pa smo zato na dijagramu i prikazali spektar kompleksa s jednim divalentnim kationom i to kod pH-vrijednosti 10. Maksimum apsorpcije je na 600 m μ , a povećanjem koncentracije glicerola u maksimumu optička se gustoća smanjila za 0,30.



Dijagram 6

Metiltimolplavo ima maksimum uz pH-vrijednost 10 na 610 m μ , a povećanjem koncentracije glicerola optička gustoća neznatno se smanjila. Koncentracija indikatora je $3,31 \cdot 10^{-6}$ M, a koncentracija glicerola kretala se od 2,68 do 10,72 M.



Dijagram 7

Spektar apsorpcije mureksida ima kod 540 m μ , a taj se maksimum dodatkom glicerola pomiče za 10 m μ ulijevo. Osim toga optička gustoća smanjuje se dodatkom glicerola. pH-vrijednost sistema je cca 11. Koncentracija indikatora je $1,75 \cdot 10^{-5}$, a koncentracija glicerola varirala je od 1,34 do 4,02 M.

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobivenih rezultata sigurno je, da glicerol utječe na vladanje većine ispitivanih indikatora. Naime, smanjenje intenziteta boje i pomicanje apsorpcionih maksimuma posljedica je u građi ionskih vrsta. Kako glicerol znatno smanjuje dielektričnu konstantu sistema:

$$D_{\text{H}_2\text{O}}^{20^\circ} = 80$$

$$D_{\text{Glic}}^{20^\circ} = 43$$

vjerojatno se mijenja i aktivitet disociranog obojenog oblika indikatora tako, da optička gustoća opada. Međutim ove činjenice ne predstavljaju smetnju za primjenu ovih indikatora kod helatometrijskog određivanja dvovalentnih kationa, u prisustvu trovalentnih kationa, koji su maskirani glicerolom, kao što su pokazala izvedena mjerenja²⁾.

LITERATURA

1. F. Krleža, *Mikrochim. Acta* 1966, 785.
2. F. Krleža, *Glasnik Hem. i teh. BiH* 16 (1968) 37.
F. Krleža, *Croat. Chem. Acta* 41 (1969) 9.

Ovo saopćenje je dio rada, koji se radi uz materijalnu pomoć Republičkog fonda za naučni rad BiH Sarajevo.

SUMMARY

The Behaviour of Some Metal Ion Indicators in Water-Glycerine System

F. Krleža and V. Đurkin—Marković

The behaviour of metal ion indicators such as Eriochrome Black T, Congo Red, Xylenol Orange, Methylthymolblue, Thymolphthalein, Metalphthalein and Murexide was investigated in a mixed water-glycerine medium. The concentration of glycerine in systems increased from 1,34 M/l to 10,72 M/l.

It was found that the absorption maximums have the shift of 30 nm only and the optical density decreases for 0,30.

The results show that the indicators mentioned above, can be employed for the complexometric determination of bivalent cations in the presence of glycerine in the previously mentioned concentrations.

Primljeno 24. novembra 1970.
LABORATORY OF ANALYTICAL CHEMISTRY
INSTITUT OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO

DETERMINATION OF NICOTINE IN TOBACCO AND TOBACCO SMOKE BY INFRA-RED SPECTROSCOPY

B. Nikolin, A. Nikolin and A. Alić-Džemidžić*

Institute of Chemistry, University of Sarajevo, Sarajevo, Yugoslavia

This study was undertaken to provide a more rapid procedure for the quantitative determination of nicotine in tobacco and tobacco smoke using infra-red spectroscopy. According to the method proposed an alkaline tobacco mixture is extracted with carbon tetrachloride, the extract concentrated to a limited volume and absorption is measured at 1460 cm^{-1} .

The infra-red base-line method introduced may be used for the determination of nicotine in tobacco smoke.

The results obtained by this procedure were in good agreement with results obtained by the volumetric, gravimetric and spectrophotometric methods.

It has always been recognized that the amount of nicotine in tobacco and tobacco smoke is an important factor in the evaluation of products. Accordingly an appreciable amount of work on the determination of this has been reported in the literature on the subject. Nicotine in tobacco and tobacco smoke may be determined gravimetrically as silicotungstate¹⁾ or picrate²⁾. Both methods are time consuming and the silicotungstate method tends to give erroneous results when appreciable ammonia or ammonium salts are present. The nicotine content may be analysed by the volumetric method³⁾ with perchloric acid, after liberation and extraction of the free base. C. O. Willits at al.⁴⁾ used the ultraviolet absorption band of nicotine hydrochloride at $259\text{ m}\mu$ for the quantitative determination of nicotine in tobacco. A. H. Laurene and T. G. Herrell⁵⁾ applied the spectrophotometric method of Willits for the determination of nicotine in tobacco smoke. Colorimetric methods^{6, 7)} have been devised in attempts to improve the specificity and reduce the time but none of these colorimetric methods are satisfactory for smoke analysis.

* Tobacco Factory, Sarajevo, Yugoslavia.

Infra-red spectroscopy was applied for the qualitative analysis of nicotine alkaloids⁸⁾ and nicotine salts⁹⁾. We have found that the absorption band at 1460 cm^{-1} is suitable for the determination of nicotine in tobacco and for smoke analysis. The absorption at 1460 cm^{-1} is due to the N-CH_3 vibration.

By the procedure proposed it was found possible to remove nicotine from an alkaline tobacco mixture with carbon tetrachloride. The extract was evaporated in a vacuum to a limited volume and nicotine determined by absorbance measurement in the region of $1600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. For the determination of nicotine in tobacco smoke, the smoke was trapped in carbon tetrachloride.

ANALYTICAL PROCEDURE

The infra-red spectra were recorded with a Perkin-Elmer 337 grating spectrophotometer. The cells of KBr 1 mm were used.

Determination of nicotine in tobacco.

Stir 5 g of finely ground dry tobacco with 35 ml of 25% sodium hydroxide for one hour. Extract the nicotine from the alkaline tobacco mixture with carbon tetrachloride ($5 \times 10\text{ ml}$). Concentrate the extracts to about 5 ml, transfer to the 10 ml flask, fill with carbon tetrachloride and scan the region of from 1600 cm^{-1} to 1300 cm^{-1} . The calculation of the nicotine absorption at 1460 cm^{-1} employs the base-line method. Absorbance at 1460 cm^{-1} is calculated from the equation $A = \log I_0/I$.

I_0 = distance from the zero line to a base line joining two spectral points located at 1500 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} .

I = distance from the zero line to the 1460 cm^{-1} absorption peak.

For the calibration curve prepare from the freshly distilled nicotine a series of standards containing 10–250 mg of nicotine in 10 ml carbon tetrachloride.

The reliability of the method was also compared by determination of nicotine by the titrimetric method described by R. H. Cundiff and P. C. Marcunas¹⁰⁾, the spectrophotometric method described by Willits et al.⁴⁾ and the picric acid method described by B. Pful and O. Schmitt¹¹⁾.

The results obtained are presented in Table 1.

TABLE 1.

No.	Tobacco type and mixture	% of nicotine obtained by the following methods:			
		Infra-red	Spectrophot.	Titrimetric	Picrate
1.	Drina (Kruševac)	1.920	1.850	1.903	1.823
2.	Avala III klass	2.115	1.972	2.100	2.091
3.	Prilep kapa II	0.665	0.664	0.710	0.695
4.	Otiža II red	0.880	0.828	0.890	0.809
5.	Bulgaria	1.183	1.020	1.092	0.980
6.	Drina filter	1.047	1.087	1.122	1.050
7.	Alfa 1	0.989	1.012	0.948	0.912
8.	Morava	0.999	0.980	1.047	0.965
9.	Drina classical	1.101	1.034	1.115	0.891

Determination of nicotine in tobacco smoke.

Smoke five representative cigarettes with and without filter to the desired butt length. For the collection of cigarette smoke the absorption train described by A. H. Laurente and T. G. Harrell¹²⁾ is used (fig. 1).

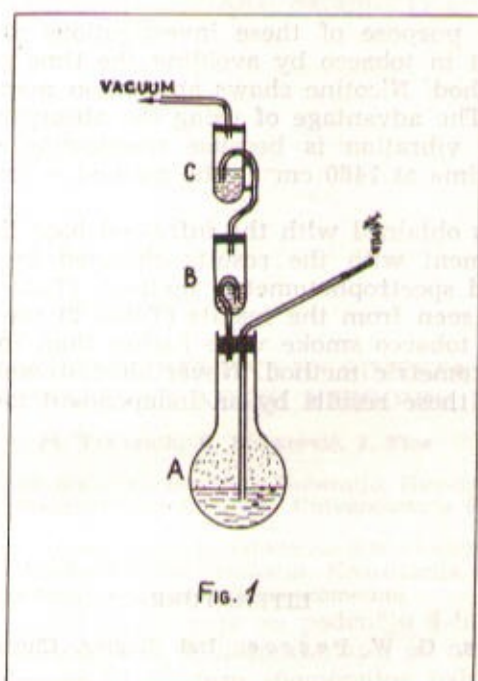


Fig. 1

Fig. 1

Fill the trap A, B and C with carbon tetrachloride (trap A 40 ml, B and C 20 ml). After smoking allow 20 minutes for the smoke to become completely absorbed. Concentrate contents of traps to about 5 ml, transfer in 10 ml flask and scan region from 1600 cm^{-1} to 1300 cm^{-1} . Nicotine in tobacco smoke was also analysed by the spectrophotometric method of A. H. Laurente and T. G. Harrell⁹ and the results obtained were compared (Table 2).

TABLE 2.

No.	Cigarette type	With or without filter	mg of nicotine per cigarette by methods:	
			Infra-red	Spectroph.
1.	Beograd filter king size	with	3.30	3.15
		without	4.72	4.60
2.	Drina filter	with	3.47	3.10
		without	4.33	4.13
3.	Filter 57	with	3.00	2.80
		without	3.80	3.55
4.	Alfa filter	with	1.90	1.66
		without	3.05	2.90
5.	Sarajevo filter	with	2.90	2.63
		without	3.80	3.42

DISCUSSION

The major purpose of these investigations was to determine nicotine content in tobacco by avoiding the time consuming steam distillation method. Nicotine shows absorption maxima at different wave lengths. The advantage of using the absorption at 1460 cm^{-1} due to N-CH_2 vibration is because nicotine does not possess absorption maxima at 1460 cm^{-1} . The method is sensitive to $400\text{ }\mu\text{g}$ of nicotine.

The results obtained with the infra-red base line method were in good agreement with the results obtained by the volumetric, gravimetric and spectrophotometric methods (Table 1).

As can be seen from the results (Table 2) the values obtained for nicotine in tobacco smoke were higher than those obtained by the spectrophotometric method. Nevertheless it would be desirable to substantiate these results by an independent method for smoke analysis.

LITERATURE

1. A. W. Avens, G. W. Pearce: *Ind. Enging. Chem. analyt. Edit.*, **11** (1939) 505.
2. B. Pful, O. Schmitt: *Ztschr. f. Lebensmittel*, **54** (1927) 65.
3. R. H. Cundiff, P. C. Markunas: *Anal. Chem.*, **27** (1955) 1650.
4. C. O. Willits, M. L. Swain, J. A. Connelly, B. A. Brice: *Anal. Chem.*, **22** (1950) 430.
5. A. H. Laurene, T. G. Harrell: *Anal. Chem.*, **30** (1958) 1800.
6. L. N. Markwood, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **22** (1939) 427.
7. W. A. Wolff, M. A. Hawkins, W. E. Giles: *J. Biol. Chem.*, **175** (1948) 825.
8. E. Wada, K. Yamasaki, M. Iida, K. Saito, Y. Nakayana: *Nipon Sebai, Koska Chuo Kenkyusko Kenkyu Hokoku*, No. 97 (1957) 27.
9. M. Deželić, B. Nikolin: *Spectrochimica Acta*, **23 A** (1967) 1149.

IZVOD

Određivanje nikotina u duhanu i dimu infra-crvenom spektroskopijom

B. Nikolin, A. Nikolin i N. Alić-Džemidžić

Infra-crvena spektroskopija primjenjena je za kvantitativno određivanje nikotina u duhanu i duhanskom dimu. Za kvantitativno određivanje nikotina pogodan je absorpcijski maksimum na 1460 cm^{-1} . Iz alkalne duhanske otopine nikotin je ekstrahiran sa ugljentetrahloridom i infracrveni spektar nikotina snimljen u području od $1600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. Absorpcija na 1460 cm^{-1} izračunata je metodom osnovne linije. Za određivanje nikotina u dimu, dim je uveden u ugljentetrahlorid i analiziran na isti način kao i u duhanu.

Vrednosti dobivene za nikotin primenom infra-crvene spektroskopije komparisane su sa vrednostima dobivenim gravimetrijskom, volumetrijskom i spektrofotometrijskom metodom i pokazuju da se infra-crvena spektroskopija može sa uspehom primeniti za kvantitativno određivanje nikotina.

Primljeno 14. juna 1970.

INSTITUT ZA HEMIJU PRIRODNO-
MATEMATIČKOG FAKULTETA
SARAJEVO

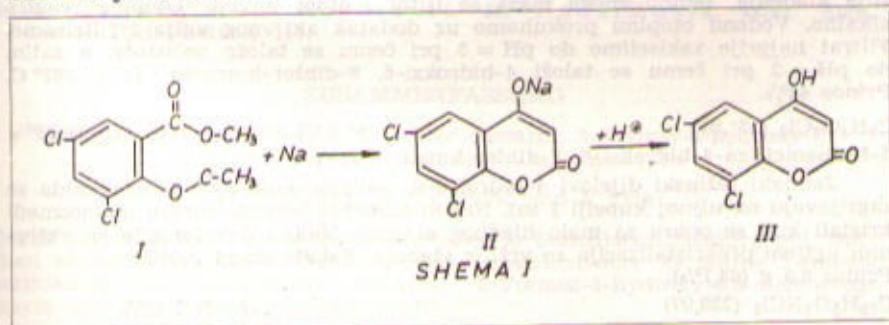
DERIVATI 4-HIDROSIKUMARINA II*: SINTEZA 4-HIDROKSI-6,8-DIHLORKUMARINA I NEKIH NJEGOVIH DERIVATA

M. Trkovnik, B. Bobarević, J. Fice

Laboratorij za organsku hemiju i biohemiju, Hemijski institut
Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu

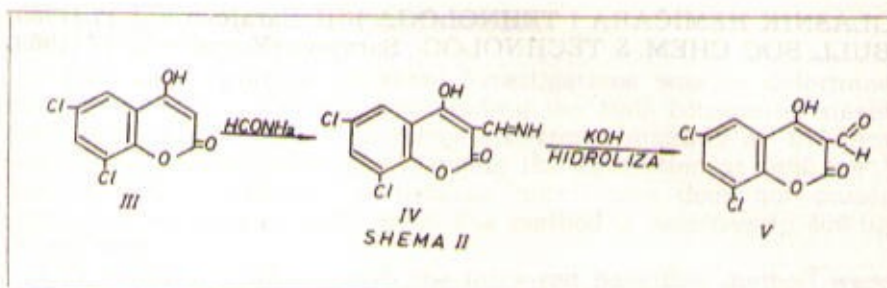
Sintetiziran je 4-hidroksi-6,8-dihlorkumarin, 3-formil-4-hidroksi-6,8-dihlorkumarin. Konstitucija ovog aldehida potvrđena je priređivanjem azometina.

U nastavku naših istraživanja na području 4-hidroksikumarina sintetizirali smo 4-hidroksi-6,8-dihlorkumarin po modificiranoj metodi Pauly-Lockemann-a¹). Sintezu spomenutog halogen-4-hidroksikumarina izvršili smo polazeći od metilacetilestera 3,5-dihlor-salicilne kiseline u parafinskom ulju uz elementarni natrij, pri čemu dolazi do ciklizacije i stvaranja laktonskog prstena kumarinskog sistema. Iz nastale natrijeve soli 4-hidroksi-6,8-dihlorkumarina (II) zakiseljavanjem dobiva se čisti 4-hidroksi-6,8-dihlorkumarin (III). Sinteza je data shemom I.

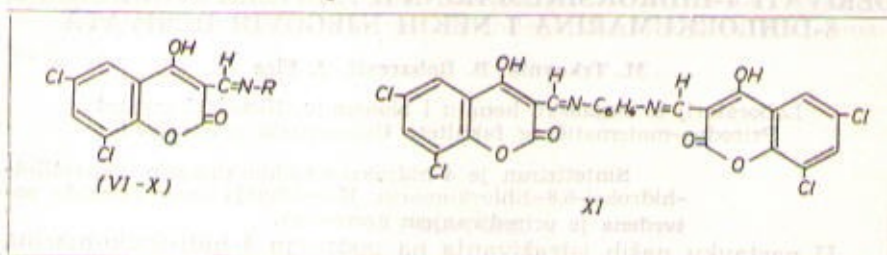


Iz ovako priređenog dihalogen 4-hidroksikumarina djelovanjem sa formamidom nastaje 3-iminometilen-4-hidroksi-6,8-dihlor-kumarin (IV). Hidrolizom ovog imino-derivata sa KOH dobiven je 3-formil-4-hidroksi-6,8-dihlor-kumarin (V). Shema II.

* Prvo saopštenje: B. Bobarević, M. Trkovnik, V. Knez, Glas. hem. tehnol. BiH 16 (1968) 97.



Konstituciju ovog aldehida potvrdili smo priređivanjem azometina sa slijedećim aminima: anilinom (VI), o-toluidinom (VII), m-toluidinom (VIII), p-toluidinom (IX), β -naftilaminom (X) i p-fenilendiaminom (XI), ove opšte formule:



EKSPERIMENTALNI DIO

4-Hidroksi-6, 8-dihlor-kumarin (III)

Metilacetilester 3,5-dihlor-salicilne kiseline (30 g) se suspendira u 200 ml parafinskog ulja. Suspenzija se uz miješanje električnom miješalicom zagrije na 200° C. Na toj temperaturi se u malim porcijama doda 5 g natrija. Natrij se dodaje polako, a kada se doda sav natrij, reakciona smjesa se zagrije na 220–240° C i tako održava 90–120 minuta. U toku reakcije izdvaja se tamno-smeđa kristalna masa. Temperatura se ne smije povisiti iznad 250° C. Poslije hlađenja, tamno-smeđa masa se isitni i otopi u vodi. Otopina reagira alkalno. Vodenu otopinu prokuhamo uz dodatak aktivnog uglja i filtriramo. Filtrat najprije zakiselimo do pH = 5 pri čemu se talože nečistoće, a zatim do pH = 2 pri čemu se taloži 4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumarin. T. t. 282° C. Prinos 45%.

$\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$ (231,03)

rač.: Cl 30,69% nađ.: Cl 30,32%

3-Iminometilen-4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumarin (IV)

Jednaki težinski dijelovi 4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumarina i formamida se zagrijavaju na uljnoj kupelji 1 sat. Nakon hlađenja iskristaliziraju tamnosmeđi kristali koji se operu sa malo hladnog etanola. Nakon dekolracije sa aktivnim ugljem prekrystalizacija se vrši iz etanola. Talište iznad 300° C.

Prinos 6,5 g (68,1%).

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{NCl}_2$ (258,07)

rač.: N 5,42%

nađ.: N 5,39%

3-Formil-4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumarin (V)

Na 3 g 3-iminometilen-4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumarina doda se 50 ml vode i 1 g KOH i drži u čaši na 40° C 10–15 minuta. Pri ovoj reakciji izdvaja se amonijak, a stvara se kalijeva so aldehida. So se odfiltrira, rastvori u vodi, ponovo profiltrira i zakiseli sa konc. HCl. Taloži se aldehyd V koji kristalizira u obliku bijelih kristala tališta 216° C. Prinos 2,4 g (80%).

$\text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ (259,07)

rač.: C 46,33% H 1,54%

nađ.: C 46,55% H 1,87%

Privedivanje azometina 3-formil-4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumarina

Ekvimolarne količine 3-formil-4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumarina i odgovarajućeg amina (0,001 mol) otpe se u 96% etanolu i zagrijavaju uz povratno hladilo 2 sata na vodenoj kupelji. Nakon hlađenja iskristaliziraju azometini koji se prekrystaliziraju iz etanola.

3-(4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumariliden)-anilin (VI)

Žuti kristali T. t. 221° C. Prinos 0,47 g (75%)

$C_{16}H_9O_3Cl_2N$ (334,03)

rač.: N 4,19%

nađ.: N 4,10%

3-(4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumariliden)-o-toluidin (VII)

Žuti kristali T. t. 263° C. Prinos 0,41 g (82%)

$C_{17}H_{11}O_3Cl_2N$ (348,04)

rač.: N 4,02%

nađ.: N 4,18%

3-(4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumariliden)-m-toluidin (VIII)

Žuti kristali T. t. 225° C. Prinos 0,37 g (75%)

$C_{17}H_{11}O_3Cl_2N$ (348,04)

rač.: N 4,02%

nađ.: N 4,20%

3-(4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumariliden)-p-toluidin (IX)

Žuti kristali T. t. 275° C. Prinos 0,38 g (76%)

$C_{17}H_{11}O_3Cl_2N$ (348,04)

rač.: N 4,02%

nađ.: N 4,19%

3-(4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumariliden)-β-naftilamin (X)

Žuti kristali T. t. 174° C. Prinos 1,2 g (85,7%)

$C_{20}H_{11}O_3Cl_2N$ (384,07)

rač.: N 3,64%

nađ.: N 3,82%

3,3'-bis-(4-hidroksi-6, 8-dihlor-kumariliden)-p-fenilendiamin (XI)

Žuti kristali T. t. 250° C. Prinos 0,48 g (84%)

$C_{26}H_{12}O_6Cl_4N_2$ (590,00)

rač.: N 4,74%

nađ.: N 4,95%

LITERATURA

1. M. Deželić, M. Trkovnik, J. Med. Chem. 7 (1964) 284.
2. M. Deželić, M. Trkovnik, B. Kamhi—Danon, Glas. hem. tehnol. BiH 15 (1966—67) 85.
3. M. Deželić, M. Trkovnik, R. Ivanović, J. Grujić—Vasić, Glas. hem. tehnol. BiH 12 (1963) 117.
4. M. Trkovnik, B. Bobarević, M. Hadžimusić, Glas. hem. tehnol. BiH 16 (1968) 117.

ZUSAMMENFASSUNG

Synthese von 4-Hydroxy-6, 8-dichlor-cumarin, 3-Formyl-4-hydroxy-6, 8-dichlor-cumarin und einige ihre Derivate.

M. Trkovnik, B. Bobarević und J. Fice

Durch Kondensation von Methylacetyl-ester-3, 5-dichlor-salicylsäure mit Natrium wurde 4-Hydroxy-6, 8-dichlor-cumarin synthetisiert. Es wurde 3-Iminomethylen-4-hydroxy-6, 8-dichlor-cumarin, 3-Formyl-4-hydroxy-6, 8-dichlor-cumarin und ihre Azomethyne dargestellt.

4-Hydroxy-6, 8-dichlor-cumarin (III)

$C_9H_4O_3Cl_2$ (231,03) F. 280—282° C

3-Iminomethylen-4-hydroxy-6, 8-dichlor-cumarin (IV)

$C_{10}H_5O_3NCl_2$ (258,07) F. über 300° C.

3-Formyl-4-hydroxy-6, 8-dichlor-cumarin (V)

$C_{10}H_4O_4Cl_2$ (259,07). F. 216° C — aus Cyclohexan —

3-(4-Hydroxy-6, 8-dichlor-kumariliden)-anilin (VI)

- $C_{16}H_9O_3Cl_2N$ (334,03) F. 221° C.
 3-(4-Hydroxy-6, 8-dichlor-cumariliden)-o-toluidin (VII)
 $C_{17}H_{11}O_3Cl_2N$ (348,04) F. 263° C.
 3-(4-Hydroxy-6, 8-dichlor-cumariliden)-m-toluidin (VIII)
 $C_{17}H_{11}O_3Cl_2N$ (348,04) F. 225° C.
 3-(4-Hydroxy-6, 8-dichlor-cumariliden)-p-toluidin (IX)
 $C_{17}H_{11}O_3Cl_2N$ (348,04) F. 275° C.
 3-(4-Hydroxy-6, 8-dichlor-cumariliden)- β -naphthylamin (X)
 $C_{20}H_{11}O_3Cl_2N$ (384,07) F. 174° C.
 3-(4-Hydroxy-6, 8-dichlor-cumariliden)-p-phenylendiamin (XI)
 $C_{26}H_{12}O_6Cl_4N_2$ (590,00) F. 250° C.
 Alle diese Substanzen wurden aus Äthanol umkristallisiert.

Primljeno 20. oktobra 1970.
 LABORATORIUM FÜR ORGANISCHE
 CHEMIE UND BIOCHEMIE, CHEMISCHES
 INSTITUT UNIVERSITÄT SARAJEVO

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

AZOMETINI SUPSTITUISANIH PIROL-ALDEHIDA SA p-AMINOBENZOJEVOM KISELINOM I NJENIM ESTERIMA V.*)

K. Dursun, A. Nikolin i A. Hadžić

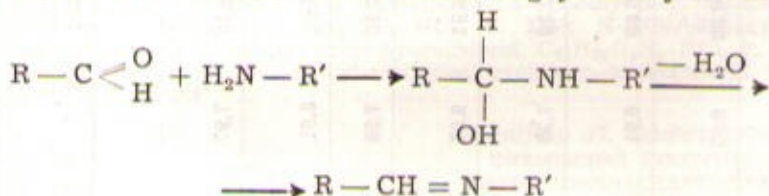
Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu

Privedeni su azometini i hidrokloridi azometina supstituisanih pirolaldehida sa p-aminobenzojevom kiselinom, anestezinom, cikloformom i butezinom.

U našem Laboratoriju, već duže vremena se proučavaju azometini supstituisanih pirolaldehida. Ovaj rad predstavlja nastavak tih istraživanja¹⁾.

Aldehidi pirola, i to 2,5-dimetil-3-karbetoksi-pirol-4-aldehid, 2,4-dimetil-3-karbetoksi-pirol-5-aldehid i 2,4-dimetil-5-karbetoksi-pirol-3-aldehid priredili smo prema metodama opisanim u literaturi²⁾.

Aldehidi sa aminima, ili solima amina reaguju na slijedeći način:



p-Aminobenzojeva kiselina, a osobito njeni esteri — anestezin, butezin i cikloform, pokazuju određeno farmakološko djelovanje, pa se može očekivati da i azometini i soli azometina koje smo sintetizirali, pokažu određeno djelovanje.

EKSPERIMENTALNI DIO

Azometini pirolaldehida i soli azometina koji su opisani u ovom radu (Tabela), priredili smo na slijedeće načine:

a) Aldehid i amin (u ekvimolekularnim količinama), otapaju se u etanolu i zagrijevaju nekoliko minuta. Katkada već hlađenjem, a lakše stajanjem na ledu, dolazi do izdvajanja azometina. Spojevi nastaju sa 80–90%–tnim iskorištenjem.

*) IV saopćenje, ovaj »Glasnik« 13/14 (1964–65) 37.

T A B E L A

I m e s p o j a Formula	T. t.	Topljiv u	Rezultati mikroanalize				
			N ^o /%	C ^o /%	H ^o /%		
N-(3-karbetoaksi-2,5-dimetil-4-pirimetilen)-p-benzojeva kiselina	231°	etanolu, acetonu	—	64,90	65,00	5,73	5,92
N-(3-karbetoaksi-2,5-dimetil-4-pirimetilen)-anestezin	112°	etanolu, acetonu	8,18	7,97	—	—	—
N-(3-karbetoaksi-2,4-dimetil-5-pirimetilen)-p-amino-benzojeva kiselina	228°	etanolu, acetonu	8,91	8,61	—	—	—
N-(3-karbetoaksi-2,4-dimetil-5-pirimetilen)-butezin	225°	etanolu, acetonu	7,56	7,58	—	—	—
N-(5-karbetoaksi-2,4-dimetil-3-pirimetilen)-p-amino-benzojeva kiselina	230°	etanolu, acetonu	8,91	9,07	—	—	—
N-(3-karbetoaksi-2,4-dimetil-5-pirimetilen)-anestezin-hidrohlorid	256°	etanolu, acetonu	7,39	7,30	—	—	—
N-(3-karbetoaksi-2,4-dimetil-5-pirimetilen)-cikloform-hidrohlorid	215°	etanolu, acetonu	6,88	6,91	—	—	—
N-(3-karbetoaksi-2,5-dimetil-4-pirimetilen)-butezin-hidrohlorid	115°	etanolu, acetonu	6,88	6,82	—	—	—
N-(3-karbetoaksi-2,5-dimetil-4-pirimetilen)-cikloform-hidrohlorid	123°	etanolu	6,88	6,99	—	—	—

b) U etanoliku otopinu aldehida i amina (ekvimolekularne količine) dodaje se ekvimolekularna količina hlorovodonične kiseline. Reakcija teče veoma brzo, tako da već pri dodatku nekoliko kapi kiseline dolazi do taloženja soli. Kvantitativno izdvajanje soli je tek onda završeno kada je dodata ekvimolekularna količina kiseline. Hladenjem, uz stalno miješanje, izdvaja se voluminozan talog stabilnog spoja koji lako može da se prekrystalise. Iskorištenje je gotovo kvantitativno.

LITERATURA

1. M. Deželić i K. Dursun—Grom, Glasnik Hemičara i tehnologa BiH, 13/14 (1964—65) 37.
2. M. Deželić i K. Grom—Dursun, Glasnik Hemičara i tehnologa BiH, 9 (1960) 49.

Napomena: Ovaj je rad izrađen uz materijalnu pomoć Fonda za naučni rad SRBIH u Sarajevu.

ZUSAMMENFASSUNG

Azomethine von substituierten Pyrrolaldehyden mit p-Aminobenzoesäure und p-Aminobenzoesäure-estern

K. Dursun, A. Nikolin und A. Hadžić

Folgende Kondensationsprodukte der Pyrrolaldehyde mit Aminen wurden dargestellt: N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrryl-methylen)-p-aminobenzoesäure, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, F. 231°; N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrryl-methylen)-anästhesin, $C_{19}H_{22}O_4N_2$, F. 112°; N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrryl-methylen)-p-aminobenzoesäure, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, F. 228°; N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrryl-methylen)-buthesin, $C_{21}H_{26}O_4N_2$, F. 225°; N-(5-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-3-pyrryl-methylen)-p-aminobenzoesäure, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, F. 230°;

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

N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrryl-methylen)-anästhesin-hydrochlorid, $C_{19}H_{22}O_4N_2 \cdot HCl$, F. 256°; N-(3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-5-pyrryl-methylen)-cycloform-hydrochlorid, $C_{21}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, F. 215°; N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrryl-methylen)-buthesin-hydrochlorid, $C_{21}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, F. 115°; N-(3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrryl-methylen)-cycloform-hydrochlorid, $C_{21}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, F. 129°.

Priljeno 27. oktobra 1970.

CHEMISCHES INSTITUT,
NATURWISSENSCHAFTLICHE
FAKULTÄT — SARAJEVO

**UTICAJ UGLJENOHIDRATSKE KOMPONENTE HRANE
NA BIOSINTEZU I ISKORIŠTAVANJE TIAMINA
I. PROUČAVANJE DINAMIKE PROTEINA I AMINOAZOTA
U KRVNOJ PLAZMI, JETRI I URINU ODRASLOG PACOVA,
PRI NEDOSTATKU TIAMINA**

M. Milenković, V. Panić i E. Kučukalić

Odjeljenje za organsku hemiju i biohemiju Instituta za hemiju
Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu i Zavod za biohemiju
Veterinarskog fakulteta u Sarajevu

Ispitivana je mogućnost korištenja skroba u eksperimentalnim režimima ishrane, namijenjenim postizanju avitaminoze B₁, obzirom na mogućnost biosinteze i resorpcije tiamina sa mjesta sinteze u intestinalnom traktu odraslog pacova. Komparativan ogled je vršen sa dekstrinom. Istovremeno je praćen i odraz ugljenohidratske komponente hrane na tok metabolizma proteina, kao i učešće tiamina u određenim fazama anabolizma i katabolizma proteinskih materija.

Utvrđeno je da skrobna komponenta ishrane, kao sastojak »kulture« za digestivnu floru, ne omogućuje snabdjevanje organizma odraslog pacova dovoljnim količinama tiamina, te se može koristiti u sastavu režima ishrane deficitarnih u tiaminu. Dekstrin je takođe potvrđeno uključen u sastav ovakvih režima ishrane.

Dinamika azotnih materija jetre, krvne plazme i urina pokazala je određene, statistički signifikantne razlike između deficitarnih i kontrolnih grupa, ukazujući na funkciju tiamina u određenim fazama proteinskog metabolizma. Isto tako je zapažen vrlo interesantan odraz vrste ugljenohidratske komponente hrane na metabolizam proteina.

Napomena: Ovaj rad je izrađen uz materijalnu pomoć Republičkog fonda za naučni rad SR BiH.

U V O D

Ugljeni hidrati, kao uvijek dostupni i najekonomičniji izvor energije, imaju veliku važnost u ishrani, te znatan postotak kalorija iz prosječne ishrane kako čovjeka, tako i životinja potiče od ugljenih hidrata.

Interesantna su zapažanja o uporednim kvalitetima različitih tipova ugljenih hidrata, koji se iskorištavaju u organizmu. Tako npr. uočen je izvjestan »sparing« efekat dekstrina ili kukuruznog skroba na proteine iz sastava ishrane pacova, naročito kada nisu zastupljeni u većoj količini. Ovaj efekat ne ispoljavaju monosaharidi i disaharidi (1), a naročito je ispoljen uz dekstrin kao ugljenohidratsku komponentu ishrane (2). Retencija azota u organizmu pacova, koji konzumiraju dekstrin je veća od odgovarajuće retencije uz saharozu. Obim u kome bakterijalni mehanizmi mogu da pomažu višem organizmu pri njegovom snabdijevanju raznim faktorima (npr. vitaminima, nekim aminokiselinama itd.) veoma zavisi od vrste ugljenih hidrata u hrani. Prva zapažanja u ovom domenu dala je M. Roscoe (3), uočivši da pacovi na ishrani bogatoj skrobom mogu rasti i bez »faktora B«, odnosno da se na prolongiranoj skrobnoj ishrani javlja tzv. »refection«, nakon prethodno ispoljenih simptoma avitaminoznog stanja. Međutim, do oporavka nije dolazilo ako je skrob bio nadomješten dekstrinom ili saharozom. Protektivno djelovanje skroba je znatno poništeno, prema daljim ogledima iz tog perioda, laganim kuhanjem skroba, dok je veoma malo promijenjeno ekstrakcijom etilnim alkoholom (4,5).

Ova ispitivanja su bila nastavljena i dobijala su na svojoj dinamičnosti otkrivanjem brojnih sastojaka »faktora B«, čije strukture imaju svoje specifične biosintetske putove (6, 7, 8, 9, 10, 11). Tokom ovih ispitivanja postupno je dobijala pojam klasičnosti bazalna ishrana eksperimentalnih životinja (najčešće pacova), iz koje je bio isključen skrob, pa i ostali polisaharidi, u cilju dobijanja zadovoljavajuće avitaminoze, naročito kod vitamina B₁ (12). Osnovnu ugljenohidratsku komponentu ishrane u ovakvim ogledima čine saharoza ili maltoza.

Japanski autori (13, 14, 15) su utvrdili da je za biosintezu nekih vitamina iz B-kompleksa veoma pogodno prisustvo celuloze u ishrani čovjeka, i našli su određene razlike između dodavanja celuloze mešnoj ishrani i dodavanja celuloze vegetalnoj ishrani, naročito u procesu resorpcije iz mjesta biosinteze.

Hollman sa saradnicima (16, 17, 18) je proučavao uticaj sorbita na biosintezu vitamina u intestinalnom traktu kod čovjeka i pacova, i našao da prisustvo sorbita favorizuje biosintezu tiamina, koja je locirana u caecum-u. Utvrđeno je takođe da sorbit pogoduje i biosin-

tezi piridoksina, pantotenske kiseline i biotina (19, 20, 21, 22). Istraživanja Haenel-a i saradnika (23) su doprinijela rasvjetljavanju odraza prisustva teško resorbujućih ugljenih hidrata na biosintezu vitamina iz B-kompleksa, objašnjavajući prije svega djelovanje laktoze i sorbita.

Najjasniji dokaz sinteze tiamina od strane digestivne flore u intestinalnom traktu dobijen je radovima Westmann-a i Knight-a (24). Binnet (25) u svome ogledu, pri kome postiže veoma rigoroznu i selektivnu avitaminozu B₁, koristi škrob i saharozu kao energetske komponente, a kao voluminozni dodatak ishrani daje celulozni papir. Rezultati autora, obzirom na sastav režima ishrane i reperkutiranje avitaminoze na metabolizam proteina, su veoma argumentovani, i proširuju ranije nalaze Sure-a i saradnika (26).

Pored navedenih ogleda, i Morita sa saradnicima (27) sačinjava eksperimentalni režim ishrane, kojim postiže avitaminozu B₁, u kome pored saharoze daje rižu u prahu (rižin škrob), tretiranu sa 95% etanolom, i dobija veoma dobre rezultate.

Pitanje dozvoljene ugljenohidratske komponente u režimima ishrane, koji treba da dovedu do avitaminoze B₁ je veoma interesantno, pogotovo ako se vodi računa i o podatku da na nedostatak apetita kod ogleđnih životinja utiče svakako i vrsta ishrane, u kojoj ugljenohidratska komponenta čini veliki procenat (cca 70%). Nastala progresivna anoreksija bi se mogla pripisati i smanjenom ugljenohidratskom metabolizmu.

Prema do sada postignutim saznanjima, u normalnim uslovima ishrane, doprinos mikrobijalne flore, za pokriće potreba u tiaminu, bio bi veoma mali. Svakako je interesantno saznati šta bi ovakav ogled dao pri unošenju slabo svarljivih, odnosno teško resorbujućih ugljenih hidrata putem ishrane. Obzirom da tiamin ima određenu ulogu u anabolizmu azotnih materija (25,26), te da njegov nedostatak egzaltira kataboličke procese (28,29), to se praćenjem dinamike azotnih materija u organizmu eksperimentalnih životinja može doći do interesantnih zapažanja. Ova zapažanja se odnose kako na mogućnost biosinteze i resorpcije ovako sintetisanog tiamina, tako isto i na odraz nedostatka tiamina na pojedine faze metabolizma azotnih materija.

Naši ogledi su na komparativan način pratili mogućnost iskorištavanja sintetisanog i eventualno resorbovanog tiamina, kada je ugljenohidratska komponenta ishrane bio škrob, odnosno dekstrin. Mogućnost iskorištavanja ovako nagrađenog tiamina je praćena kroz čitav niz pokazatelja metabolizma proteina, u organizmu pacova.

EKSPERIMENTALNI DIO

Materijal i metode

U ogledima su bile 4 grupe odraslih, bijelih pacova (32 životinje), težine cca 265 g. Ishrana se razlikovala u ugljenohidratskoj komponenti, tako da su dvije grupe imale škrob (kukuruzni), a dvije bijeli dekstrin (kukuruzni). Osnovni režim ishrane bio je slijedeći:

Devitaminizirani kazein	15%
Skrob ili dekstrin	68%
Mješavina mineralnih soli	4%
Ulje suncokreta	13%

Kukuruzni skrob i kukuruzni dekstrin korišteni u našim ogledima su proizvod fabrike »Skrob« iz Subotice. Bijeli kukuruzni dekstrin građen je od pravih lanaca amiloze sa 20—30 glukoznih ostataka. Devitaminizirani kazein je proizvod firme B. D. H. London.

Raspored životinja po grupama je tako napravljen, da su jedna dekstrinska i jedna skrobna grupa bile kontrolne, tj. uz bazalnu hranu su primale i sve vitamine obračunate prema dnevnim potrebama odraslog pacova (25, 30, 31). Druge dvije grupe, tj. jedna skrobna i jedna dekstrinska su primale adekvatne količine vitamina sa kontrolnim grupama, izuzev vitamina B₁, koji im je bio potpuno uskraćen. Hidrosolubilni vitamini su davani u vodenom rastvoru direktno u usta pipetom, a liposolubilni u sastavu sušenih pogača. Ukupno je davano 15 vitamina, uključivo holin i mezoinozitol.*)

Smješa mineralnih soli je pripravljena prema Hawk-u i saradnicima (12). Voda je davana ad libitum. Težine životinja su bile ujednačene na startu po grupama, a smještaj u kaveze sa uređajima za sakupljanje ekskreta je bio pojedinačan.

Količina ponuđene hrane je iznosila 15 g/24 sata po pacovu, što prema dinamici prosječne konzumacije hrane daje suhu materiju u količini od 11,7 g/24 sata. Krv je uzimana punkcijom iz srca na početku i na kraju ogleda, a urin je sakupljan tokom 24 sata u sterilne flašice pod toluolom. Analize urina su vršene jednom sedmično tokom čitavog trajanja ogleda. Feces je bio taman, a koprofagija je bila izbjegnuta. Ogled je trajao 11 sedmica, i na kraju ogleda životinje su žrtvovane. Jetre životinja su homogenizovane, te je na homogenatu tkiva provedena ekstrakcija, odnosno digestija.

Hemijske analize vršene u ovim ogledima su bile slijedeće:

Aminokiseline krvne plazme, urina, jetre i hrane su nakon ekstrakcije (slobodne aminokiseline) ili hidrolize sa 6N HCl (vezane aminokiseline) određivane jednodimenzionalnom papirnom hromatografijom, u sistemu n-butanol: ac. acetikum: H₂O (4:1:5), sa četiri uzastopna kretanja iste mobilne faze. Ovaj sistem dozvoljava istovremeno razdvajanje baznih aminokiselina uz neutralne, odnosno kisele aminokiseline. Kao kontrolna, paralelna tehnika korištena je modifikacija DNP postupka po Perraino i Harper-u (32). Za desalinaciju korišten je Dowex 50 (33).

Alfa-amino azot je određivan ninhidrinskom metodom, prema Müttling-Kaiseru (34), a kao standard korišteni su glicin i glutaminska kiselina.

Ukupni azot u uzrocima je određivan mikro-postupkom po Kjeldahl-u, a kao katalizatori digestije korišteni su CuSO₄ i K₂SO₄. Destilacija je provedena u aparaturi modifikovanoj po Parnas-Wagneru.

Bjelančevine su određivane modifikovanom Folin-Wu metodom (35), pri čemu je kao standardni rastvor korišten tirozin, uz primjenu, po nama obračunatog, tirozinskog faktora (36).

Deproteinizacija uzoraka, za dobijanje slobodnih aminokiselina u krvnoj plazmi, vršena je pomoću 20% CCl₃-COOH, a supernatant je desaliniran.

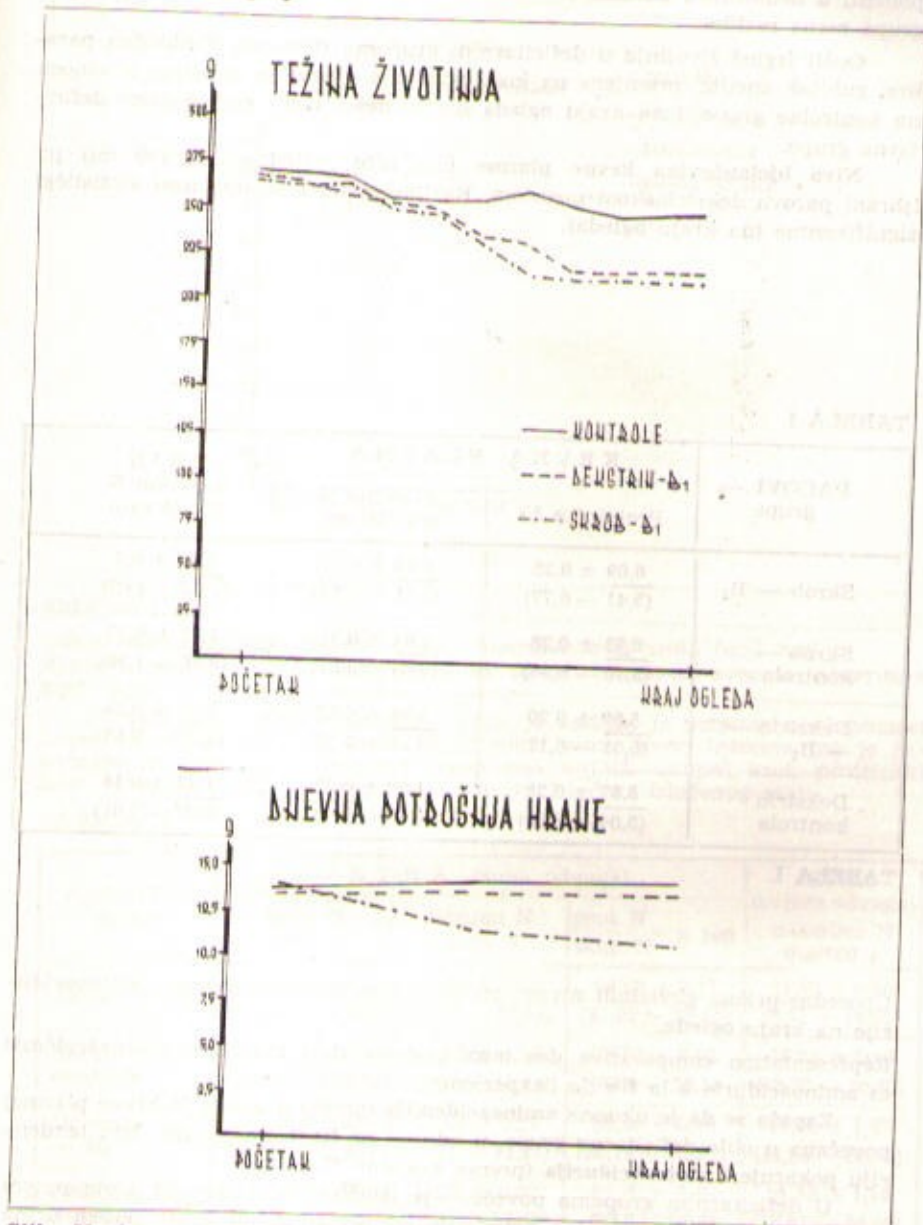
Ekstrakcija slobodnih aminokiselina iz homogenata jetrinog tkiva je provedena toplim etilnim alkoholom, na koji je zatim dodavan hloroform u omjeru 1:5 (37).

Evaporacije efluenata, ekstrakata i hidrolizata su vršene u rotatornom evaporatoru, in vacuo.

*) Vitamine korištene u ovim eksperimentima stavile su nam na raspolaganje firme HOFFMAN LA ROCHE, iz Švajcarske i PLIVA iz Zagreba, na čemu im najljepše zahvaljujemo.

REZULTATI

Dnevno konzumiranje hrane pokazivalo je određene varijacije unutar eksperimentalnih grupa.



Slika No 1.

Uporedni prikaz kretanja tjelesnih težina pacova i dnevne potrošnje hrane u gramima.

Représentation comparative de dynamique des poids corporels des Rats et de la quantité de nourriture consommée, en grammes.

Podaci o dinamici konzumacije hrane, dopunjeni kretanjem tjelesnih težina tokom ogleda ukazuju na različitu iskoristljivost ugljenohidratskih komponenti u nedostatku tiamina (skrob se bolje iskorištava) dok kod kontrolnih grupa nema razlika.

Opšti izgled životinja u deficitarnim grupama (tromost, djelimična paraliza, gubitak apetita, promjene na koži, opadanje dlake) se mijenjao u odnosu na kontrolne grupe, i na kraju ogleda bio je nešto lošiji kod skrobne deficitarne grupe.

Nivo bjelančevina krvne plazme ima niže vrijednosti (g/100 ml) pri ishrani pacova dekstrinskom pogačom. Razlike među grupama nisu statistički signifikantne (na kraju ogleda).

TABELA I.

PACOVI — grupe	KRVNA PLAZMA		URIN
	Proteini g %	α -amino N mg/100 ml.	α -amino N mg/24 sata
Skrob — B ₁	$\frac{6,09 \pm 0,25}{(5,41 - 6,77)}$	$\frac{6,13 \pm 0,27}{(5,11 - 7,15)}$	$\frac{2,53 \pm 0,5}{(1,03 - 4,03)}$
Skrob — kontrola	$\frac{6,33 \pm 0,28}{(5,70 - 6,96)}$	$\frac{4,68 \pm 0,31}{(3,69 - 5,67)}$	$\frac{1,33 \pm 0,17}{(0,76 - 1,90)}$
Dekstrin — — B ₁	$\frac{5,59 \pm 0,20}{(5,01 - 6,17)}$	$\frac{5,99 \pm 0,22}{(5,12 - 6,86)}$	$\frac{1,98 \pm 0,25}{(1,23 - 2,63)}$
Dekstrin kontrola	$\frac{5,67 \pm 0,28}{(5,04 - 6,30)}$	$\frac{4,38 \pm 0,33}{(3,33 - 5,43)}$	$\frac{1,44 \pm 0,14}{(0,97 - 1,91)}$

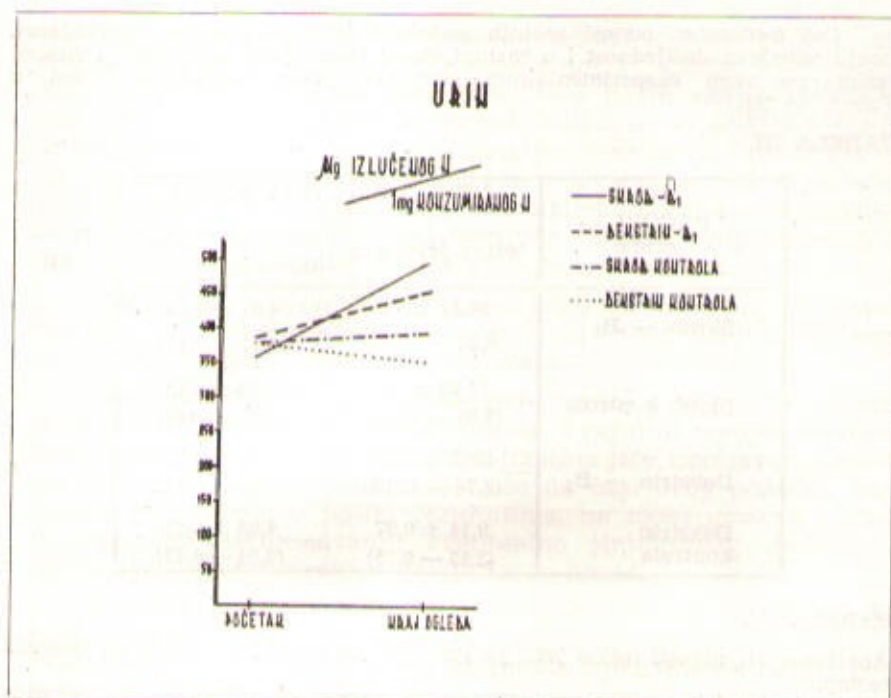
TABELA I.

Uporedni prikaz globalnih nivoa: proteinemije, aminoacidemije i aminoacidurije na kraju ogleda.

Répresentation comparative des taux globaux des: protéines, aminoacidémie et aminoacidurie à la fin de l'expérience.

Zapaža se da je ukupna **aminoacidemija** (prema α -amino N krvne plazme) povećana u obje deficitarne grupe, u odnosu na kontrolne grupe. Istu tendenciju pokazuje i **aminoacidurija** (prema α -amino N urina).

U deficitarnim grupama povećano je izlučivanje i ukupnog azota putem urina. Zapaža se interesantno povećanje odnosa izlučenog azota putem urina (izraženog u μ g) na 1 mg konzumiranog azota. Na startu sve grupe imaju isti odnos, bez signifikantnih razlika. Međutim, tokom odvijanja ogleda, dolazi do povećanja količine izlučenog azota putem urina u odnosu na jedinicu konzumiranog azota, i to kod obje deficitarne grupe, što ilustruje slika No 2.



Slika No 2.

Odnos azota izlučenog putem urina i konzumiranog azota (ng/1 mg).
 Rapport de l'N excrété par l'urine et de l'N consommé avec la nourriture (µg/1 mg).

U jetri svih eksperimentalnih životinja nađena je potpuna ujednačenost zastupljenosti proteinskog azota u ukupnom azotu jetre. Interesantno je zapažanje da deficitarna škrobna grupa ima najniži ukupni azot, proteinski azot i α-amino azot. Ova grupa ima i najveći indeks izlučenog azota.

TABELA II.

PACOVI — grupe	J E T R A (suha odvaga)			JETRA (svježa odvaga)
	prot. N g/100 g	ukupni N g/100 g	prot. N ukup. N × 100	α-amino N mg/100 g
Skrob — B ₁	10,66 ± 0,12 (10,34 — 10,98)	12,10 ± 0,12 (11,77 — 12,43)	88,00 ± 0,15 (87,52 — 88,48)	11,93 ± 0,80 (8,91 — 14,95)
Skrob kontrola	11,25 ± 0,25 (10,68 — 11,82)	12,66 ± 0,20 (12,21 — 13,11)	88,70 ± 0,62 (87,3 — 90,1)	16,93 ± 1,14 (12,78 — 20,00)
Dekstrin — — B ₁	11,10 ± 0,32 (10,18 — 12,02)	12,49 ± 0,27 (11,71 — 13,27)	88,80 ± 0,70 (86,78 — 90,82)	17,05 ± 1,47 (11,55 — 22,55)
Dekstrin kontrola	11,33 ± 0,33 (10,58 — 12,08)	12,77 ± 0,32 (12,05 — 13,49)	88,70 ± 0,49 (87,6 — 89,8)	21,39 ± 1,16 (18,01 — 24,69)

TABELA II.

Nivoi azota u jetri, uz obračunati odnos proteinski N/ukupni N.

Les taux de l'N dans le foie, avec le rapport calculé N protéique/N total.

Ovi međusobni odnosi azotnih sastojaka jetre, sa svojim varijacijama, imaju određenu dosljednost i u zastupljenosti težina jetri u ukupnoj tjelesnoj težini, po svim eksperimentalnim grupama, prema obračunu datom u Tabeli No III.

TABELA III.

PACOVI — grupe	J E T R A (svježa odvaga)	
	težina jetri u g.	$\frac{\text{težina jetri}}{\text{težina život.}} \times 100$
Skrob — B ₁	10,22 ± 0,6	4,61 ± 0,18
	(8,38 — 12,05)	(4,11 — 5,11)
Skrob kontrola	10,29 ± 0,6	4,06 ± 0,19
	(8,86 — 11,72)	(3,63 — 4,49)
Dekstrin — B ₁	10,37 ± 0,57	4,61 ± 0,25
	(8,76 — 11,98)	(3,88 — 5,34)
Dekstrin kontrola	9,14 ± 0,27	4,03 ± 0,17
	(8,53 — 9,75)	(3,64 — 4,42)

TABELA III.

Apsolutne vrijednosti težina jetri po grupama, uz obračunati odnos na tjelesnu težinu.

Les poids des foies — par groupes, avec le rapport calculé poids de foie/poids corporel.

Obje deficitarne grupe imaju potpuno isti odnos težina jetri na tjelesnu težinu, a isto tako međusobno jednak odnos imaju i kontrolne grupe. Kod kontrolnih grupa jetra čini znatno manji postotak tjelesne težine. Razlike deficitarnih i kontrolnih grupa su statistički signifikantne. Prema ovim nalazima može se konstatovati povećanje mase jetre u odnosu na ukupnu tjelesnu težinu u nedostatku vitamina B₁, odnosno uočava se podatak da u deficitarnim grupama smanjenje tjelesne težine nije praćeno paralelnim smanjenjem mase jetre.

Skrobna pogača kojom su hranjeni pacovi, u prosjeku je sadržavala 2,79 g% ukupnog azota na suhu materiju.

Dekstrinska pogača sadržavala je 2,76 g% azota na suhu materiju.

Prosjek ukupnog azota u bazalnim režimima ishrane bio je prema tome 2,77 g% na suhu materiju.

DISKUSIJA

Dobijeni rezultati ukazuju na određene razlike u metabolizmu azotnih materija, koje se u nedostatku tiamina manifestuju u zavisnosti od ugljenohidratske komponente hrane. Međutim, nekoliko pokazatelja i kod kontrolnih grupa ukazuju na značaj ugljenohidratske komponente u hrani, pri prometu azotnih materija u organizmu. Odrasli ugljenohidratske komponente ishrane na metabolizam masti i bjelančevina proučavao je Chang-Yet-Oy (38), i naši nalazi idu u prilog njegovih konstatacija.

Isto tako naši nalazi kompletiraju u pojedinim područjima sadašnje rezultate Spivey-a i saradnika (1), Womack-a i saradnika (2), kao i Harper-a sa saradnicima (39).

Naš podatak o kretanju tjelesnih težina upućuje na komparaciju sa postojećom hipotezom, prema kojoj bi »dekstrin mogao dovesti do povećanja intestinalne biosinteze nekih aminokiselina putem mikroorganizama« (40), koju naši nalazi ne bi podržali, kao što su je dobrim dijelom opovrgla i detaljna ispitivanja Spivey-a i sar. (1). Na bazi ovih proučavanja došlo se je do spoznaje da je povećana konzumacija hrane uz dekstrin kao ugljenohidratsku komponentu direktno povezana za fizičke i hemijske osobine ovog ugljenog hidrata, a daleko manje za indirektan nutritivni efekat.

Prema ovim nalazima, mogućnost biosinteze tiamina, uz dekstrin kao ugljenohidratsku komponentu, koju su i neki raniji autori osporavali, bila bi najvjerovatnije isključena.

Smanjenje apetita u skrobnoj deficitarnoj grupi je bilo osjetno, te je pad tjelesne težine, pored ostalog, i rezultat manjeg konzumiranja hrane. Ovdje se je nedostatak tiamina jače ispoljavao u odnosu na količine konzumirane hrane, te se na bazi ovog podatka, kao i ostalih pokazatelja u našim rezultatima, ne može govoriti o zadovoljavajućem iskorištavanju eventualno sintetisanog tiamina, uz skrob kao ugljenohidratsku komponentu hrane.

Rezultat, koji na vrlo interesantan način ukazuje na ulogu ugljenohidratske komponente hrane pri sastavljanju eksperimentalnih režima ishrane je razlika u nivou plazminih bjelančevina na skrobnoj, odnosno dekstrinskoj ishrani.

Zapažanja koja smo već ranije iznijeli (29) da se u nedostatku tiamina povećava nivo slobodnih aminokiselina u krvnoj plazmi i u urinu, potvrđena su i u ovom radu, s tim što smo konstatovali da su povećanja α -amino N krvne plazme u obje deficitarne grupe u odnosu na svoje kontrole ista. Obračunom t-testa utvrđena je izrazita signifikantnost ovih razlika: kontrolna skrobna i deficitarna skrobna grupa $p < 0,001$, a kontrolna dekstrinska i deficitarna dekstrinska grupa $p < 0,01$. Ovaj podatak takođe ukazuje na nemogućnost korištenja endogenog tiamina na skrobnoj hrani, u našim eksperimentalnim uslovima. Činjenica da je nivo α -amino N u krvnoj plazmi deficitarne skrobne grupe $6,13 \text{ mg}^0/\%$, a u kontrolnoj skrobnoj grupi $4,68 \text{ mg}^0/\%$ ubjedljivo ilustruje ovu postavku. Razlike ovih nivoa su statistički signifikantne ($p < 0,001$).

Dinamika aminoacidemije u krvnoj plazmi dekstrinskih grupa takođe jasno ukazuje na razlike ($5,99 \text{ mg}^0/\%$ deficitarna grupa i $4,38 \text{ mg}^0/\%$ kontrolna grupa), te isključuje dekstrin kao pogodnu ugljenohidratsku komponentu za zadovoljavajuću biosintezu, odnosno iskorištavanje endogenog tiamina.

Izlučivanje slobodnih aminokiselina putem urina, mjereno preko azota slobodnih aminokiselina, je takođe povećano u obje deficitarne grupe i razlike sa odgovarajućim kontrolama su statistički signifikantne ($p < 0,05$). Egzaltirani katabolizam azotnih materija uz smanjeni anabolizam rezultira i u povećanoj aminoaciduriji, što potvrđuju kako zapažanja Binnet-a o ulozi tiamina u metabolizmu azotnih materija, tako i naša ranija zapažanja (25, 29).

Izlučivanje globalnog azota putem urina, obračunavano na 1 mg konzumiranog azota, pokazuje da u drugom dijelu ogleđa (posljednje 4 sedmice) dolazi do povećanja ekskrecije za 28% u skrobnoj deficitarnoj grupi, odnosno za 17% u dekstrinskoj deficitarnoj grupi. Veće izlučivanje azota putem urina može također da ukazuje na smanjeni anabolizam azotnih materija u deficitarnim grupama.

Smatra se da organizam ne kataboliše tkivne proteine u većem stepenu od stepena kojim može oksidisati sadržane aminokiseline u njihove degradacione proizvode. Chung Wu (41) je zapazio tokom gladovanja uporedno smanjenje sadržaja bjelančevina jetre i ukupnog α -amino N jetre. U našim eksperimentalnim uslovima zapaža se niži sadržaj amino N u jetri životinja na skrobnoj hrani, u odnosu na jetre životinja hranjenih dekstrinom. Takođe se javlja i signifikantna razlika između kontrolnih i odgovarajućih deficitarnih grupa.

Ovi analitički podatci o azotnim sastojcima jetre ukazuju na razlike u metabolizmu azotnih materija između kontrolnih i deficitarnih grupa, dokazujući potrebu učešća tiamina u određenim fazama. Isto tako naši pokazatelji o dinamici azotnih materija u jetri ukazuju na značaj zastupljene ugljenohidratske komponente u režimu ishrane pri proučavanju metabolizma azotnih materija. Ovi nalazi se mogu dovesti u sklad sa rezultatima Chang-Yet-Oy-a (38), koji su također našli povezanost ugljenohidratske komponente hrane sa metabolizmom proteina.

U deficitarnim grupama jetra čini veći postotak tjelesne težine u poređenju sa kontrolnim grupama, i povećanje je u našim ogledima jednako za obje deficitarne grupe. Naime, određene deficitarnosti u metabolizmu bjelančevina, kao i neuravnotežena ishrana, odnosno nedostatak proteina u hrani, dovode do povećanja jetre, koja po zastupljenosti može dostići i 4,7% tjelesne težine, prema 4,1% koje se uzima kao vrijednost normalne zastupljenosti težine jetre u tjelesnoj težini. Istraživanja Sanahuje i saradnika (42) idu u prilog naših konstatacija.

Deficitarne grupe imaju niži nivo aminokiselinskog »pool-a« jetre, u poređenju sa kontrolnim grupama i razlike su signifikantne. Međutim, podatak da dekstrinske grupe imaju veći »pool« u odnosu na skrobne grupe je isto tako vrijedan razmatranja u našim daljim istraživanjima.

Na bazi naših pokazatelja dinamike azotnih materija u jetri dolazi se do vjerovatne pretpostavke da nedostatak tiamina ima odraza na intenzitet metaboličkih procesa u jetri, koji je povezan i sa vrstom ugljenohidratske komponente u hrani.

Naši nalazi u potpunosti potvrđuju postavku Rerat-a (38) da se metabolizam flore orijentiše prema brzini prolaza hrane kroz razne dijelove i rezervoare digestivnog trakta, a da na njega utiču i fizička i hemijska priroda supstrata, koji služi kao sredina »kulture«.

Stepen iskorištavanja proizvoda mikrobijalnog metabolizma od strane domaćina je bezuslovno vezan za mjesto gdje se ti proizvodi stvaraju, te se i prema našim nalazima caecum ne pokazuje kao pogodno mjesto za resorpciju u njemu sintetisanog tiamina.

ZAKLJUČAK

Naša proučavanja uticaja ugljenohidratske komponente na biosintezu odnosno resorpciju tiamina u intestinalnom traktu odraslog pacova, praćena kroz dinamiku azotnih materija u jetri, krvi i urinu, ukazuju na slijedeće:

- a) U deficitarnim grupama (nedostatak tiamina) kako na dekstrinskoj, tako i na skrobnoj ishrani dolazi do povećanja globalne aminoacidemije i aminoacidurije, koje se značajno razlikuju od nivoa odgovarajućih kontrola;
- b) Eliminacija globalnog azota putem urina u odnosu na jedinicu konzumiranog azota povećana je u obje deficitarne grupe;
- c) U deficitarnim grupama jetra čini veći postotak tjelesne težine u odnosu na kontrolne grupe;
- d) U nedostatku tiamina dekstrin kao ugljenohidratska komponenta hrane manje je iskoristljiv od skroba;
- e) Prisustvo skroba u režimima ishrane namijenjenim postizanju avitaminoze B₁ ne omogućuje dovoljnu biosintezu, odnosno resorpciju eventualno sintetisanog tiamina u intestinalnom traktu odraslog pacova, te pri ovoj primjeni ne zahtijeva prethodnu dekstrinizaciju, ili nadomještanje disaharidima;
- f) Naši ogledi u trajanju od 11 sedmica ne ukazuju na pojavu »refection« odraslih pacova pri ishrani deficitarnom u tiaminu bez obzira na zastupljenost skroba ili dekstrina u režimu ishrane.

LITERATURA

1. H. E. Spivey, M. A. Kataya, M. Yoshida and A. E. Harper, *Am. J. Physiol.* **193** (1958) 479.
2. M. Womack, M. W. Marshall and A. B. Parks, *J. Nutr.* **51** (1953) 117.
3. H. M. Roscoe, *J. Hyg.* **27** (1928) 103.
4. L. S. Fridericia, P. Freudenthal, S. Gudjonsson, G. Johansen and N. Schoubye, *J. Hyg.* **27** (1928) 70.
5. S. K. Kon and E. Watchorn, *J. Hyg.* **27** (1928) 321.
6. J. Kelly and W. Parsons, *J. Nutr.* **13** (1937) 453.
7. G. Shermann and J. Smith, *The Vitamins*, 2d Ed. Reinhold Publ. Corp. New York 1931, p. 28.
8. N. B. Guerrant, R. A. Dutcher, and L. F. Tomey, *J. Biol. Chem.* **110** (1935) 233.
9. N. B. Guerrant, R. A. Dutcher, and R. A. Brown, *J. Nutr.* **13** (1937) 305.
10. S. K. Kon, P. M. Kon and A. T. R. Mattick, *J. Hyg.* **138** (1938) 1.

11. K. R. Johansson and W. B. Sarles, *Bacteriol. Rev.* **13** (1949) 25.
12. P. Hawk, B. Oser and W. Summerson, *Practical Physiol. Chemistry*, 13-ed., Ed. Mc Graw-Hill, London, 1954. p. 1147.
13. H. J. Nagase and A. Fujita, *J. Vitaminol.* **2** (1956) 102.
14. K. Nagayama and A. Fujita, *J. Vitaminol.* **3** (1957) 24.
15. M. Yano and A. Fujita, *J. Vitaminol.* **2** (1956) 209.
16. S. Hollmann, U. Herlyn und H. J. Lantzsch, *Arch. Ges. Physiol.* **277** (1962) 361.
17. S. Hollmann und U. Herlyn, *Klin. Wochschr.* **40** (1962) 98.
18. S. Hollmann und H. J. Lantzsch, *Z. Tierphysiol.* **17** (1962) 132.
19. T. B. Morgan and J. Yudkin, *Nature* **180** (1957) 543.
20. T. B. Morgan and J. Yudkin, *Proc. Nutr. Soc.* **20** (1961) 10.
21. J. E. Ford, K. M. Henry, S. K. Kon, J. W. G. Porter, S. H. Thompson and F. W. Willy, *Brat. J. Nutr.* **7** (1953) 67.
22. T. B. Morgan and J. Yudkin, *Nature* **184** (1959) 909.
23. H. Haenel und Ch. Kunde, *Zentr. Bakteri., Parasitenk. Abt. I. Orig.* **165** (1956) 107.
24. B. S. Westmann and P. L. Knight, *J. Nutr.* **74** (1961) 103.
25. L. Binnet and G. Wellers, *C. R. Acad. Sci. (T 285)* **4** (1964) 1315.
26. B. Z. Sure and J. R. Ford, *J. Nutr.* **24** (1942) 405.
27. M. Morita, T. Kanaya and T. Mineshita, *J. Vitaminol.* **14** (1968) 223.
28. M. Milenković, V. Panić i E. Kučukalić, *Yugosl. Physiol. Pharmacol. Acta* **3** (1967) 59.
29. M. Milenković, V. Panić i E. Kučukalić, *Yugosl. Physiol. Pharmacol. Acta* **3** (1967) 99.
30. W. Addison, Y. Carr et al. *The Rate in Laboratory Investigation*, 2-nd Ed. Farris and Griffith Comp. London 1949. p. 87—99.
31. F. Chatagner and O. Durieu-Trautmann, *Nature* **207** (1965) 1390.
32. C. Perraino and A. E. Harper, *Anal. Chem.* **33** (1961) 1863.
33. M. Milenković, V. Panić i E. Kučukalić, *Glasnik Društva Hemičara i Tehnol. BiH* **13—14** (1964—65) 5.
34. D. Mütting und E. Kailer, *Z. Physiol. Chem.* **332** (1963) 276.
35. D. M. Greenber and T. N. Mirolubova, *J. Lab. Clin. Med.* **21** (1936) 431.
36. M. Milenković, i V. Ukropina-Panić, *Veterinaria* **X** (1961) 69.
37. J. Awapara, *Arch. Biochem. Biophys.* **19** (1949) 68.
38. Oy. Yet Chang, *J. Nutr.* **85** (1965) 207.
39. A. E. Harper and H. E. Spivey, *Am. J. Physiol.* **193** (1958) 483.
40. A. E. Harper and A. A. Elvehjem, *J. Agr. Food Chem.* **5** (1957) 754.
41. Wu. Chung, *J. Biol. Chem.* **207** (1954) 775.
42. J. Sanahuja, E. M. Rio and N. M. Lede, *J. Nutr.* **86** (1965) 424.

INFLUENCE DU COMPOSÉ GLUCIDIQUE DE LA NOURRITURE À LA
BIOSYNTHESE ET L'UTILISATION DU THIAMINE

I. — ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE DES PROTÉINES ET DE L'AZOTE
α-AMINÉ DANS LE PLASMA SANGUIN, LE FOIE ET L'URINE DES RATS
ADULTES, CARENCÉS EN THIAMINE

Milenković M., Panić V. et Kučukalić E.

On a étudié la possibilité d'utilisation d'amidon, comme composé glucidique dans les régimes alimentaires des Rats blancs, carencés en thiamine, par rapport à la possibilité de biosynthèse dans le tract intestinal, de thiamine et de sa résorption.

L'étude comparative a été faite avec du dextrine, contenant de 20 à 30 unités de glucose. On a étudié, en même temps, la répercussion de sorte du composé glucidique, contenu dans la nourriture aux différentes phases de l'anabolisme et du catabolisme des matières protéiques.

On a constaté que l'amidon, comme «milieu de culture» de la flore digestive, ne permet pas l'approvisionnement de l'organisme du Rat adulte avec des quantités satisfaisantes de thiamine, et pour cette raison il peut être inclu, comme le dextrine d'ailleurs, dans la composition des régimes carencés en thiamine.

La dynamique des matières azotées dans le plasma sanguin, le foie et l'urine a montré des différences statistiquement significatives entre des groupes carencés et des groupes témoins, en montrant de cette manière à la fonction de thiamine dans certaines phases du métabolisme protéique.

On a remarqué aussi une influence très intéressante du composé glucidique au métabolisme des matières protéiques.

Primljeno 10. marta 1970.
INSTITUT DE CHIMIE —
FACULTÉ DES SCIENCES —
INSTITUT DE BIOCHIMIE —
FACULTÉ DE MÉDECINE VÉTÉRINAIRE
UNIVERSITÉ DE SARAJEVO

UTJECAJ DMSO NA AKTIVNOST UREAZE

Z. Pujić, B. Kamhi—Danon, J. Ignjatović

Kemijski institut, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu

Ispitivani su efekti DMSO na aktivnost ureaze koja je izolirana iz leguminoze »Jack been«. Utvrđeno je da postoji efekat DMSO na aktivnost ureaze u ovoj reakciji.

Dimetilsulfoksid (DMSO) je zbog svojih konstitucionih svojstava tipičan aprotinski rastvarač. Pokazuje svojstvo da poput vode prolazi kroz ćelijske membrane, pa je supstanca od naročito značaja za ispitivanje biokemijskih mehanizama u živim ćelijama.

Dimetilsulfoksid solvatizira pretežno katjone. Posljedica ovoga je generalna sposobnost DMSO da utječe na brzinu fermentima kataliziranih biokemijskih procesa.

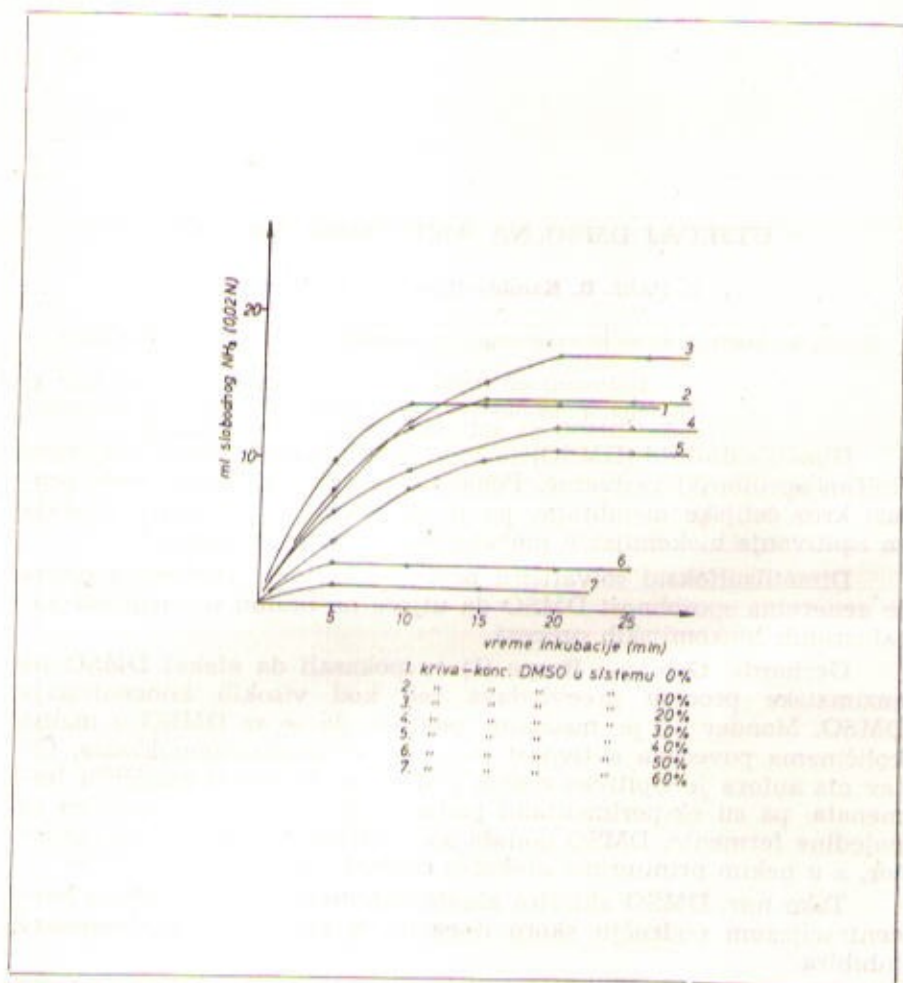
Gerhards, Gabian i Raspe (1) su pokazali da efekat DMSO na enzimatske procese preovladava tek kod visokih koncentracija DMSO. Monder (2) je, međutim, pokazao da se sa DMSO u malim količinama povećava aktivnost pankreasne dezoksiribonukleaze. Čitav niz autora je ispitivao efekte DMSO na aktivnost različitih fermentata, pa su eksperimentalni podaci pokazali da se specifično za pojedine fermente, DMSO ponaša kao aktivator, reaguje kao inhibitor, a u nekim primjerima efekat u cijelosti izostaje.

Tako npr. DMSO aktivira alanin dehidrogenazu u širokom koncentracijskom području skoro linearno, a glutamin dehidrogenazu inhibira.

Općenito, za sada nema suštinskog objašnjenja zbog čega se DMSO kao aprotinski rastvarač ponaša različito za grupe fermentata srodnog mehanizma djelovanja.

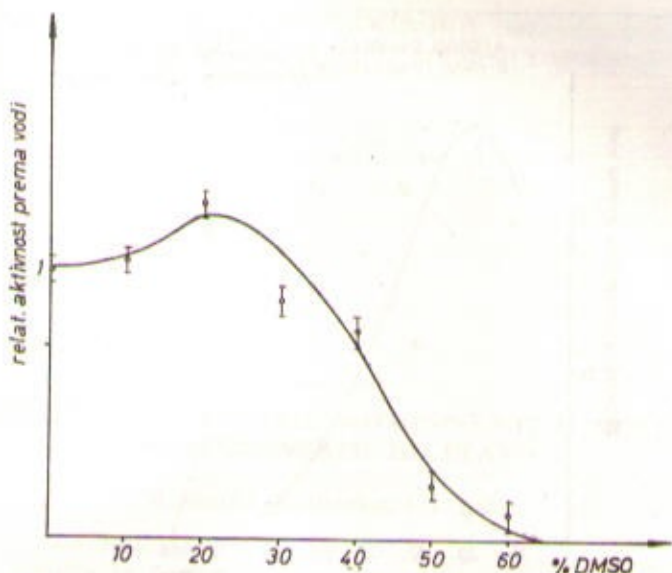
Mi smo testirali utjecaj DMSO na aktivnost ureaze koja je izolirana iz leguminoze »jack been«. Izolacija i prečišćavanja provedeni su po metodi Sumner-a, parcijalnim taloženjem sa 31,6% acetonom. Priređeni osušeni uzorci ureaze korišteni su za određivanje denaturacionog koncentracijskog područja DMSO u vodi i za utvrđivanje oblasti inhibicije ureaze.

Apsolutna aktivnost ureaze nije određivana, nego je aktivnost od 0,1 mg ureaze na 1 ml 0,3%-tne otopine uree u vodi označena kao relativna jedinična vrijednost, pa je prema ovom podatku utvrđivana aktivnost istovjetnog sistema u kome je voda postepeno zamjenjivana sa DMSO.



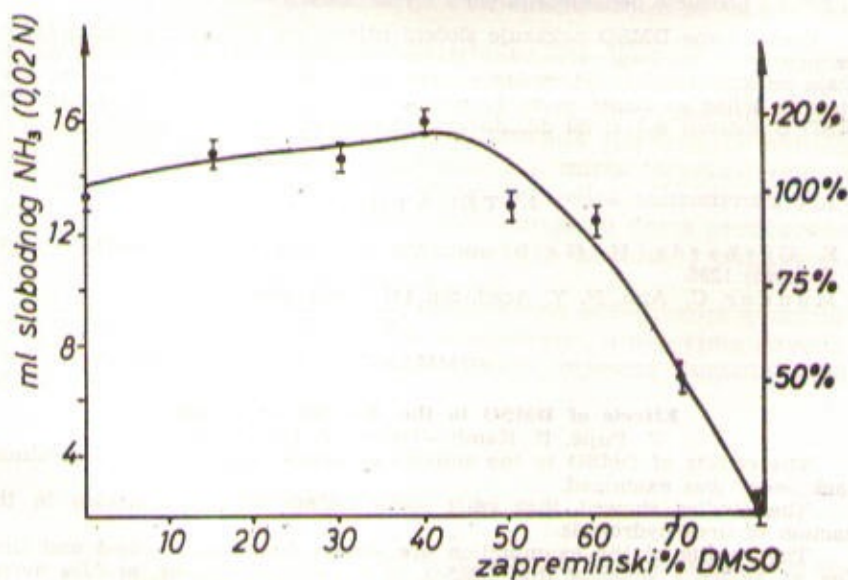
Na dijagramu br. 1

Pokazan je tok reakcije za sisteme sa različitim sadržajem DMSO. Količine fermenta, uree i fosfatnog pufera su konstantne. Slijedi da se općenito sa porastom koncentracije DMSO usporava reakcija razlaganja uree na amonijumkarbonat; da se sa cca 60% DMSO u sistemu, reakcija praktično zaustavlja; da se povećanjem koncentracije DMSO od 0—20% remeti ravnotežno stanje reakcije i to tako da se kod 20—30% DMSO u sistemu dobije najveći prinos u razlaganju uree na amonijumkarbonat.



Dijagram br. 2

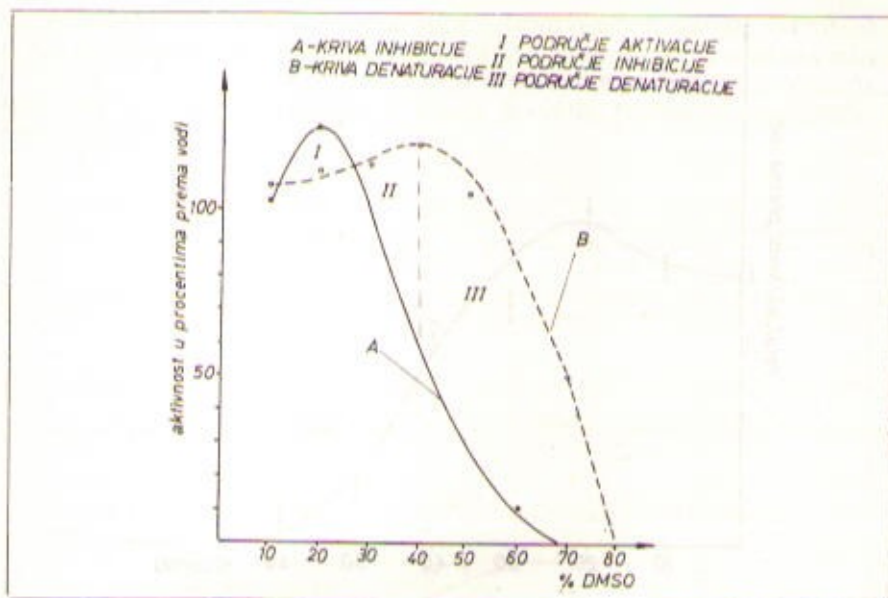
Kriva denaturacije uree u DMSO određena je tako da je jedinična količina suhe ureaze držana po 2 sata u DMSO sa različitim sadržajem vode, a zatim u sistem dodavana voda i urea do željenih koncentracija.



Dijagram br. 3

Prikazuje krivu denaturacije iz koje slijedi da do 40% DMSO denaturacija ne nastupa; da se kod 70% DMSO 50% fermenta denaturiraju za 2 sata na 37°C, a u 80% DMSO za ovo vrijeme cijela količina fermenta je denaturisana.

Na osnovu ovih mjerenja razlučena je oblast inhibicije ureaze u DMSO od oblasti denaturacije.



Na dijagramu br. 4

Označena su koncentracijska područja gdje DMSO aktivira ureazu (do 20%) i područje denaturacije (40% i više DMSO).

Prema tome DMSO pokazuje složeni utjecaj na ureazu u reakciji hidrolize uree. On pomjera ravnotežno stanje reakcije u korist produkta do sadržaja od 20% DMSO. Od 20—40% DMSO usporava reakciju i pomjera ravnotežu u prilog supstrata mada ne nastupa denaturacija fermenta. Iznad 40% DMSO u sistemu dolazi do denaturacije fermenta.

LITERATURA

1. E. Gerhards, H. Gaibian and G. Raspe, *Arzneimittel-Forsch.* **15** (1965) 1295.
2. Mõnder C, *Ann. N. Y. Acad. Sci* **141** (1967) 3000.

SUMMARY

Effects of DMSO to the Activity of Urease

Z. Pujić, B. Kamhi—Danon, J. Ignjatović

The effects of DMSO to the activity of urease isolated from leguminose »jack bean« was examined.

The studies showed that exist some DMSO effects to urease in the reaction of urea-hydrolysis.

The results of the examination are shown diagrams No 1—4 and they give an evidence showing that DMSO, in a concentration up to 20% moves the equilibrium in favor of the product, from 20—40% moves the equilibrium in favor of the substrate, although denaturation of ferment does not take place.

Above 40% DMSO ferment is denaturated.

Primljeno 30. oktobra 1970.
 INSTITUTE OF CHEMISTRY
 FACULTY OF SCIENCES
 UNIVERSITY OF SARAJEVO

ISPITIVANJE TANIDNIH KOMPONENTI U NEKIM MEDITERANSKIM BILJKAMA

D. Murko, Z. Devetak i T. Pašić

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu
i Katedra za hemiju Poljoprivrednog fakulteta u Sarajevu

Izvršena su određivanja tanidnih komponenti u nekim mediteranskim biljkama sa otoka Hvara. Određivanja su izvršena klasičnim metodama, oficijelnim za tanide, kao i UV-spektrofotometrijom i kromatografijom na tankom sloju silikagela.

Mnoge mediteranske biljke koriste se kao lijekovi u narodnoj i oficijelnoj medicini, a također i kao industrijske sirovine za proizvodnju eteričnih ulja i štavnih ekstrakata (1). Među ove biljke spadaju i kadulja (*Salvia officinalis* L.), lavanda (*Lavandula hybrida* Rev.), ružmarin (*Rosmarinus officinalis* L.), mirta (*Myrtus communis* L.), erika (*Erica arborea* L.) i efedra (*Ephedra nebrodensis* Tin.). Eterična ulja i smolne komponente ovih droga su dosta proučavane, dok su podaci o tanidnim materijama vrlo oskudni i obuhvataju uglavnom kvantitativnu biodinamiku (2).

Našim određivanjima bilo je obuhvaćeno određivanje kvantitativnog sadržaja i svojstava tanidnih komponenti u uzorcima navedenih biljaka sa otoka Hvara, branih tokom mjeseca augusta 1968. godine.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kvantitativni sadržaj tanidnih materija određen je u vodenim ekstraktima droga, standardnim gravimetrijskim postupkom sa kožnim prahom (3). Određivanje svojstava tanidnih materija izvršeno je nakon njihove izolacije olovnim acetatom (4), standardnim kvalitativnim reakcijama i spektrofotometrijski na UV-spektrofotometru UNICAM SP-500. Identifikacija degradacionih produkata nastalih u toku alkalnog taljenja (5) pojedinih tanida izvršena je

Rad referiran na I jugoslavenskom kongresu za industrijsku hemiju u Beogradu, juna 1969.

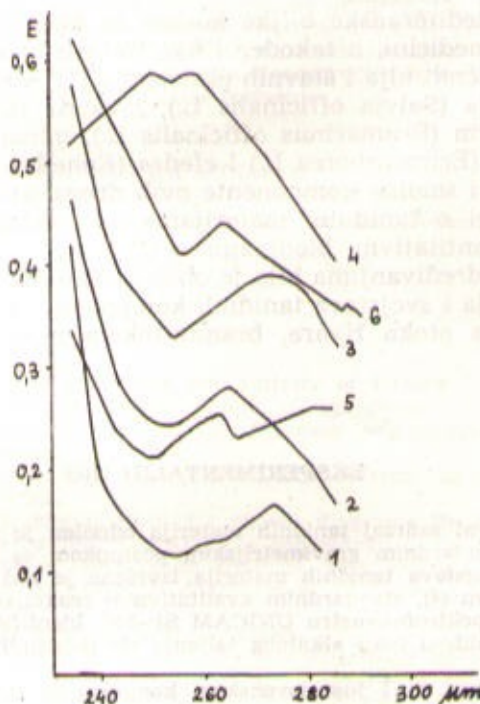
metodom kromatografije na tankom sloju silikagela G (E. Merck—Darmstadt), uz upotrebu smjese etilacetata, mravlje kiseline i kloroforma (p. a. E. Merck) u omjeru 40:10:50, kao eluenta za razvijanje. Kao reagensi za izazivanje poslužili su 2%-tna vodena otopina feriamonijum sulfata, odnosno diazotirani benzidin (6). Rezultati ovih određivanja prikazani su u tabeli br. 1.

TABELA 1.

Pregled sadržaja i reakcija tanida ispitivanih mediteranskih biljaka

Droga	Sadržaj tanida u %					Degradacioni produkt pri taljenju sa KOH
		Br-vodom	H-CHO	Fe ²⁺	KCN	
Kadulja	4,7	talog	talog	zelen	—	pirokatehin i protokatehu-kiselina
Lavanda	5,8	"	"	zelen	—	protokatehu-kiselina
Ružmarin	7,2	"	"	zelen	—	"
Mirta	6,8	"	"	plav	+	pirogalol
Erika	4,3	"	"	zelen	+	hidrohinon
Efedra	6,3	"	"	zelen	+	pirokatehin

Spektrofotometrijskim određivanjem apsorpcije UV-svjetlosti 0,02%-tnih vodenih otopina izoliranih tanina ispitivanih droga utvrđeno je, da su dobivene apsorpcione krive karakteristične za kondenzirane spojeve, osim u slučaju tanida mirte, koji pokazuje pirogalolna svojstva. (slika 1.)



ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja sadržaja i svojstava tanida izoliranih iz nekih mediteranskih biljaka, može se zaključiti da je njihov sadržaj u ispitivanim materijalima znatan, što ima uticaja i na djelotvornost ovih droga. Na osnovu kvalitativnih reakcija i rezultata spektrofotometrijskih određivanja proizilazi da ovi tanidi pripadaju grupi kondenziranih (pirokatehinskih) spojeva, osim tanida mirte koji je pirogalolnog tipa.

LITERATURA

1. J. Tucakov: Farmakognozija, Beograd 1948.
2. H. Diener: Drogenkunde, Leipzig 1965.
3. H. Gnam: Die Gerbstoffe und Gerbmittel, Stuttgart 1949, 62.
4. K. Freudenberg: Tannin-Cellulose-Lignin, Berlin 1933, 23.
5. D. Murko i M. Janković, Kem. Ind. (Zagreb) **17** (1969) 730.
6. C. H. Brieskorn, Pharm. Acta Helv. **24** (1949) 57.

ZUSAMMENFASUNG

UNTERSUCHUNG ÜBER GERBSTOFFEN IN EINIGE JUGOSLAWISCHEN MEDITERANPFLANZEN

von D. Murko, Z. Devetak und T. Pašić

Es wurden die Prüfungen eine Reich der mediteranischen Pflanzen von Insel Hvar, auf Inhalt der Gerbstoffen durchgeführt. Durch die klassische Methoden, UV-Spektrophotometrie und Dünnschichtchromatographie feststeht wurde, dass die Gerbstoffen (auser Mirtegerbstoff) zur Katechin-Gruppe zugehert.

Primljeno 28. oktobra 1970.
CHEMISCHES INSTITUT DER
NATURWISSENSCHAFTLICHEN
FAKULTÄT, UNIVERSITÄT —
SARAJEVO

Napomena:

Objavljeni radovi u ovom broju Glasnika koji su rađeni uz materijalnu pomoć Republičkog fonda za naučni rad SR Bosne i Hercegovine, recenzirani su od Naučnog vijeća Hemijskog instituta Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu.

Predsjednik Naučnog vijeća: **Franjo Krleža**

Članovi Naučnog vijeća: **Jela Grujić - Vasić, Milka Milenković, Vladimir Miličević, Zdravko Pujić, Predrag Radovanović, Anica Repaš, Tibor Ribar, Momir Savić, Tibor Škerlak**