

*Handwritten signature*

# GLASNIK

DRUŠTVA HEMIČARA  
NR BOSNE I HERCEGOVINE

*Handwritten signature*

2

SARAJEVO 1953



# GLASNIK

DRUŠTVA HEMIČARA NR BOSNE I HERCEGOVINE

Glavni urednik:

*Prof. dr. Mladen Deželić*

Odgovorni urednik:

*Profesor Husnija Kurt*

2

SARAJEVO 1953



**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMISTES**  
**DE LA REPUBLIQUE POPULAIRE DE BOSNIE ET HERZEGOVINE**

Sarajèvo 1953.

Ann. II. Vol. 2

---

Rédacteur en chef:

**Prof. Dr. Mladen Deželić**

Sarajèvo, Jug Bogdana 10

Adresse de l' Administration:

**Zavod za industrijska istraživanja**

Sarajèvo, Danila Ozme 21 (Yougoslavie)



## SADRŽAJ — SAMMAIRE

### Radovi — Traveux

	Strana
S. Ilić: Motajički kaolin . . . . .	5
M. Deželić, B. Stančić i J. Grujić-Vasić: O nikotinhidratu . . . . .	19
M. Deželić i B. Stančić: O spojevima nikotina s fenolima . . . . .	29
E. Tramer: Mineralne primjese uglja . . . . .	39
H. Kurt i S. Kapetanović: Lijevi optički aktivitet ulja <i>Salviae officinalis</i> . . . . .	51
M. Deželić, J. Grujić-Vasić i B. Bobarević: Polarografsko istraživanje autooksidacije vitamina C i problem njegovog stabiliziranja . . . . .	55
L. Likar: Vitamin C u plodu, čaju i marmeladi šipuraka iz okoline Sarajeva . . . . .	69
V. Gall-Palla i Z. Gall: Određivanje bjelančevina aparatom »Mikro-Elektrophorese Kern LK 30« . . . . .	79
M. Jančić: Prilog metodici određivanja holesterola u krvi . . . . .	89
H. Kurt i S. Kapetanović: Trikloretilenski ekstrakt hrastovog lišaja . . . . .	97

### Problemi naše industrije ✓

P. Radovanović: Problematika i perspektiva hemiske industrije u NRBiH . . . . .	101	✓
E. Tramer: Rekonstrukcija Destilacije drva u Tesliću . . . . .	104	✓
F. Kanceljak: Proizvodnja celuloze . . . . .	107	
V. Špicer: Proizvodne mogućnosti barijevog sulfata ( <i>Barium sulfuricum</i> pro Röntgen) . . . . .	111	✓
E. Tramer: Perspektivni razvoj koksare »Boris Kidrič« u Lukavcu . . . . .	117	✓
B. Marčić: Formaldehid . . . . .	129	✓

### Problemi nastave

K. Kosmaenko: Organizacija i nastavni plan u tekstilnim tehničkim školama . . . . .	134
K. Kosmaenko: Problem školovanja nastavničkih kadrova za niže stručne škole . . . . .	138

### Društvene vijesti

II redovna glavna skupština Društva hemičara NRBiH . . . . .	140
Rad Društva poslije druge glavne godišnje skupštine, održana 8 II 1953 g. do izlaženja druge knjige »Glasnika« . . . . .	148
Recenzije . . . . .	149



## MOTAJIČKI KAOLIN

Slavko Ilić

Pojave raspadanja motajičkog granita uočene su na površini na više mesta granitnog lakolita Motajice planine, najstarijeg granitnog masiva Bosne.

Nedaleko od Bosanskog Kobaša, koji leži sa desne strane, neposredno pored reke Save, otkriveno je nedavno jedno nalazište kaolina u slivu Grebskog i Kamenog potoka koji se kod Kobaša ulivaju u Savu.

Ova dva potoka presekla su moćni sloj humusa, koji je inače karakterističan za ovu planinu, prekrivenu gustom belogoričnom šumom, te su se zasekli u granitnu masu tako, da se u duboko usećenim delovima razgolićenog granita pojavljuje njegova kaolinisana zona.

U ovim erozionim zasecima potoka izbijaju u granitu nepravilno poređane vene i relativno tanke žice jedrog kvarca kroz koje se isprepliću limonitni tokovi. Ovde su feldspati pretrpeli najjaču ataku hidrotermalnih procesa i snažno napadnuti pretvarali se u kaolin. Masa kaolina, natopljena površinskim vodama poprima konzistenciju testa, snežno je bele boje, usled čega se lako zapaža i izdvaja u ovom masivu.

Kaolinizacija feldspata najjače je izražena pored ovih kvarcnih žila. U koliko su ove žile kvarca bliže jedna drugoj, spajaju se zone kaolinisanog feldspata te je i procenat kaolina u ovakvoj masi veći. Obratno, sa većim razmakom kvarcnih žila, sadržaj kaolina u masi smanjuje se. Možemo, prema tome zaključiti, da je variabilnost u procentu kaolina ovisna o rastojanju žila kvarca, pod istim uslovima.



Ispitivanja, koja su do sada izvršena, pokazuju, da se radi o visoko kvalitetnom materijalu, koji će biti dragocen za našu mladu keramičku industriju.

Zasad su uočene i odabrane za ispitivanje tri vrste kaolinisane mase-sirovine.

Prvu vrstu sačinjava sirovina koja se nalazi neposredno pored žila kvarca. Ova zona, na površini, ne doseže više od jednog metra u širinu računajući sa obe strane kvarcne žile. Ispitivanje o dubinskom prostiranju ove kaolinisane zone, nije još završeno.

Tretirajući ovu sirovinu, hemiske analize pokazale su sledeći sastav:

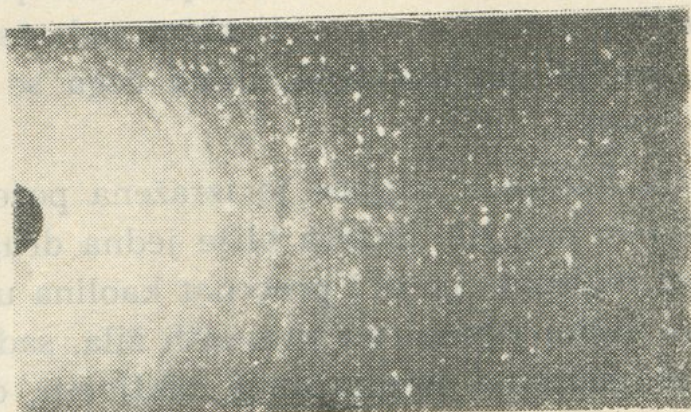
vлага: 0,45 %

kod 110° C osušeni uzorak ima sastav:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	57,29 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	28,10 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,20 %
CaO . . . . .	0,10 %
MgO . . . . .	0,00 %
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,00 %
K <sub>2</sub> O. Na <sub>2</sub> O . . . . .	5,22 %
gubitak žarenjem . . . . .	8,65 %

Ispitivanje slobodnog kvarca vršeno po metodi Fresenius-a, dalo je količinu od 8,99 % za gornji rezultat.

Mikroskopska analiza pokazala je, da se sirovi materijal prve vrste sastoji od kvarca, albita, muskovita i ponegde trošnog, smeđe crvenog providnog biotita. Na prisutnost zrnaca kvarca može se zaključiti i iz Debye-Sherrer-ovog dijagrama.



Slika 1 — Röntgenogram Debye-Sherrera — Zračenje Cuka Komora 57,5 mm



U mikroskopskom preparatu zapaža se po koji listić hlorita koji se prepoznaje po jasnom, pozitivnom reljefu i po karakterističnoj lavendulasto plavoj interferencionoj boji među ukrštenim nikolima.

Drugu vrstu sirovine čini materijal koji se nalazi između kvarcnih žila čiji je razmak relativno mali, ali ne veći od 3 metra.

Provedenom hemiskom analizom, utvrđeno je, da sadrži:

vlaga: 0,38 %

kod 110° C osušen uzorak ima sledeći sastav:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	61,55 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	22,80 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,25 %
CaO . . . . .	0,75 %
MgO . . . . .	0,10 %
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,00 %
K <sub>2</sub> O. Na <sub>2</sub> O . . . . .	7,85 %
gubitak žarenjem . . . . .	5,10 %

Treću vrstu čini sirovina koja se odabere između žila kvarca i gde je razmak veći od 3 metra. Ova sirovina dala je sledeći hemiski sastav:

vlaga: 0,42 %

kod 110° C osušeni uzorak dao je sledeći sastav:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	65,03 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,08 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,81 %
CaO . . . . .	1,15 %
MgO . . . . .	0,19 %
K <sub>2</sub> O. Na <sub>2</sub> O . . . . .	10,09 %
gubitak žarenjem . . . . .	3,03 %

#### *Odvajanje kaolina iz sirovine*

Odvajanje kaolina iz sirovine izvršeno je muljenjem pomoću sita i flotacijom pomoću žlebova.

Za ove probe uzeta je količina od tri hiljade kilograma sirovine prve, druge i treće vrste.

Izvršene su probe sa sve tri vrste sirovine.

Muljenjem su postignuti sledeći rezultati:



I. Proba sa sirovinom prve vrste.

Za ovu probu uzeta je količina od 106 kg. sirovine prve vrste.

Sejanjem na sitima raznih otvora dobiveno je nekoliko frakcija kako sledi:

### 1. Prva frakcija

Sejanjem na situ od 900 otvora/cm<sup>2</sup> dobio se ostatak na situ 49,81% od ukupno uzete količine sirovine. Dakle, kroz ovo sito prošlo je 50,19% sirovine.

Ostatak na situ dao je sledeći hemiski sastav:

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	64,69%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	21,24%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	0,10%
CaO	. . . . .	0,64%
MgO	. . . . .	tragovi
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	6,34%
K <sub>2</sub> O	. . . . .	3,68%
H <sub>2</sub> O	. . . . .	0,30%
gubitak žarenjem	. . . . .	3,07%

Mikroskopski preparat priređen iz spomenutog ostatka (preparat F-900) naročito je bio prikladan za određivanje plagioklasa, koji često dolazi u polisintetskim sraslacima. Pomoću Beckeove linije određeno je, da je indeks loma plagioklasa uvek manji od indeksa loma kanadskog balsama.

a) Teodolitno-mikroskopskim određivanjima dobiveni su za sastav jednog zrna pomoću sraslačkih lamela ovi podatci:

$$L = 15\frac{3}{4}^{\circ}; 74\frac{3}{4}^{\circ}; 89^{\circ} \text{ — } \perp (010); 3\% \text{ An}; 1^{\circ} \text{ NO}$$

Za rešavanje bio je upotrebljen Nikitinov dijagram (lit. 4 tabela VII).

b) Na drugom jednom zrnu, izlazile su obe optičke osi, pa je merenjem određen ugao optičkih osi:

$$2 V = + 84^{\circ}$$

c) Na trećem zrnu u jednom od oba sraslaca dobiven je direktnim merenjem položaja obih optičkih osi ugao:

$$2 V = + 82^{\circ}$$

a sraslački šav dao je za sastav plagioklasa:

$$D \frac{1}{2} 15^{\circ}; 74\frac{1}{2}^{\circ}; 87^{\circ} \text{ — } \perp (010); 2\% \text{ An}; 2^{\circ} \text{ NO}$$

Vidljivo je, da se radi o albitu, koji sadrži tek neznatnu količinu izomorfno primešanog anortita.



U ovom preparatu izmereno je i nekoliko zrna muskovita, koja je lako prepoznati po većem indeksu loma od indeksa kanadskog balsama i po uglu optičkih osi, čija veličina (pretpostavljajući indeks loma  $N_m = 1,60$ ) izmerena je

$$2 V = - 35^\circ$$

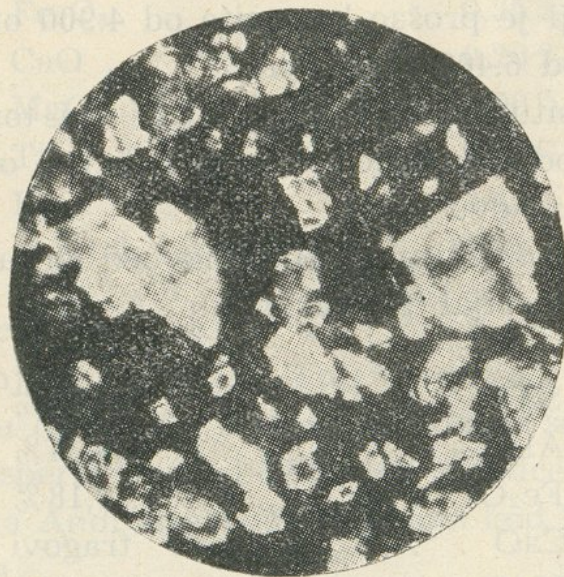
Dva daljnja zrna dala su:

$$2 V = - 34\frac{1}{2}^\circ \text{ i } - 35^\circ$$

Na poslednjem zrnu, određena je i dispersija ugla optičkih osi  $r > v$ .

Preseci okomiti na oštru raspolovnicu pokazuju slab dvolom. Naprotiv preseci, u kojima se razabira cepljivost i koji su u preparatu veoma retki, pokazuju visoko interferencione boje. Retkost tih spomenutih preseka lako je objasniti time, što slobodne ljuštice muskovita, pri priređivanju preparata, zauzimaju položaj paralelan baznoj cepljivosti t. j. okomit na oštru raspolovnicu.

Mikroskopski snimak ostatka na situ prve frakcije F-900 prikazan je na slici 2.



Slika 2 — Mikroskopski snimak preparata F-900 među ukrštenim nikolima; uveličanje  $45\times$

## 2. Druga frakcija

Materijal koji je prošao kroz sito od  $900 \text{ otvora/cm}^2$  prosejan je na situ od  $4.900 \text{ otvora/cm}^2$ . Taj materijal predstavlja drugu frakciju.

Ostatak na situ od  $4.900 \text{ otvora/cm}^2$  iznosio je ukupno  $12,3\%$  u odnosu na uzetu sirovinu od  $106 \text{ kg}$ . Kroz sito je prošlo  $33,4\%$  od celokupne količine materijala od  $106 \text{ kg}$ .



Hemiska analiza ovog ostatka na situ od 4.900 otvora/cm<sup>2</sup> pokazuje ovaj rezultat:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	58,45 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	29,62 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,15 %
CaO . . . . .	0,75 %
MgO . . . . .	0,19 %
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,98 %
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,37 %
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,26 %
gubitak žarenjem . . . . .	3,68 %

Mikroskopski preparat iz materijala koji je ostao na situ od 4.900 otvora/cm<sup>2</sup> pokazuje sličnu sliku kao i preparat F-900, samo izgleda, da albita u ovoj frakciji ima više. To je najzad u skladu i sa hemiskim analizama.

### 3. Treća frakcija

Materijal koji je prošao kroz sito od 4.900 otvora/cm<sup>2</sup> dalje je prosejan na situ od 6.400 otvora/cm<sup>2</sup>.

Ostatak na situ od 6.400 otvora/cm<sup>2</sup> pri tom sejanju iznosio je svega 1,5% u odnosu na celokupnu količinu od 106 kg. sirovog materijala uzetog za ovu probu.

Ostatak na ovom situ je potpuno beo, zrna su sitna, i predstavlja vredan materijal za keramiku. Analiza je pokazala ovaj sastav:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	56,84 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	29,34 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,18 %
CaO . . . . .	tragovi
MgO . . . . .	tragovi
Na <sub>2</sub> O . . . . .	6,09 %
K <sub>2</sub> O . . . . .	3,01 %
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,30 %
gubitak žarenjem . . . . .	3,70 %

U mikroskopskom preparatu ovog materijala merenjem sraslačkog šava i lepe kalotine na jednom zrnu plagioklasa, dobiveni su podatci za šav:

D  $1\frac{1}{2}$  13 $\frac{3}{4}$ °; 75 $\frac{3}{4}$ °; 89 $\frac{3}{4}$ ° — **⊥** (010); 6% An;  $1\frac{1}{2}$ ° SO  
a za cepljivost:



S  $82^\circ$ ;  $25\frac{1}{2}^\circ$ ;  $66^\circ$  —  $\perp(001)$ ; 6% An;  $5^\circ$  NV.

Ugao između drugog i trećeg pinakoida određen je iz stereograma opažanja. Dobiveno je:

$$(010) : (001) = 86^\circ$$

Ugao optičkih osi izmeren je opažanjem obih optičkih osi, pa je dobiveno:

$$2V = + 78\frac{1}{2}^\circ$$

#### 4. Četvrta frakcija

Supstanca koja je prošla kroz sito od 6.400 otvora/cm<sup>2</sup> ostavljena je u jedno kupatilo radi taloženja, pa nakon stajanja od 24 časa dekantirana je voda. Supstanca je dalje presovana kroz filter presu i nakon sušenja izmerena. Pokazalo se da sirovina prve vrste, sirovog materijala, sadrži u sebi 31,65% kaolina koji je prošao kroz sito od 6.400 otvora/cm<sup>2</sup>.

Hemiska analiza ovog kaolina daje sledeći rezultat:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	48,80 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	36,85 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,35 %
CaO . . . . .	0,20 %
MgO . . . . .	0,00 %
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,00 %
K <sub>2</sub> O. Na <sub>2</sub> O . . . . .	2,45 %
gubitak žarenjem . . . . .	11,15 %

#### 5. Peta frakcija

Daljim sejanjem materijala koji je prošao kroz sito od 6.400 otvora/cm<sup>2</sup> na situ od 10.000 otvora/cm<sup>2</sup> dobio se vrlo sitan kaolin čija je analiza disperzije ispod DIN 100 (čestice manje od 60 μ). Analiza je izvršena Andreasenovom pipetom kod 25° C u 0,005 gM/l otopini pirofosfata.

Veličina čestica izražena u mikronima:

0— 3 . . . . .	16,08 %
3— 4 . . . . .	4,09 %
4— 7 . . . . .	15,09 %
7—10 . . . . .	5,07 %
10—15 . . . . .	19,07 %
15—20 . . . . .	12,08 %
20—25 . . . . .	6,09 %
25—30 . . . . .	6,09 %
30—35 . . . . .	2,09 %



35—40 . . . . .	2,09 %
40—50 . . . . .	2,08 %
50—60 . . . . .	1,08 %

Hemiska analiza ovog kaolina daje za rezultat:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	46,73 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	37,18 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,88 %
CaO . . . . .	0,59 %
MgO . . . . .	tragovi
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,19 %
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,60 %
vlaga . . . . .	0,82 %
gubitak žarenjem . . . . .	11,03 %

Racionalna analiza izvršena po metodi Berdel dala je sledeći rezultat:

glinena supstanca . . . . .	81,45 %
kvarc . . . . .	0,35 %
feldspat . . . . .	18,27 %

a po metodi Hirsch—Dawiht:

glinena supstanca . . . . .	78,73 %
kvarc . . . . .	1,60 %
feldspat . . . . .	19,67 %

Ispitivanje vatrostalnosti ovog kaolina izvršeno je pirooskopom tipa Seger, pa je ustanovljeno, za kaolin prosejan na situ 6.400 otvora/cm<sup>2</sup> da vatrostalnost iznosi 33/34 SK što odgovara 1730/1750° C. Vatrostalnost kaolina prosejanog na situ od 10.000 otvora/cm<sup>2</sup> je, prema ispitivanjima, veća od 34 SK.

Skupljanje kod sušenja iznosi 2,82 %.

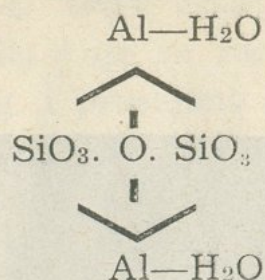
Skupljanje kod paljenja iznosi 13,99 %.

Ukupno skupljanje, prema tome je 16,81 %.

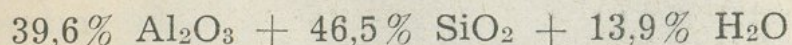
Izdvojeni kaolin, na situ od 6.400 otvora/cm<sup>2</sup> kao i na situ od 10.000 otvora/cm<sup>2</sup>, je potpuno beo, zemljast, vrlo malo plastičan, gotovo suh, a pečen na temperaturi od 1350° C daje masu snežno bele boje. Kod pojedinih primeraka pečene mase iz ovog kaolina, na nižim temperaturama ispod 1100° C, zapaža se slabo osetna nijansa ružičaste boje.



Po Wahl-u, konstitucionalna formula kaolina može se ovako predstaviti:



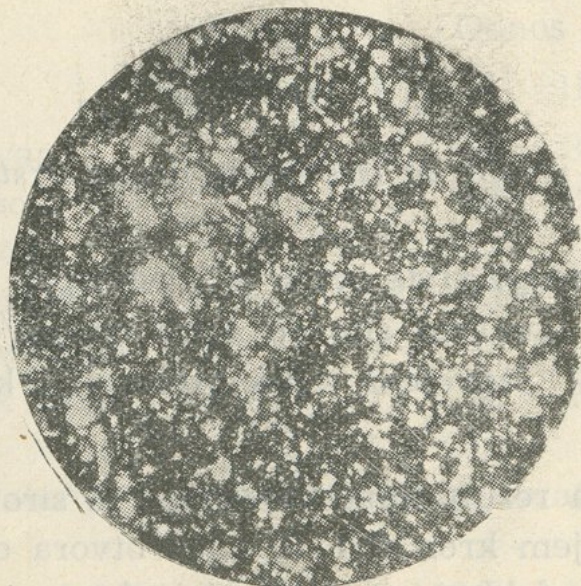
Iz ove formule proizlazi teoretski sastav za kaolin:



Upoređujući ove teoretske podatke sa dobivenim rezultatima hemiskih analiza za kaolin, vidi se koliko se dobro podudaraju u sitnijim frakcijama.

U frakcijama najsitnijeg zrna, jedva da se u mikroskopskim preparatima zapaža po koje zrno plagioklasa ili muskovita. Gotovo sva masa sastoji se od sitnozrnog kaolina, koji se reljefom slabo ističe iz kanadskog balzama. Interferencione boje su niske i ugao optičkih osa malen.

U mikroskopskim preparatima ove frakcije zapažene su retko i mrlje smeđe boje koje potiču od limonitne supstance.

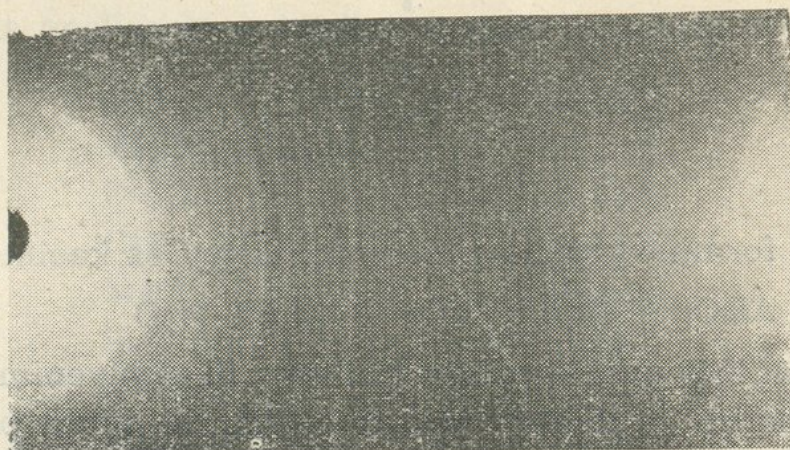


Slika 3 — Mikroskopski snimak preparata kaolina među ukrštenim nikolima; uveličanje 45×

Mikroskopski snimak kaolina iz poslednje frakcije sita, prikazan je na slici br. 3 uz linearno uveličanje od 45 puta među nikolima.



Rentgenografsko ispitivanje iste kaolinske frakcije izvršeno je po metodi Debye—Sherrer-a — slika 4.



Slika 4 — Röntgenogram Debye—Sherrera

Zračenje  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ )

Komora: cilindrična preseka 180 mm.

$\pi$

Difuzne linije rentgenograma pripadaju kaolinitu. Tačkaste linije, kao i na slici br. 1 pokazuju, da se kvarc sastoji iz razmerno velikih kristalita.

## II. Probe sa sirovinom druge vrste.

Od sirovine druge vrste uzeto je u postupak 92 kg. i cela količina je prosejana samo na sito od 4.900 otvora/cm<sup>2</sup>. Kroz sito je prošlo svega 16,7%. Izdvojena masa predstavlja kaolin pomešan sa feldspatom.

Upoređeno sa rezultatima dobivenim sa sirovinom prve vrste, gde se prosejavanjem kroz sito od 4.900 otvora dobilo 33,4% kaolina pomešanog sa feldspatom, proizlazi, da se nešto oko polovice kaolina dobilo iz sirovine druge vrste. Odatle bi se moglo zaključiti, da je i kaolinizacija ovih delova granita koji se nalazi na rastojanju od oko 3 metra između žica kvarca, bila po prilici dvostruko slabija nego u sirovini prve vrste t. j. u delovima granita koji se nalaze bliže kvarcnim žilama.



### III. Proba sa sirovinom treće vrste

Za probu sa sirovinom treće vrste, t. j. one sirovine koja se nalazi između kvarcnih žila koje su razmaknute više od 3 metra, uzeta je količina od 82 kg. i prosejana na sito na 900 otvora/cm<sup>2</sup>.

Dobio se produkt od svega 16,4 kg. ili 20,3% koji je prošao kroz pomenuto sito.

Upoređeno sa rezultatom prosejavanja sirovine prve vrste, uočljivo je, da je ovde kaolinizacija bila veoma slaba.

Spomenuta prosejana masa blede je sive boje, a pečena na temperaturi od 1350° C daje masu otvoreno smeđe boje koja potiče od nešto većeg sadržaja gvožđa, koje iznosi 3,64% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u nekoliko slučajeva.

#### Poluindustrijske probe sa kaolinom

Nekoliko poluindustrijskih proba izvršenih u Fabrici elektro-porcelana na Stupu, pokazale su, da motajički kaolin predstavlja visokokvalitetni materijal. Izrađeni predmeti, naročito izolatori, pokazali su kvalitetna svojstva koja do danas nisu dobivena ni sa jednom domaćom sirovinom.

Isprobane su mase u sastavu kaolina sa nekoliko glina, koje su dodavane kaolinu kao plastično sretstvo. Zasad su napravljene sledeće mase:

sirovina:	Odnos mase					
	broj mase: I	II	III	IV	V	VI
kaolin šlemovan	40	34	34	20	30	25
glina Švabinac	12	16	20	30	—	—
glina Kobiljača	—	—	—	—	25	30
feldspat Motajica	36	32	32	—	—	—
feldspat Makedonija	—	—	—	34	20	15
kvarcni pesak Pula	12	18	18	18	25	30

Masa br. I slabo je plastična, teško se obrađuje, ali dobro se leva.

Skupljanje iznosi 3% pri sušenju, a 10% pri paljenju na temperaturi od 1350° C. Pali se potpuno belo. Sinterovan crep homogen, pločice izlivenne ne deformišu se, već postaju potpuno staklasta i prozirna masa.

Masa br. II ima skoro ista svojstva kao i masa br. I samo što se pali na većoj temperaturi. Masa je plastičnija od mase br. I.



Mase br. III i br. IV plastične su, daju se lako obrađivati, pogodna je naročito za izradu elektroporcelana. Napravljeni su izolatori RMK-75 i N-80. Izolatori su beli, crep homogen, dobro sinte-rovani, skupljanje pri sušenju iznosi 4% a pri paljenju na temperaturi 1350° C iznosi 10%, ukupno 14%. Lom je gladak, masa staklasta, ne primećuju se nikakvi negativni tragovi ni u jezgru niti na površini izolatora.

Mase br. V i VI nisu dale najbolje rezultate zbog negativnih svojstava gline sa Kobiljače, naročito pora koje se obrazuju prilikom paljenja u peći. Obe mase primaju glazuru dobro, ali nemaju sjaja. Masa br. V je nešto bolja od mase br. VI.

Dalje probe koje će se vršiti sa dodatcima glina drugih lokalnosti i različitim procentima, pokazaće, koja će se glina i koja masa odabrati kao najbolja u proizvodnji raznih vrsta keramike, kako elektroporcelana tako i fine keramike.

### ZAKLJUČAK

O genezi kaolina na Motajici moći će se definitivno reći nakon dovršenih istražnih radova, naročito dubinskih. Dosadani rezultati upućuju na to, da se ovde radi o primarnom ležištu hidrotermalne faze. Tople vode izazvale su hemisko pretvaranje feldspata u kaolin, to jest, pod uticajem ovih toplih voda feldspati su prešli u kaolin. Ta pretvorba u otkrivenoj zoni nije išla do kraja, jer je jedan deo feldspata još ostao sačuvan, naročito onaj koji je udaljeniji od kvarcnih žila.

Pri ovom procesu feldspati su se delimično kaolinizirali. Kvarc je kao hemiski rezistentan, ostao nedirnut i nepromenjen otprilike u onoj krupnoći kako je i nastao. Radi toga i ostaje na srazmerno krupnom situ od 200 otvora/cm<sup>2</sup>, te ga u daljim frakcijama gotovo i ne nalazimo.

U sitnijim frakcijama, u prvom redu, otpada muskovit (Kliskun) dok albit, po količini, opada u istom omeru. Muskovit se, naime, pri mehaničkom usitnjavanju izazvanom prosejavanjem, zbog svoje odlične cepljivosti u smeru baze, kida u sve tanje pločice, čiji se dijametar ne menja i koji radi toga i ne mogu proći kroz finija sita. Na taj način finije frakcije pokazuju srazmerno naglo osiromašenje muskovitom, što se u hemiskim analizama ogleda u opadanju sadržaja kaliumoksida, u poređenju sa sadržajem natriumoksida, koji je vezan na albit.



Muskovitna zrnca, koja kidajući se ne menjaju bitno svoju površinu, zaostaju, prema tome, na krupnijim frakcijama, dok su se zrna albita pri pretvaranju u kaolin raspadala u sve sitnija zrnca, te radi toga lakše prolaze kroz finija sita.

Kad se međutim pređe na najfinija sita od 10.000 otvora/cm<sup>2</sup> tada naglo opada sadržaj natriuma, jer zrnca albita, ma kako ona bila usitnjena, ipak po krupnoći ne mogu dostići finoću kaolina. Na taj se način u najsitnijoj frakciji vrši obogaćivanje kaolinom. To se u hemiskim analizama odražava u naglom opadanju sadržaja natrium- i kaliumoksida, kao i u znatnom gubitku žarenjem, koji ovde (u granicama dopustivosti) možemo tumačiti kao gubitak vode. Ovaj se gubitak naglo približava teoretskom sadržaju vode za kaolin. Uz opadanje kalija koje je već pre bilo, sada dolazi i do opadanja natrija.

Frakcije koje zaostaju na sitima od 4.900 i 6.400 otvora/cm<sup>2</sup> i koje predstavljaju feldspat vrlo sitnog zrna, čine dragocenu sirovinu za industriju keramike, a kod proizvodnje elektroporcelana može se dobro upotrebiti i za spravljanje glazura.

Izvršenim probama muljenjem i flotacijom, ustanovilo se, da se odvajanje kaolina od ostalih sastojaka u sirovini može idealno izvršiti. Kaolin, kao fino disperzni materijal, pri separisanju dospeva nošen vodenom strujom neznatnog kretanja u drvenim žlebovima, do poslednjeg bazena te se u njemu taloži.

Potoci, koji protiču pored radilišta na Motajici i koji se kod Bosanskog Kobaša ulevaju u reku Savu, prolazeći put od oko 3 km. od radilišta do ušća u Savu, predstavljaju idealno sretstvo, kako za oplemenjivanje, tako i za hidrotransport kaolina do bazena, odnosno utovarnog mesta obližnjih komunikacija. Ovakav proces oplemenjivanja biće rentabilan i ekonomičan.

Izvršene hemiske, mikroskopske, rentgenske analize kao i poluindustrijski pokusi sa motajičkim kaolinom poslužiće za docnije temeljno razmatranje načina eksploatacije kao i opredeljivanja za metodu oplemenjivanja kaolina sa pomenutog nalazišta.

Nije isključeno, da će ispitivanja kaolinskih pojava na Motajici u dubljim delovima, pokazati promenu u međusobnom odnosu pojedinih komponenata.

Pri kraju ovog rada smatram za dužnost, da se zahvalim na svesrdnoj saradnji gospodinu profesoru Dr. Bariću, koji je izvršio mikroskopska ispitivanja i dao korisne sugestije kod interpretacije odvajanja kaolina.



Gospodin profesor Dr. ing. M. Paić izvršio je rentgenografski snimak, te mu se ovom prilikom zahvaljujem. Posebno zahvaljujem prijatelju dr. Poliću, geologu, na pomoći kod interpretacije geološke koncepcije nalazišta kaolina na Motajici. Dugujem zahvalnost gospodinu ing. Ramoviću, geologu, što mi je najspremnije ustupio na ispitivanje prve probe materijala koji je na Motajici našao. Zahvaljujem i ostalim saradnicima na ovom delu.

Iz Zavoda za geološka istraživanja NRBiH

#### ABSTRACT

##### Testing of quality of kaolin from Motajica.

By ing. S. Ilić Institute for geological research Sarajevo.

A short time ago a new primary seam of kaolin was found in the granite of the Motajica mountain in Bosnia, Yugoslavia. By means of research work it has been found that the feldspats had changed into kaolin under the influence of thermal water. But that process hasn't been carried completely through. The genesis which is now still in a state of supposition only, will be tested through the deep miner works which have already been undertaken.

By means of fractionation sieves it has been stated, that the amount of potassium and sodium lessens as the sieve becomes finer, potassium especially. In the finest fraction kaolin gets enriched. The influence of this process is shown in chemical analysis also. The loss through heating grows getting nearer and nearer to the theoretical amount of water in kaolin.

Tests show very good results giving the best wares just of the kaolin of Motajica. Firmness against fire is marked with over 34 SK.

#### L I T E R A T U R A :

- Salmang H., Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, Berlin, 1951.  
Jasmund K., Die silicatischen Tonminerale, 1951.  
Tućan F., Specijalna mineralogija, Beograd 1930.  
Nikitin W., Die Fedorow—Methode, Berlin 1936.  
Fresenius., Zeitschrift für Analytische Chemie, 135 Band 1952.  
Katzer F., Geologija Bosne i Hercegovine Sarajevo 1926.



## O NIKOTINHIDRATU

### Određivanje njegovog sastava fizikalno-kemijskim metodama

Mladen Deželić, Bogdan Stančić i Jela Grujić-Vasić

#### Uvod

Već je C. S. Hudson<sup>1)</sup> zapazio začudno ponašanje nikotina prema vodi. Ako se pomiješaju isti volumeni nikotina i vode nastaje jaka kontrakcija volumena, smjesa postaje gusta, i razvija se prilična toplina. Ali ako se ta otopina ugrije, odijele se dva sloja. Zanimljivo je, da se nikotin i voda miješaju u svim omjerima ispod 60° i iznad 210° C, dok se između 60° i 210° ne miješaju, bolje reći u tom je intervalu njihova međusobna topljivost ograničena. Sve je to dokazom, da nikotin stvara s vodom spoj, pa i ono ograničeno miješanje u vezi je sa stvaranjem nikotinhidrata.

Mjerenjem topline, koja se stvara pri miješanju u kalorimetru našli smo, da maksimalni porast temperature i maksimalni toplinski efekt nastaje pri miješanju smjese od 25 mol % nikotina i 75 mol % vode. Taj sastav odgovara točno nikotin-trihidratu:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3 H_2O$ .

Pokušaj da se sastav nikotinhidrata utvrdi termijskom analizom iz krivulja ohlađivanja ili taljenja, nije uspio, jer nikotin ne će da kristalizira niti pri vrlo niskim temperaturama. Ohlađivan u smjesi  $CO_2$  — snijega i etera prešao je u čvrstu amorfnu masu.

Određivanje promjena viskoziteta u sistemu nikotin-voda konstatirao je već D. E. Tsakalotos<sup>2)</sup> na  $\eta$ -krivulji dobro izraženi maksimum. Odatle je zaključio, da taj maksimum vjerojatno odgovara hidratu, ali ne navodi njegov sastav.

U našem ranijem istraživanju<sup>3)</sup> obratili smo pažnju promjeni viskoziteta, gustoće i optičke skretnje u sistemu nikotin — voda, i konstatirali, da je vjerojatno sastav nikotinhidrata:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3 H_2O$ . Kasnije je S. F. Babak<sup>4)</sup> ponovno istraživao viskozitet i gustoću u sistemu nikotin--voda



kod temperatura 25°, 35° i 50° C, pa je došao do istog zaključka, tj. da je sastav hidrata 1 : 3.

U ovom smo se radu poslužili metodama refraktometrije, konduktometrije, potenciometrije i određivanjem napetosti površine sa namjerom da utvrdimo sastav nikotinhidrata i to zbog toga, jer su na izotermama viskozitet i gustoće bili maksimumi nešto pomaknuti. Ujedno smo htjeli vidjeti u kojoj se mjeri mogu metode refraktometrije, konduktometrije i potenciometrije, kao i određivanje površinske napetosti upotrebiti za rješavanje takovih pitanja.

### Eksperimentalni dio

**Refraktometrijsko određivanje.** Refraktometrijska smo mjerenja vršili Abbe-ovim refraktometrom pri raznim temperaturama. Rezultati mjerenja nalaze se u tabeli 1, a grafički su prikazani na slici 1. Sastav je naznačen u molekularnim postocima. Pojedine oznake na slici i u tabeli znače:

$n_D^t$  = indeks loma pri temperaturi 20° odnosno 40° i pri natrijevoj svjetlosti,

$\Delta_n$  = razlika između eksperimentalno dobivenih vrijednosti indeksa loma i njegove srednje aritmetičke vrijednosti izračunate iz pravila miješanja,

$dn/dt$  = promjena indeksa loma s promjenom temperature za 1° C.

U dijagramu  $n - c$ , gdje  $n$  znači indeks loma, a  $c$  koncentraciju u mol<sup>0</sup>%, ne vidi se maksimum na krivulji, nego je krivulja konkavno savijena prema osi koncentracije. To znači, da je indeks loma kod svih smjesa veći od srednje aritmetičke vrijednosti, koja bi se mogla očekivati na osnovu pravila miješanja. Nadalje znači, da pri miješanju nikotina i vode postaje smjesa gušća. Razlika između eksperimentalno određene veličine indeksa loma i izračunate vrijednosti iz pravila miješanja najveća je kod smjese, koja odgovara sastavu spoja 1 mol nikotina i 3 mola voda. Na krivulji  $\Delta_n - c$ , vidi se izraziti maksimum, koji leži pri 25 mol<sup>0</sup>% nikotina i 75 mol<sup>0</sup>% vode, a to odgovara spomenutom sastavu spoja.

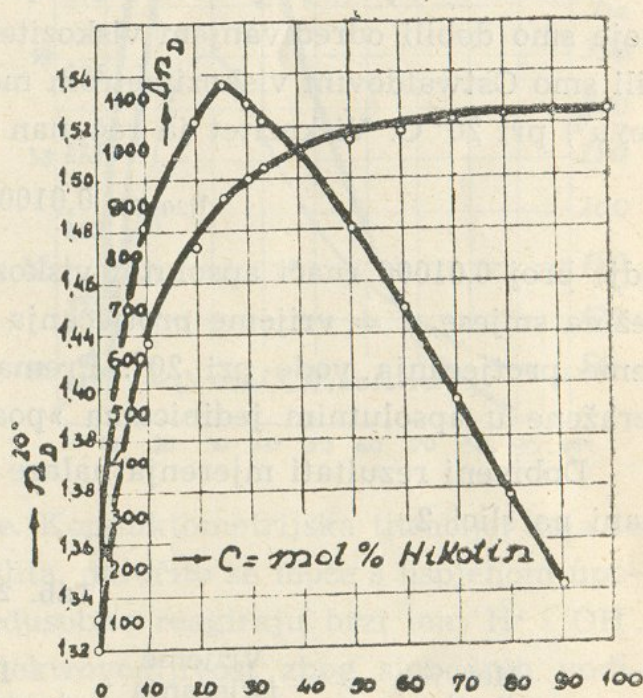
Pošto smo indekse loma određivali pri raznim temperaturama, izračunali smo i temperaturne koeficijente, ali ovi se koeficijenti malo mijenjaju, tako da iz tih promjena ne bi mogli zaključiti o kemijskom sastavu nikotinhidrata.

Upotrebljavali smo potpuno čist nikotin. Način čišćenja nikotina opisali smo u prijašnjem jednom radu.<sup>5)</sup> Nikotin je imao indeks loma pri temperaturi 20° uz natrijevo svijetlo:  $n_D^{20} = 1,5261$ .



Tab. 1. Sistem nikotin — voda

Mol % nikotina	$n_D^{20}$ eksper.	$n_D^{20}$ račun	$\Delta_n^{20}$	$n_D^{40}$ eksper.	$n_D^{40}$ račun	$\Delta_n^{20}$	$\frac{dn}{dt} \cdot 10^5$ u intervalu 20°—40°
0	1,3330	—	—	1,3310	—	—	10
10	1,4380	1,3525	857	1,4333	1,3496	837	23,5
20	1,4775	1,3716	1059	1,4695	1,3682	1013	40
25	1,4941	1,3813	1128	1,4866	1,3774	1092	37,5
30	1,5001	1,3909	1092	1,4898	1,3867	1031	51,5
33,3	1,5034	1,3973	1061	1,4943	—	—	45,5
40	1,5110	1,4102	1008	1,4983	1,4053	930	63,5
50	1,5145	1,4295	850	1,5049	1,4239	810	48
60	1,5190	1,4489	701	1,5092	1,4425	667	49
70	1,5212	1,4682	530	1,5122	1,4611	511	45
80	1,5220	1,4875	345	1,5130	1,4796	334	45
90	1,5230	1,5068	162	1,5140	1,4982	158	45
100	1,5261	—	—	1,5168	—	—	46,5



Sl. 1 — Sistem nikotin — voda, indeks loma  $n_D$ ,  $\Delta_n$  razlika eksperimentalnih i računskih vrijednosti

**Određivanje površinske napetosti.** Površinsku napetost određivali smo stalagmometrom. Ta je metoda pogodna za upoređivanje površinske napetosti raznih tekućina, a također i smjesa. U sistemu nikotin-voda gustoća smjesa, a s tim u vezi i vrijeme istjecanja i broj kapi iz stalagmometra, naglo rastu sa povećanjem koncentracije nikotina do 30 mol% nikotina. Daljnjim povećanjem koncentracije nikotina gustoća opet opada. Naročito brzo opada gustoća smjesa koje imaju koncentraciju nikotina veću od 50 mol%.

Pri mjerenjima nismo određivali apsolutne vrijednosti površinske napetosti, nego smo određivali broj kapi, koje su istekle iz stalagmometra, kao i brzinu istjecanja u sekundama. Mjerenja su vršena sa stalagmometrom sa oznakom »broj kapi za vodu = 21,74 pri 20° C. Pri



mjerenjima je uziman u obzir broj kapi koje je istjecao uvijek iz istog volumena. Djelove kapi određivali smo pomoću podjele na stalagmometru nanasene iznad i ispod kugle. Nastojali smo da broj kapi i djelovi kapi budu što točnije izmjereni. Za svaku je smjesu mjerenje ponovljeno 3 do 4 puta, vrijednosti su bile blize pa je uzimana srednja vrijednost. Usisavanje tekućina u stalagmometar vršili smo pomoću spojnih posuda, a i pri iskapavanju stalagmometar je uvijek bio u vezi spojnih posuda. Pri istjecanju kapi iz stalagmometra uslovi su pri mjerenju svih smjesa bili potpuno isti (položaj stalagmometra, visina vode u spojnim posudama, temperatura itd.). Mjerenja su vršena pri temperaturi od 20° C. Konstantnu temperaturu postigli smo tako, da smo oko stalagmometra imali veliku čašu napunjenu vodom, a kroz gumeni čep u dnu čaše prolazio je donji kraj stalagmometra.

Rezultate mjerenja površinske napetosti isporučili smo sa rezultatima koje smo dobili određivanjem viskoziteta. Unutarnje trenje smjesa mjerili smo Ostwaldovim viskozimetrom modificiranim prema Jonesu i Veazeyu<sup>6)</sup> pri 20° C. Viskozitet ja računao prema formuli:

$$\eta_{20} = 0,01006 dt/t_0$$

gdje broj 0,01006 znači apsolutni viskozitet vode pri 20°, d = specifična težina smjese, t = vrijeme protjecanja smjese u viskozimetru, t<sub>0</sub> = vrijeme protjecanja vode pri 20°. Prema tome su vrijednosti viskoziteta izražene u apsolutnim jedinicama »poazama«.

Dobiveni rezultati mjerenja nalaze se u tabeli 2, a grafički su prikazani na slici 2.

Tab. 2

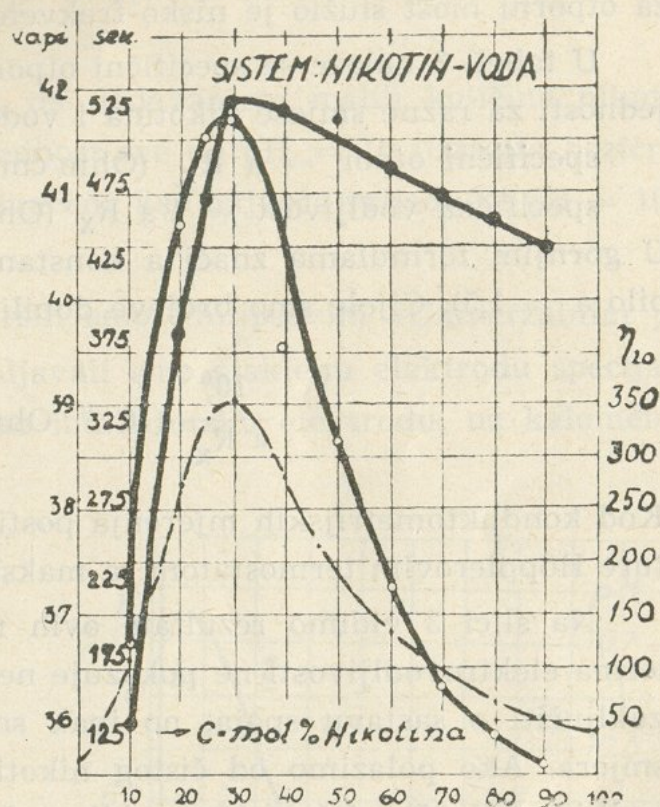
Mol % nikotina	Vrijeme istjecanja u sk.	Broj kapi iz stalagmometra	$\eta_{20}$
0	27	22,20	0,0100
10	180	35,96	0,1159
20	448	39,70	0,2891
25	503	40,95	0,3441
30	515	41,90	0,3515
40	372	41,80	0,2848
50	307	41,67	0,1921
60	220	41,25	0,1319
70	157	40,95	0,0950
80	125	40,75	0,0694
90	109	40,48	0,0505
100	80	40,30	0,0443

Položaj maksimuma na izoterma viskoziteta pri 20° C nalazi se također pri 30 mol% nikotina. Na sl. 2 vidi se na svim trim krivuljama izraziti maksimum kod iste koncentracije. S. F. Babak<sup>4)</sup> našao je da kod nižih temperatura maksimum na izoterma viskoziteta leži pri 25 mol% niko-



tina, a sa povećanjem temperature taj se maksimum pomiče u stranu nikotina kao viskoznije komponente. To svjedoči da se nikotin hidrat povećanjem temperature lako disocira na svoje komponente.

Položaj maksimuma podudara se sa sastavom spoja, ako cijela količina komponenata, ili njihov najveći dio, ulazi u spoj. Ako to nije slučaj nastaje ternarni sistem. U takvom slučaju pomiče se maksimum prema viskoznijoj komponenti, a to znači u našem slučaju prema nikotinu.



Sl. 2 — ... broj kapi iz stalagmometra  
 ooo vrijeme istjecanja u sekundama  
 — izoterma viskoziteta

**Konduktometrijsko određivanje.** Konduktometrijska titracija, koja se osniva na elektrovodljivosti elektrolita, naročito se može s uspjehom upotrebiti kod neutralizacija kada međusobno reagiraju brzi ioni  $H^+$  i  $OH^-$ . Kada kiselinu, koja ima veliku elektrovodljivost zbog slobodnih vodikovih iona, dodajemo lužine, vezat će se postepeno  $H^+$  i  $OH^-$  ioni u nedisocirane molekule vode. Pri tom će se elektrovodljivost smanjiti, dok se ne postigne neutralizacija. Sada elektrovodljivost odgovara vodljivosti iona stvorene soli. Daljnim dodatkom opet se povećava vodljivost zbog sve veće koncentracije slobodnih  $OH^-$  iona lužine. Obično to vidimo na konduktometrijskoj izotermi kao prelom. Taj prelom može biti u tački ekvivalentnosti oštar, na primjer kada se neutraliziraju jake kiseline jakim lužinama, a može biti i manje izrazit, kada titriramo slabe kiseline odnosno slabe baze jakim. Oblik izoterme elektrovodljivosti uopće ovisi o konstanti disocijacije.

U sistemu nikotin — voda nismo mogli očekivati oštar prelom, jer se tu miješaju i međusobno reagiraju dvije komponente, koje su vrlo slabo disocirane. Konstanta disocijacije čiste vode  $K = 1,1 \times 10^{-16}$ , pri



18° C, a konstanta disocijacije nikotina:  $K_1 = 6,03 \cdot 10^{-4}$  i  $K_2 = 9 \cdot 10^{-7}$  pri 25° C, prema Vickery i Pucheru; Craing-u.<sup>7)</sup> Ipak smo s pravom očekivali, da će se na krivulji elektrovodljivosti primijetiti promjena u vodljivosti pri stvaranju nikotinhidrata.

Konduktometrijska mjerenja vršili smo Philipsovim aparatom za određivanje elektrovodljivosti »Philoscop GM 4140« sa čvrsto fiksiranim elektrodama za mjerenje elektrovodljivosti GM 4221. Kao izvor struje za otporni most služio je nisko-frekventni oscilator za ca. 1000 Hz.

U tabeli 3 nalaze se specifični otpori, specifične vodljivosti i pH-vrijednosti za razne smjese nikotina i vode:

$$\text{specifični otpor} = a R_x \text{ (Ohm/cm)}$$

$$\text{specifična vodljivost} = 1/a R_x \text{ (Ohm}^{-1}\text{/cm}^{-1}\text{)}$$

U gornjim formulama znači  $a$  konstantu ćelije (kod naše je aparature bilo  $a = 1,5$ ). Cijele smo brojeve dobili iz formule:

$$\frac{10^6}{a R_x} \text{ (} 10^{-6} \cdot \text{Ohm}^{-1}\text{/cm}^{-1}\text{)}$$

Kod konduktometrijskih mjerenja postizavali smo konstantnost temperature Höpplerovim termostatom sa maksimalnim promjenama  $\pm 0,1^\circ \text{C}$ .

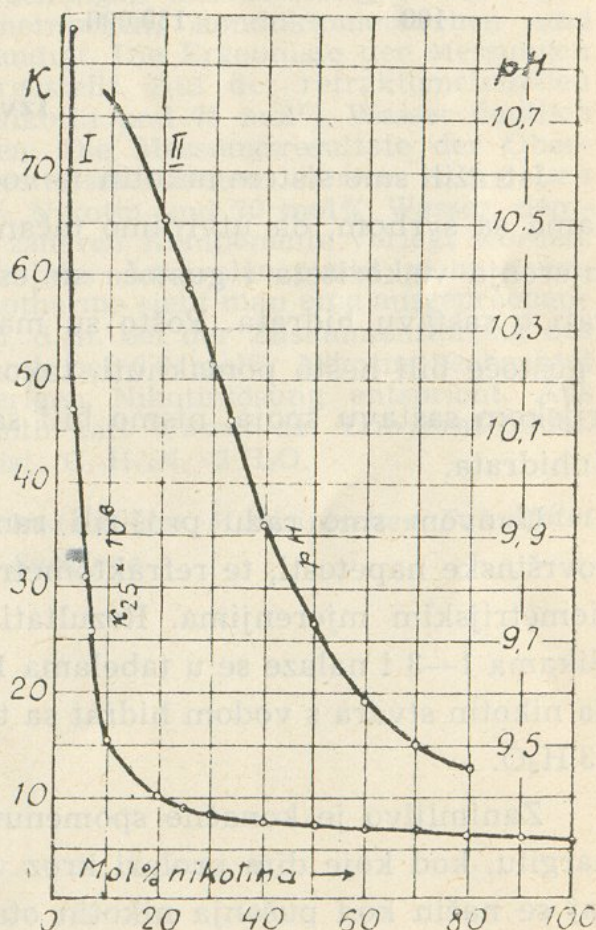
Na slici 3 vidimo rezultate ovih mjerenja prikazane grafički. Izoterma elektrovodljivosti ne pokazuje neki oštri prelom, iz kojeg bi mogli zaključiti o sastavu spoja, no ipak se vidi na njoj izrazita promjena smjera. Ako polazimo od čistog nikotina, za koji smo našli specifičnu vodljivost  $K_{25} = 5,1 \times 10^{-6}$ , vidimo da vodljivost neznatno raste dodatkom vode, do koncentracije 25 mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nikotina i 75 mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vode. Nakon toga izoterma elektrovodljivosti najedanput naglo mijenja smjer kod koncentracije koja upravo odgovara sastavu hidrata. Elektrovodljivost pri daljnjem dodatku vode sve više raste, a to znači da se hidrat u vodi disocira. Slično kao što amonijak stvara s vodom amonijev hidroksid, tako i amini odnosno nikotin, vežu vodu (prelaz protona vode k nikotinu). Na taj način može nikotin disocirati hidroksilne ione i reagirati bazično u vodenoj otopini. Nikotinhidrat međutim možemo smatrati molekularnim adicionim odnosno kompleksnim spojem, koji se razrjeđivanjem vodom sve jače disocira. Odatle možemo protumačiti nagli porast vodljivosti sa sve većim dodatkom vode, što se jasno vidi na izotermi elektrovodljivosti (sl. 3). Maksimalna vodljivost bila je pri koncentraciji 0,6 mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nikotina i 99,4 mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vode, a preračunano u utezne postotke odgovaralo bi to cca 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-tnoj otopini nikotina u vodi. Daljnjim dodatkom vode počinje naglo opadanje vodljivosti, specifični se otpor sve to više povećava, dok konačno ne poprimi vrijednost čiste vode. Aqua bidestilata, koju smo upotrebljavali, imala je specifični otpor 112.500 Ohm/cm.



**Potenciometrijsko određivanje.** Iz krivulje promjene potencijala ili krivulje pH-vrijednosti (slika 3) u ovisnosti o promjeni molekularne koncentracije nikotina, ne možemo jasno vidjeti gdje se nalazi prelazni potencijal. Krivulja je pH-vrijednosti u sistemu nikotin — voda savijena, slično kao kod krivulja neutralizacija, ali nije izrazita. Prelazni potencijal leži negdje između koncentracija 20 i 40 mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nikotina t. j. u području pH-vrijednosti 9,92 do 10,5. Ovdje ne možemo tačno odrediti ekvivalentnu točku.

Zanimljivo je napomenuti, da dodavanjem malih količina nikotina čistoj vodi naglo raste pH-vrijednost sve do pH = 10 (izrazita bazičnost nikotina u vodi). U tabeli je naznačena kao najveća vrijednost pH = 10,72 pri 10 mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nikotina.

Mjerenja pH-vrijednosti vršili smo Philipsovim »Univerzalnim pH-metrom G. M. 4491«. Upotrebljavali smo staklenu elektrodu specijalne građe »Philips G. M. 4241«, kao indikatorsku elektrodu, uz kalomelovu elektrodu »G. M. 4242«.



Sl. 3 — Izoterma elektrovo-  
dljivosti (I), krivulja pH-vrijednosti (II)

U tabeli 3 nalaze se promjene specifičnih vodljivosti i p-H-vrijednosti u sistemu nikotin — voda u ovisnosti o molarnoj koncentraciji,  $t = 25^{\circ} \text{C}$ .



Tab. 3.

Mol % nikotina	$\Omega_{25}$	$\chi_{25} \times 10^6$	pH
1	6.500	103	—
2	8.000	83	—
3	14.000	47	—
6	21.000	31,1	—
7	26.000	25,6	—
8	30.000	21,7	—
9	35.500	18,8	—
10	42.000	15,9	10,72
20	68.000	9,8	10,50
25	75.000	8,9	10,37
30	80.500	8,3	10,23
33,3	83.000	8,0	10,10
40	86.000	7,7	9,92
50	92.000	7,2	9,70
60	97.000	6,9	9,58
70	100.000	6,7	9,50
80	110.000	6,1	9,46
90	118.000	5,6	—
100	130.000	5,1	—

### Izvod

Istražili smo sistem nikotin — voda raznim fizikalno-kemijskim metodama sa svrhom, da utvrdimo tačan sastav nikotinhidrata. Iz prijašnjih mjerenja viskoziteta i gustoće smjesa nikotina i vode, mogli smo nagađati o sastavu hidrata. Pošto su maksimumi na izotermama viskoziteta i gustoće bili nešto pomaknuti, tako da nisu odgovarali tačno stehiometrijskom sastavu spoja, nismo bili sasvim sigurni kakav je sastav nikotinhidrata.

U ovom smo radu proširili ranija naša istraživanja određivanjem površinske napetosti, te refraktometrijskim, konduktometrijskim i potenciometrijskim mjerenjima. Rezultati mjerenja prikazani su grafički na slikama 1—3 i nalaze se u tabelama 1—3. Iz dobivenih rezultata proizlazi, da nikotin stvara s vodom hidrat sa tri molekule vode sastava:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3 H_2O$ .

Zanimljivo je konačno spomenuti, da orijentalni način pušenja kroz nargilu, kod koje dim prolazi kroz vodu, ima svoje dublje značenje. Na taj se način kod pušenja nikotin otapa u vodi i veže kao nikotinhidrat. Tako ne dolazi u organizam, i pušenje je manje štetno. Empirijskim putem i ovdje se došlo do korisnog zaključka prije nego je nauka znala o nikotinhidratu.

(Iz Instituta za hemiju Medicinskog fakulteta u Sarajevu)



## LITERATURA

1. C. S. Hudson, Z. f. physik. Chem. 47, 113 (1904).
2. D. E. Tsakalotos, Bull. Soc. chim. 5, 397 (1909); Z. f. physik. Chem. 68, 37 (1910).
3. M. Deželić, Rad. Jug. Akad. knj. 263 (82), 157 (1939); I. Turković, doktorska disertacija, Zagreb 1942.
4. S. F. Babak, Žurn. ob. Him. 19, 1604 (1949).
5. M. Deželić i B. Stančić, Glasnik hem. BiH 1, 7 (1952).
6. H. C. Jones i W. R. Veazey, Z. physik. Chem. 61, 641 (1905).
7. Landolt—Börnstein, Tabellen, 5. Aufl. Erg. Bd. 2, II, Teil S. 847.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Über Nikotinhydrat

von M. Deželić, B. Stančić und J. Grujić-Vasić

Um die genaue Zusammensetzung des Nikotinhydrates eindeutig festzustellen, untersuchten wir das System Nikotin-Wasser mit verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden. Auf Grund früherer Messungen der Viskosität und Dichte konnten wir dieses Ziel nicht vollständig erreichen. Dessenwegen wurden unsere früheren Untersuchungen mit Messungen der Oberflächenspannung, sowie mit refraktometrischen, konduktometrischen und potentiometrischen Messungen vervollständigt. Die Ergebnisse der Messungen wurden graphisch und in Tabellen dargestellt. Auf der refraktometrischen Kurve ist ein Maximum bei 25 mol% Nikotin und 75 mol% Wasser deutlich zu sehen, was auf ein Trihydrat deuten. Die Messungsergebnisse der Oberflächenspannung stimmen mit den Viskositätsmessungen überein. Auf diesen Kurven liegt das Maximum bei 30 mol% Nikotin und 70 mol% Wasser, demnach ist es ein wenig auf die Seite der zäheren Komponente verlegt worden. Auf der potentiometrischen Kurve kann der Äquivalenzpunkt nicht genau bestimmt werden. An der Leitfähigkeitsisotherme sieht man eine ausgeprochene Richtungsänderung bei 25 mol% Nikotin, d. h. bei der Zusammensetzung des Hydrates. Die grösste Leitfähigkeit konnte bei 0,6 mol% Nikotin beobachtet werden, was einer ca. 5%-igen wässrigen Nikotininlösung entspricht. Aus diesen Resultaten geht hervor, dass Nikotin mit Wasser ein Trihydrat bildet. Die Zusammensetzung der Verbindung ist:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3H_2O$ .

*Chemisches Institut der Medizinischen Fakultät  
Sarajevo*



## O SPOJEVIMA NIKOTINA S FENOLIMA

### Određivanje njihova sastava fizikalno-kemijskim metodama

Mladen Deželić i Bogdan Stančić

U prošlom našem radu određivali smo sastav spojeva, koje nikotin stvara sa raznim organskim kiselinama (1). Pri tom određivanju poslužili smo se refraktometrijskom metodom. U ranijim našim radovima, kao i u radovima naših suradnika, služile su nam druge fizikalno-kemijske metode: mjerenje viskoziteta, određivanje gustoće i topline stvorene pri miješanju, kao i određivanje kuta zakretanja u polarimetru (2, 3, 4, 5). Rezultati svih tih određivanja međusobno se dobro podudaraju, pa je to ujedno bio dokaz, da se refraktometrijska metoda može takođe uspješno primjenjivati pri određivanju sastava molekularnih spojeva u tekućem stanju. Dakako i tu ima ograničenja. Refraktometrijsku su metodu, za rješavanje sličnih problema, upotrebljavali i drugi neki autori (7, 8, 9).

U ovom smo radu proširili naša refraktometrijska istraživanja na područje molekularnih spojeva nikotina sa fenolima. Fenoli, kao izrazito kisele supstancije, spajaju se s alkaloidom nikotinom. Činilo nam se, da će refraktometrijska metoda biti podesna, brza i jednostavna za dokazivanje sastava tih spojeva, pogotovo, kada se tu ne može primijeniti termijska analiza, jer nikotin i mnoge njegove soli ne kristaliziraju niti pri vrlo niskim temperaturama.

Određivali smo indekse loma smjesa nikotina sa fenolom, o-klorfenolom, p-klorfenolom, o-nitrofenolom i orto-, meta- i para-krezolom. Metodiku rada opisali smo u prijašnjem broju ovog »Glasnika« (1). Određivali smo indekse loma  $n_D^t$  pri raznim temperaturama Abbe-ovim refraktometrom. Uz to smo izračunali razlike između eksperimentalno dobivenih indeksa loma i srednje aritmetičke vrijednosti iz pravila miješanja  $\Delta_n$ . Temperatura je održavana konstantnom na  $\pm 0,1^\circ \text{C}$  pomoću Höpplerovog ultratermostata. Upotrebljavane kemikalije čistili smo vaku-



umdestilacijom, dok su njihovi indeksi loma odgovarali onima u literaturi. Sastav smjesa izražen je uvijek u mol<sup>0</sup>o.

Rezultati mjerenja navedeni su u tabelama 1—7, a grafički su prikazani na slikama 1—4. U tabelama i na crtežima znači:  $n_D^t$  = indeks loma pri temperaturi kod koje je vršeno mjerenje,  $\Delta_n$  = razlika između eksperimentalno određenog indeksa loma i dobivenog računskim putem iz pravila miješanja,  $c$  = koncentracija nikotina u mol<sup>0</sup>o,  $dn/dt$  = temperaturni koeficijent.

U dijagramima  $n_D^t - c$  vidimo na krivuljama izrazite maksimume u šest sistema, dok u sistemu nikotin + orto-nitrofenol vidimo pravu liniju, koja se spušta od indeksa loma o-nitrofenola do nikotina. Drugim riječima indeks loma o-nitrofenola pravilno se smanjuje dodatkom nikotina, tako da indeksi loma dobivenih smjesa gotovo odgovaraju indeksima izračunatim po pravilu miješanja.

U dijagramima  $\Delta_n - c$  vidimo također izrazite maksimume, koji u pet sistema (fenol, o-klorfenol, o-krezol, m-krezol i p-krezol) leže pri 25 mol<sup>0</sup>o nikotina, a u dva sistema (o-nitrofenol i p-klorfenol) leže pri 30 mol<sup>0</sup>o nikotina. U prvom slučaju maksimumi se nalaze točno pri sastavu spoja: 1 molekula nikotina + 3 molekule fenola, dok su u drugom slučaju maksimumi pomaknuti.

Molekularni sastav spojeva nikotina sa fenolom i izomernim krezolima određivao je I. Turković (4) metodama viskoziteta, optičkog zakretanja i određivanjem gustoće, pa je našao isti sastav spojeva 1 : 3. Također je i S. F. Babak (10) određivao sastav spoja nikotin-fenol metodom viskoziteta i gustoće i došao do istog rezultata. Nadalje su S. F. Babak i V. V. Udovenko (11) određivali sastav spoja nikotina sa o-nitrofenolom viskozimetrijskom metodom i ustanoviti, da se spaja 1 mol nikotina + + 2 mola o-nitrofenola. Na temelju naših refraktometrijskih mjerenja ne bi mogli potvrditi gornji sastav spoja, jer je krivulja u sistemu  $n_D^t - c$  prava linija, a u sistemu  $\Delta_n - c$ , na osnovu razlike u indeksima loma, dobivamo slabo izraženi maksimum pri 30 mol<sup>0</sup>o nikotina, a to ne odgovara točno sastavu spoja 1 : 2.

Budući da smo u većini sistema određivali indekse loma pri raznim temperaturama, mogli smo izračunavati temperaturne koeficijente. Ovi se koeficijenti redovno malo mijenjaju, pa nismo mogli iz tih promjena izvesti neke zaključke.

## Eksperimentalni dio

### 1. Nikotin + fenol

Nikotin, koji smo upotrebljavali pri ovim mjerenjima, potjecao je iz Tvornice nikotina u Skoplju (Nikotin, konc. 95—98<sup>0</sup>o). Nakon temeljitog



čišćenje i destilacije u vakuumu imao je indeks loma  $n_D^{20} = 1,5266$  i  $n_D^{50} = 1,5139$ .

Fenol (Phenol puriss. »Ciba«, Basel), destiliran je u vakuumu, pa je nakon toga imao indeks loma  $n_D^{45} = 1,5370$ . U literaturi smo našli vrijednost za indeks loma fenola  $n_D^{45} = 1,5402$  (N. A. Pušin).

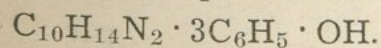
U ovom sistemu, kao i u svim idućim sistemima, miješali smo čiste komponente u točno određenim molekularnim odnosima. Pri miješanju smo zapazili povišenje temperature. Prije mjerenja ostajala je smjesa u refraktometru kratko vrijeme, da poprimi poželjnu, konstantnu temperaturu.

**Tab. 1. Nikotin + fenol (sl. 1, i 2.)**

Indeksi loma pri  $45^\circ$  i  $60^\circ$

Mol % nikotina	$n_D^{45}$ eksp.	$n_D^{45}$ Račun.	$\Delta_n$	$n_D^{60}$ eksp.	$n_D^{60}$ Račun.	$\Delta_n$	$dn/dt \cdot 10^{-5}$ u intervalu $45^\circ-60^\circ$
0	1,5370			1,5320			33,3
10	1,5694	1,5349	345	1,5385	1,5290	95	206
20	1,5705	1,5328	377	1,5383	1,5276	107	214,6
25	1,5695	1,5317	378	1,5376	1,5365	111	212,6
30	1,5682	1,5307	375	1,5362	1,5254	108	213,3
33,3	1,5673	1,5300	373	1,5337	1,5246	91	224
35	1,5666	1,5296	370	1,5332	1,5243	89	222,6
40	1,5652	1,5286	366	1,5310	1,5232	78	228
50	1,5625	1,5265	360	1,5280	1,5210	70	230
60	1,5578	1,5244	334	1,5235	1,5188	47	228,6
80	1,5530	1,5202	328	1,5160	1,5144	16	246,6
100	1,5160			1,5100			40

Najveću vrijednost indeksa loma imala je pri  $45^\circ$  smjesa od 20 mol % nikotina i 80 mol % fenola, dok je  $\Delta_n$  bilo najveće pri 25 mol % nikotina i 75 mol % fenola. Pri  $60^\circ$  najveće  $n_D$  ima smjesa sa 10 mol % nikotina. Pomak vrijednosti  $n_D$  sa porastom temperature možemo protumačiti termijskom disocijacijom nastalog spoja. Ali razlika  $\Delta_n$  i ovdje je najveća pri 25 mol % nikotina, a to je upravo pri sastavu spoja:



## 2. Nikotin + o-klorfenol

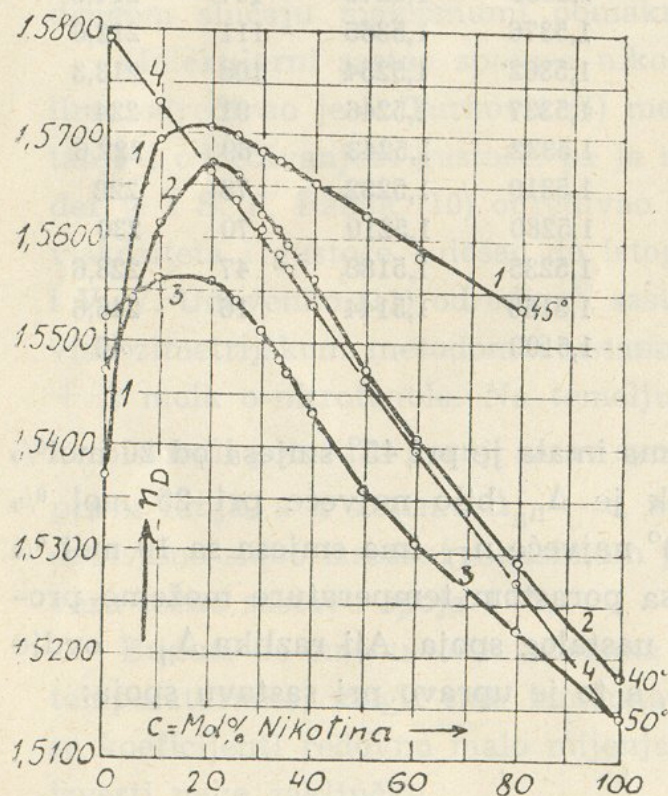
Naša supstancija, o-klorfenol (o-Chlorphenol, »Ciba«, purum), nakon temeljitog čišćenja, destilacijom u vakuumu, imala je indeks loma  $n_D^{20} = 1,5588$  i  $n_D^{40} = 1,5469$ .



Tab. 2. Nikotin + o-klorfenol (sl. 1. i 2.)

Mol % nikotina	$n_D^{20}$ eksper.	$n_D^{20}$ račun.	$\Delta_n$	$n_D^{40}$	$n_D^{40}$	$\Delta_n$	$dn/dt \cdot 10^{-5}$ 20°—40°
0	1,5588			1,5469			59,5
10	1,5739	1,5556	183	1,5613	1,5440	173	63
20	1,5790	1,5523	267	1,5668	1,5411	257	61
25	1,5780	1,5508	272	1,5657	1,5397	260	61,5
30	1,5731	1,5492	239	1,5620	1,5382	238	55,5
33,3	1,5692	1,5481	211	1,5607	1,5374	233	42,5
35	1,5680	1,5475	205	1,5592	1,5368	224	44
40	1,5622	1,5459	163	1,5557	1,5353	204	32,5
50	1,5542	1,5427	115	1,5470	1,5324	146	36
60	1,5484	1,5395	89	1,5408	1,5296	112	38
80	1,5364	1,5331	33	1,5288	1,5238	50	38
100	1,5266			1,5180			43

U ovom sistemu najveći indeks loma pri 20° i 40°, ima smjesa od 20 mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nikotina, dok maksimalno  $\Delta_n$  ima smjesa od 25 mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nikotina i 75 mol<sup>0</sup>/<sub>0</sub> o-klorfenola. Odatle slijedi, da je sastav spoja i u ovom sistemu:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3C_6H_4(OH)Cl$ .



Sl. 1 — Izoterme  $n_D$  nikotin + fenol (1), o-klorfenol (2) i p-klorfenol (3), o-nitrofenol (4)

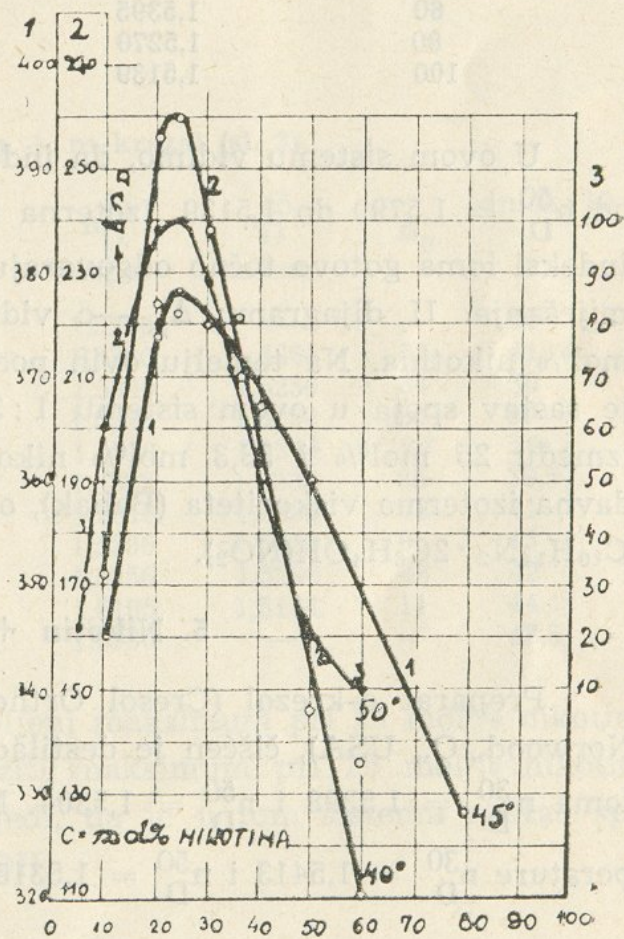
### 3. Nikotin + p-klorfenol

Preparat p-klorfenol (p-Chlorphenol, »Ciba«, purum), nakon čišćenja destilacijom u vakuumu, imao je indeks loma  $n_D^{50} = 1,5537$ .



Tab. 3. Nikotin + p-klorfenol (sl. 1. i 2.)

Mol % nikotina	$n_D^{50}$ eksper.	$n_D^{50}$ račun.	$\Delta_n$
0	1,5520	—	—
5	1,5534	1,5517	22
10	1,5557	1,5497	60
20	1,5556	1,5457	99
25	1,5538	1,5438	100
30	1,5507	1,5418	89
33,3	1,5481	1,5404	77
35	1,5469	1,5398	71
40	1,5432	1,5378	54
50	1,5357	1,5337	20
60	1,5308	1,5298	10
80	1,5220	1,5218	2
100	1,5139	—	—



Sl. 2 — Krivulja  $\Delta_n$  nikotina + fenol (1), o-klorfenol (2) i p-klorfenol (3)

Najveće vrijednosti  $n_D^{50}$  u tom sistemu imale su smjese između 10 i 20 mol% nikotina. Na krivulji  $\Delta_n$  vidi se, međutim, izraziti maksimum pri 25 mol% nikotina i 75 mol% p-klorfenola. Odatle možemo zaključiti, da je sastav spoja u ovom sistemu:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3C_6H_4(OH)Cl$ .



25	1,5450	1,5355	95	1,5360	1,5263	97	45
30	1,5440	1,5348	92	1,5351	1,5255	96	44,5
35	1,5430	1,5339	91	1,5340	1,5247	93	45
40	1,5418	1,5331	87	1,5330	1,5238	92	44
50	1,5380	1,5314	66	1,5283	1,5221	62	48,5
60	1,5351	1,5296	55	1,5249	1,5205	44	51
80	1,5286	1,5263	23	1,5195	1,5172	23	45,5
100	1,5229			1,5139			45

Na  $n_D$  — krivulji vidi se zaobljeni maksimum pri 20 mol% nikotina, dok maksimalno  $\Delta_n$  ima smjesa od 25 mol% nikotina i 75 mol% o-krezola. Prema tome možemo zaključiti, da je sastav spoja u tom sistemu:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

### 6. Nikotin + m-krezol

Naš preparat m-krezol (m-Cresol, pure, The Coleman & Bell Co., Norwood), nakon čišćenja destilacijom u vakuumu, imao je indeks loma  $n_D^{25} = 1,5360$  i  $n_D^{45} = 1,5280$ . U literaturi smo našli podatak za indeks loma  $n_D^{25} = 1,5392$  (N. A. Pušin).

Tab. 6. Nikotin + m-krezol (sl. 3)

Mol % nikotina	$n_D^{25}$ eksper.	$n_D^{25}$ račun.	$\Delta_n$	$n_D^{45}$ eksper.	$n_D^{45}$ račun.	$\Delta_n$	$dn/dt \cdot 10^{-5}$
0	1,5360	—	—	1,5280	—	—	40
10	1,5402	1,5349	53	1,5320	1,5268	52	41
20	1,5418	1,5337	81	1,5340	1,5256	84	30
25	1,5414	1,5331	83	1,5336	1,5250	86	39
30	1,5408	1,5326	82	1,5330	1,5244	86	39
35	1,5400	1,5320	80	1,5323	1,5238	85	38,5
40	1,5392	1,5315	77	1,5310	1,5332	78	41
50	1,5370	1,5303	67	1,5280	1,5220	60	45
60	1,5340	1,5292	48	1,5256	1,5208	48	42
80	1,5299	1,5270	29	1,5195	1,5184	11	44
100	1,5247	—	—	1,5160	—	—	43,5

Na  $n_D$  -krivulji vidi se zaobljeni maksimum pri 20 mol% nikotina, dok se na  $\Delta_n$  -krivulji vidi izraziti maksimum pri 25 mol% nikotina i 75 mol% m-krezola. Odatle sljedi, da je u tom sistemu nastao spoj sastava:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

### 7. Nikotin + p-krezol

Preparat p-krezol (Cresol, para, The Coleman & Bell Co.), čišćen je destilacijom u vakuumu, pa je imao indekse loma  $n_D^{40} = 1,5305$  i  $n_D^{54} = 1,5249$ . U literaturi smo našli indeks loma  $n_D^{40} = 1,5318$  (N. A. Pušin).



25	1,5450	1,5355	95	1,5360	1,5263	97	45
30	1,5440	1,5348	92	1,5351	1,5255	96	44,5
35	1,5430	1,5339	91	1,5340	1,5247	93	45
40	1,5418	1,5331	87	1,5330	1,5238	92	44
50	1,5380	1,5314	66	1,5283	1,5221	62	48,5
60	1,5351	1,5296	55	1,5249	1,5205	44	51
80	1,5286	1,5263	23	1,5195	1,5172	23	45,5
100	1,5229			1,5139			45

Na  $n_D$  — krivulji vidi se zaobljeni maksimum pri 20 mol% nikotina, dok maksimalno  $\Delta_n$  ima smjesa od 25 mol% nikotina i 75 mol% o-krezola. Prema tome možemo zaključiti, da je sastav spoja u tom sistemu:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

### 6. Nikotin + m-krezol

Naš preparat m-krezol (m-Cresol, pure, The Coleman & Bell Co., Norwood), nakon čišćenja destilacijom u vakuumu, imao je indeks loma  $n_D^{25} = 1,5360$  i  $n_D^{45} = 1,5280$ . U literaturi smo našli podatak za indeks loma  $n_D^{25} = 1,5392$  (N. A. Pušin).

Tab. 6. Nikotin + m-krezol (sl. 3)

Mol % nikotina	$n_D^{25}$ eksper.	$n_D^{25}$ račun.	$\Delta_n$	$n_D^{45}$ eksper.	$n_D^{45}$ račun.	$\Delta_n$	$dn/dt \cdot 10^{-5}$
0	1,5360	—	—	1,5280	—	—	40
10	1,5402	1,5349	53	1,5320	1,5268	52	41
20	1,5418	1,5337	81	1,5340	1,5256	84	30
25	1,5414	1,5331	83	1,5336	1,5250	86	39
30	1,5408	1,5326	82	1,5330	1,5244	86	39
35	1,5400	1,5320	80	1,5323	1,5238	85	38,5
40	1,5392	1,5315	77	1,5310	1,5332	78	41
50	1,5370	1,5303	67	1,5280	1,5220	60	45
60	1,5340	1,5292	48	1,5256	1,5208	48	42
80	1,5299	1,5270	29	1,5195	1,5184	11	44
100	1,5247	—	—	1,5160	—	—	43,5

Na  $n_D$  -krivulji vidi se zaobljeni maksimum pri 20 mol% nikotina, dok se na  $\Delta_n$  -krivulji vidi izraziti maksimum pri 25 mol% nikotina i 75 mol% m-krezola. Odatle sljedi, da je u tom sistemu nastao spoj sastava:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

### 7. Nikotin + p-krezol

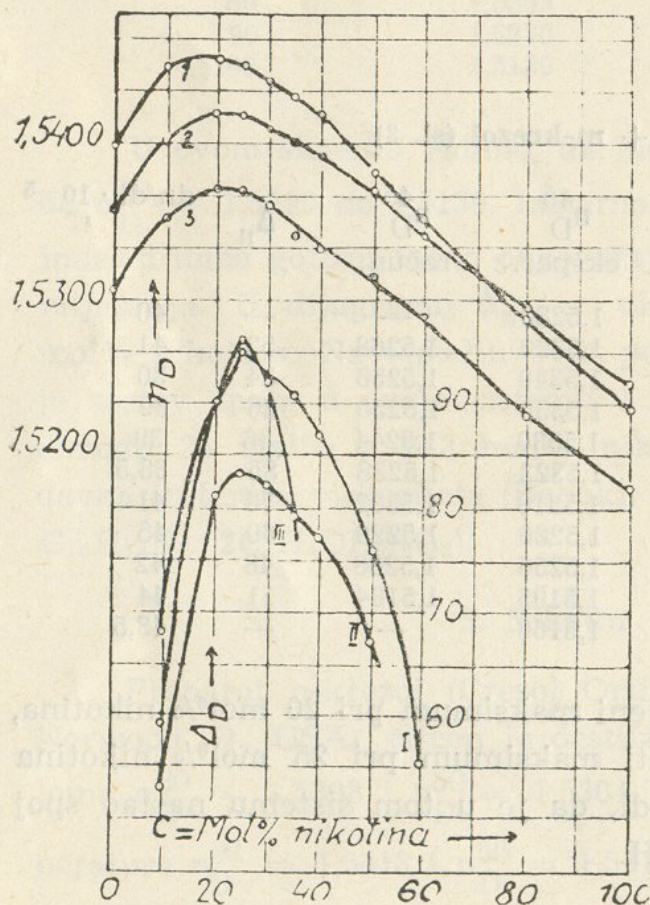
Preparat p-krezol (Cresol, para, The Coleman & Bell Co.), čišćen je destilacijom u vakuumu, pa je imao indekse loma  $n_D^{40} = 1,5305$  i  $n_D^{54} = 1,5249$ . U literaturi smo našli indeks loma  $n_D^{40} = 1,5318$  (N. A. Pušin).



Tab. 7. Nikotin + p-krezol (sl. 3)

Mol % nikotina	$n_D^{40}$ eksper.	$n_D^{40}$ račun.	$\Delta_n$	$n_D^{54}$ eksper.	$n_D^{54}$ račun.	$\Delta_n$	$dn/dt \cdot 10^{-5}$
0	1,5305	—	—	1,5249	—	—	40
10	1,5351	1,5292	59	1,5284	1,5235	49	47,8
20	1,5370	1,5280	90	1,5310	1,5262	48	42,8
25	1,5370	1,5274	96	1,5310	1,5216	94	43,6
30	1,5359	1,5267	92	1,5300	1,5208	92	42,1
35	1,5340	1,5261	79	1,5290	1,5202	88	35,7
40	1,5331	1,5255	76	1,5284	1,5195	89	33,6
50	1,5314	1,5242	72	1,5275	1,5181	94	27,9
60	1,5290	1,5230	60	1,5231	1,5169	62	42,1
80	1,5226	1,5205	21	1,5264	1,5142	22	44,3
100	1,5180	—	—	1,5115	—	—	46,4

I u ovom sistemu vidimo zaobljeni maksimum na krivulji indeksa loma pri 20 mol% nikotina, dok je na krivulji  $\Delta_n$  izraziti maksimum pri 25 mol% nikotina i 75 mol% p-krezola. Taj maksimum leži upravo pri sastavu spoja:  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .



Sl. 3 — Izoterma  $n_D$  nikotin + o-krezol (1), m-krezol (2), p-krezol (3); Krivulje  $\Delta_n$  nikotin + o-krezol (I), m-krezol (II) i p-krezol (III).

### Izvod

U ovom su radu istraženi refraktometrijskom metodom binarni sistemi nikotina sa fenolom, o-klorfenolom, p-klorfenolom, o-nitrofenolom i o-, m- i p-krezolima. U svim sistemima, osim u onom sa o-nitrofenolom, vidimo u dijagramu  $n_D$ -c izrazite zaobljene maksimume



pri 20 mol% nikotina i 80 mol% fenola (u sistemu nikotin + o-nitrofenol refraktometrijska je izoterma, gotovo pravac). Razlika u eksperimentalno dobivenim indeksima loma i izračunatim iz srednje aritmetičke vrijednosti po pravilu miješanja  $\Delta_n$  maksimalna je pri 25 mol% nikotina i 75 mol% fenola. Prema tome u dijagramu  $\Delta_n$ -c leži maksimum točno pri sastavu spoja 1:3. Izuzetak je sistem sa o-nitrofenolom, gdje maksimum leži između 25—33,3 mol% nikotina.

Odatle možemo zaključiti, da u spomenutim sistemima imaju spojevi sastav 1 molekula nikotina + 3 molekule fenola. Jedino sastav spoja nikotin + o-nitrofenol nismo mogli refraktometrijskom metodom točno utvrditi.

(Iz Instituta za hemiju Medicinskog fakulteta u Sarajevu)

### LITERATURA

1. M. Deželić — B. Stančić: O spojevima nikotina s organskim kiselinama. Gl. društva hem. NR BiH, 1, 7—19, Sarajevo 1952.
2. M. Deželić: O spojevima nikotina s mravljom, octenom i propionskom kiselinom, Rad Jug. akad., knj. 262 (82), 157—168, 1939, Zagreb.
3. D. Deželić — D. Tomić: Spojevi nikotina s aromatskim kiselinama, Kem. Vjes. XVII, 39—57, 1943, Zagreb.
4. I. Turković: Molekularni spojevi nikotina, disertacija, Zagreb 1942.
5. I. Turković: O spojevima nikotina s n-valerijanskom, kapromskom, heptilnom i kaprilnom kiselinom, Kem. Vjes. XV i XVI, 1941/42, Zagreb.
6. Wein, disertacija, eksperimentalni podaci još neobjavljeni.
7. N. A. Pušin i P. G. Matavulj, Z. physik. Chem. (A), 158, 290, 1932; 161, 341, 1932; 164, 80, 1933.
8. N. A. Pušin, P. G. Matavulj, I. I. Rikovski i M. Nenadović, Gl. Hem. društva 11, 62, 1947.
9. N. A. Pušin, P. G. Matavulj i I. I. Rikovski, Gl. Hem. društva Beograd, Knj. 14, sv. 1, 41, 1949; knj. 14, sv. 2, 93, 1949; knj. 13, sv. 1—2, 38, 1948; knj. 13, sv. 1—2, 45, 1948.
10. S. F. Babak: Ž. O. H. 19, 1604 (1949).
11. S. F. Babak — V. V. Udovenko: Ž. O. H. 20, 1568 (1950).

### ABSTRACT

**From the Compounds of Nicotine with Phenols. Determination of their composition by physico-chemical methods**

*By M. Deželić and B. Stančić*

In this investigation the binary systems of nicotine with phenols (Phenol, o-Chlorphenol, p-Chlorphenol, o-Nitrophenol, o-, m- and p-Cresol) are investigated. In all these systems, with the exception of the one with o-nitrophenol, we can see as it is shown on Diagram  $n_D$ -c explicit rounded maximums



at 20 Mol% of nicotine and 80 Mol% of phenol (in System nicotine + o-nitrophenol, the refractometrical isotherme is almost a straight line). The difference between experimentally obtained indexes of refraction and ones calculated from the medium arithmetical value according to the rule of mixing  $\Delta_n$ , is maximal at 25 Mol% of nicotine and 75 Mol% of phenol. Accordingly on Diagram  $\Delta_n - c$  the maximum lies exactly there where the composition of the compound is 1 : 3. The system with o-nitrophenol is an exception, in which the maximum lies between 25 and 33,3 Mol% of nicotine. We hereby come to the conclusion that in the mentioned systems the compounds are composed of 1 molecule of nicotine: 3 molecules of phenol. The composition of the compound of nicotine + o-nitrophenol is the only one that could exactly be determined by refractometrical methods. The refractometrical method is indicated as a simple and quick method use for the determining of compositions of molecular compounds, of course, with certain limitations.

*Contribution from the Institute of Chemistry — Medical Faculty,  
University of Sarajevo, Yugoslavia*

#### LITERATURE

1. M. Dželo — B. Stanić — O. Spasić: O spajanju nikotina s organskim fenolima. *GL. društvo hem. NIH BiH*, 1: 7-18, Sarajevo, 1952.
2. M. Dželo: O spajanju nikotina s aromatičnim fenolima. *GL. društvo hem. NIH BiH*, 1: 157-161, Sarajevo, 1952.
3. H. Hübner — H. Tschögl: Spajanje nikotina s aromatičnim fenolima. *Kem. Vjes*, XVII: 39-57, 1915, Zagreb.
4. I. Turaković: Molekularni spajanje nikotina s fenolima. *GL. društvo hem. NIH BiH*, 1: 157-161, Sarajevo, 1952.
5. I. Turaković: O spajanju nikotina s aromatičnim fenolima. *GL. društvo hem. NIH BiH*, 1: 157-161, Sarajevo, 1952.
6. Wein: *Chemische Technologie*, 2. Aufl., S. 100-101, 1912, Leipzig.
7. M. A. Krasovskij: O spajanju nikotina s fenolima. *GL. društvo hem. NIH BiH*, 1: 157-161, Sarajevo, 1952.
8. M. A. Krasovskij: O spajanju nikotina s fenolima. *GL. društvo hem. NIH BiH*, 1: 157-161, Sarajevo, 1952.
9. W. A. Pryor: O spajanju nikotina s fenolima. *GL. društvo hem. NIH BiH*, 1: 157-161, Sarajevo, 1952.
10. S. E. Babak: O spajanju nikotina s fenolima. *GL. društvo hem. NIH BiH*, 1: 157-161, Sarajevo, 1952.
11. S. E. Babak — V. V. Ushakov: O spajanju nikotina s fenolima. *GL. društvo hem. NIH BiH*, 1: 157-161, Sarajevo, 1952.

#### ABSTRACT

From the Compounds of Nicotine with Phenol. Determination of their composition by physico-chemical methods.



## MINERALNE PRIMJESE UGLJA

Ernest Tramer

Ugalj je glavno tehničko gorivo i veoma važna polazna sirovina za hemijsku industriju. Ugalj nije homogena i hemijski jedinstvena supstanca, nego se kao fosilna stijena pojavljuje u različitim formama, od najmlađeg lignita do antracita, koji predstavlja praktično krajnji rezultat procesa karbonizacije.

Praktičnu vrijednost uglja u glavnome predstavlja njegova kalorična vrijednost, koja ovisi ne samo o hemijskom sastavu i stepenu karbonizacije, nego i o sadržaju mineralnih primjesa. Količina mineralnih primjesa, koje se nalaze u svakom uglju, prirodno smanjuje količinu čiste ugljene supstance, a time i njegovu kaloričnu vrijednost, odnosno značaj i upotrebljivost kao tehničko gorivo.

**Na koji način mineralne primjese dospijevaju u ugalj i u kojem se obliku nalaze u njemu?** Prema vremenu i načinu dospijevanja u ugalj razlikuju se tri oblika mineralnih primjesa, i to: primarno — singenetične, sekundarno — singenetične i epigenetične primjese.

Primarno — singenetični mineralni sastojci uglja odgovaraju sadržaju mineralne supstance one organske materije, od koje je nastala ugljena naslaga. To su prema tome soli kalcija, željeza, kao i manje količine sumpora, fosfora, klora i drugih popratnih elemenata. Iako alkalijski metali, tj. natrium i kalium, spadaju među redovne sastojke biljnih sokova, njih ima u uglju u relativno malim količinama, jer su njihove soli u vodi lako rastvorljive. Mineraloški oblici primarno-singenetičnih mineralnih sastojaka veoma su različiti i ovise o uslovima, koji su vladali za vrijeme i poslije postanka ugljenog sloja. Sekundarno-singenetičnim mineralnim sastojcima nazivamo one sastojke, koji su za vrijeme stvaranja ugljene naslage dospjeli u nju djelovanjem vanjskih uticaja, kao na pr. putem vjetrova, kiše, površinskih voda i slično. Ti nanosi obično nisu veliki, ali se dešava, da naročito u graničnim



partijama, gdje je ugljena naslaga tanja, mineralni sastojci prevladaju, te tako umanjuju tehničku vrijednost uglja.

Ovi sekundarno-singenetični sastojci mogu sa geološkog gledišta biti veoma zanimljivi, jer dozvoljavaju izvjesne zaključke u pogledu postanka ugljene naslage. No mora se imati u vidu, da je mineralna supstanca mogla pretrpjeti naknadne promjene, naročito uslijed agresivnog djelovanja huminskih kiselina i ugljene kiseline, koje se pojavljuju kao redovni pratioci procesa ugljenisanja.

Treću grupu mineralnih sastojaka sačinjavaju epigenetične primjese. To su mineralne primjese, koje su u ugljeni sloj dospjele poslije završetka jedne faze njegovog postanka. Uslovi za stvaranje takvih epigenetičnih primjesa jesu povremeni prekid u ciklusu stvaranja ugljene naslage, ili naknadne promjene u kontinuitetu iste. Takvi su se uslovi u glavnome stvorili uslijed tektonskih događaja u neposrednoj blizini ugljenog terena; tu se radi o spuštanju, podizanju ili iskočenju terena, kao i o boranju ili horizontalnim pokretima.

Mineralne primjese takvog podrijetla obično su mnogo veće, nego one sekundarno-singenetičnog podrijetla. Ako mineralni sastojci izrazito graniče prema uglju, onda se kod otkopa mogu izbjegavati, ali često njihova pojava onemogućuje eksploataciju neke ugljene naslage.

Iz prednjeg izlaganja proizlazi, da se mineralne primjese uglja mogu pojaviti u različitim oblicima, od kojih su singenetične pojave obično intimno srasle sa ugljenom supstancom, dok su epigenetične primjese redovito mnogo izolovanije, te se upotrebom mehaničkih metoda oplemenjivanja daju relativno lako odstraniti od uglja. Za ekonomsku procjenu nekog uređaja oplemenjivanja uglja prema tome od mjero-davnog značaja je, u kojem se obliku nalazi mineralna supstanca u uglju.

#### **Metode određivanja mineralnih primjesa uglja**

Direktna određivanja mineralnih sastojaka uglja po I. Follmannu, K. Mayeru, nadalje po E. Terresu i A. Rostu ne daju rezultate, koji zadovoljavaju, naročito ako su mineralne primjese glinastog karaktera i sadrže znatnije količine pirita. Ove se metode osnivaju na postepenoj ekstrakciji mineralnih primjesa pomoću razblažene hlorovodične i fluorovodične kiseline. Kod većeg sadržaja pirita potrebno je posebno određivanje piritnog sumpora i željeza. Navedene metode daju nepouzdanu rezultate, koji naročito kod sadržaja glinastih materija zaostaju iza stvarnog sadržaja mineralne substance, jer zanemaruju konstitucionu vodu kaolinita. Iz tog razloga ova se određivanja u praksi veoma rijetko upotrebljavaju. Kao praktično mjerilo za količinu mineralnih primjesa nekog uglja mogu da posluže količina i hemijski sastav pepela, koji pre-



ostaje poslije potpunog izgaranja dotičnog uzorka. Pomoću dopunskih analiza određuje se još i sadržaj ugljenog dioksida, pirita i eventualno hlor- i sulfat-jona u originalnom uglju.

Količina dobivenog pepela zavisi također i o visini temperature prilikom spaljivanja. U cilju pronalaženja optimalnih uslova rada, C. Holthaus objavio je opsežna ispitivanja, koja su prikazana u tabeli 1.

Tab. 1.

Određivanje optimalne temperature izgaranja

Vrsta uglja	Sastojak %	temperatura u ° C						opadanje pepela od 700—1000° C
		500	600	700	800	900	1000	
Kameni ugalj № 1	pepeo	5,04	4,87	4,79	4,77	4,72	4,62	0.17
	ugljik	0,13	0,02	0,0	0,0	0,0	0,0	
	CO <sub>2</sub>	3,60	2,40	—	1,32	—	—	
Kameni ugalj № 2	pepeo	11,50	11,35	11,25	11,18	11,14	11,09	0.17
	ugljik	0,08	0,03	0,01	0,0	0,0	0,0	
	CO <sub>2</sub>	1,47	0,80	—	0,70	—	—	
Kameni ugalj № 3	pepeo	10,69	10,03	9,57	9,40	9,18	9,08	0.49
	ugljik	0,68	0,29	0,08	0,0	0,0	0,0	
	CO <sub>2</sub>	19,80	8,58	—	0,45	—	—	
Kameni ugalj № 4	pepeo	25,19	24,82	24,44	24,12	23,92	23,55	0.89
	ugljik	0,29	0,16	0,04	0,0	0,0	0,0	
	CO <sub>2</sub>	1,61	0,51	—	0,55	—	—	

Iz gornjeg pregleda proizlazi, da je izgaranje kod temperature između 700—800° C kompletno, jer se ni u jednom uzorku nije moglo dokazati ostatke nesagorjelog ugljika. Prema tome se kao optimalna temperatura, kod izgaranja uglja, upotrebljava temperatura od 750° C. Kod većeg sadržaja sulfatnog jona u pepelu opaža se opadanje težine i preko te temperature, čak i do 1.000° C. Kod takvih se uzoraka mora odrediti druga optimalna temperatura, koja se smatra konvencionalnom. To je naročito slučaj kod našeg uglja »Raša«, čiji se pepeo uglavnom sastoji od CaSO<sub>4</sub>.

Prema pretpostavci Thiessena mineralni sastojci nalaze se u uglju kao aluminijum-silikati, u glavnome kao kaolinit sa formulom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, nadalje kao karbonati kalcija i magnezija, dok je anorganski sumpor najvećim dijelom vezan na željezo u obliku pirita. Ako se u uglju nalaze manje količine preformiranih sulfata, onda se njih određuje u posebnoj analizi. Pored navedenih glavnih mineraloških sastojaka u pepelu uglja nađu se još manje količine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O, koji se obuhvaćaju zajedničkom stavkom kao »ostale primjese«.



Drugi autori, među njima naročito Hubačeg i Simek, pretpostavljaju mnogo složeniji mineraloški sastav. Oni predviđaju, da se kalcijum nalazi djelomično u obliku gipsa, karbonata ili antacita; magnezijum kao biotit, koji istovremeno sadrži i jedan dio  $K_2O$  i  $Al_2O_3$ . Nadalje se  $Al_2O_3$  nalazi u albitu, anortitu, ali u glavnom kao kaolinit. Željezo je vezano kao pirit ili direktno na organsku substancu. Ova komplicirana mineraloška podjela zahtjeva veoma složeno izračunavanje i posebne uslove kod analize, dok rezultati skoro nikako ne odstupaju od onih rezultata, koji se dobivaju na osnovu Thiessenove pretpostavke. Potrebno je naglasiti, da se kod određivanja prema postupku Simeka, mora upotrebiti poseban čisto karbonatski pepeo i to samo onaj dio, koji je u vodi netopiv. Razumljivo je, da ove komplikacije nisu dozvolile da se ova metoda uvede u praksu.

Za rutinski rad posvema odgovara ranije spomenuta metoda po Thiessenu, koju je razradio i opisao C. Holthaus u navedenom članku u »Archiv für Eisenhüttenwesen« od januara 1936 godine.

Stvaranje pepela uslovljeno je upotrebom povišene, pa čak i visoke temperature, te su originalni mineralni sastojci pretrpjeli znatne hemijske promjene, koje su popraćene sa izmjenama u količinskim odnosima pojedinih komponenata. Ustanovljeni postotni sadržaj pepela prema tome nije identičan sa sadržajem mineralne supstance, nego je obično niži. Odnos između mineralne supstance i sadržaja pepela naziva se faktorom mineralne supstance i označuje se sa znakom F. Cilj i zadatak laboratorijskog rada sastoji se u tome, da jednostavnim i brzim metodama odredi ovaj faktor F, koji obično varira između 1,08 do 1,3.

Razlike u težinskim odnosima između mineralnih sastojaka i pepela nastanu uglavnom gubitkom konstitucione vode iz kaolinita, gubitkom ugljenog dioksida iz karbonata i izgaranjem pirita, dok se sa druge strane pojavljuje višak težine uslijed prelaza željeznog oksidula u oksidno stanje i vezivanje jednog dijela sumpora u obliku  $SO_4$  na kalcijum. Težinske razlike između mineralne supstance i pepela mogu biti veoma znatne, kako se vidi u daljnjem djelu ovog izlaganja.

Prilikom izračunavanja mineralne supstance po Thiessen-Holthausu stekne se istovremeno uvid u mineraloški sastav mineralne supstance, što je u praktičnom radu, naročito kod oplemenjivanja uglja, od velike koristi.

### **Izračunavanje sadržaja mineralne supstance**

Izračunavanje mineralne supstance vrši se po metodi Thiessen-Holthausa i polazi od pretpostavke, da glavne primjese sačinjavaju: kaolinit, sa eventualnim viškovima  $SiO_2$  ili  $Al_2O_3$ , karbonati kalcija i magnezija, pirit i nešto slobodnog  $Fe_2O_3$ . Svi ostali elementi nazivaju se globalnim nazivom »ostali sastojci mineralne supstance«.



Za izračunavanje služi hemijski sastav pepela i posebno određivanje piritita u uglju. Samo u izuzetnim slučajevima potrebno je odrediti sadržaj sulfata, hlora i CO<sub>2</sub> u uglju.

Na osnovu rezultata kvantitativne analize pepela izračunava se sadržaj kaolinita prema formuli Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Ako se tom prilikom pojavljuje višak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili SiO<sub>2</sub>, onda se tu količinu označava kao »višak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>« ili »višak SiO<sub>2</sub>«. Prema sadržaju piritita u uglju izračunava se pripadajuća količina Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dok se višak željeznog oksida označava kao »višak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>«. Sva količina CaO i MgO iz pepela izražava se kao CaCO<sub>3</sub> i MgCO<sub>3</sub>. Ostali sastojci kao P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub> označavaju se slobodno kao »ostali sastojci«. Pošto je sadržaj sulfata u uglju obično veoma malen, nije potrebno radi toga upotrebiti posebnu korekturu. Iz priložene tabele 2 razabire se raspored sumpora u nekim vrstama domaćih ugljena.

**Tabela 2.**  
**Sadržaj i raspored sumpora u uglju**

Naziv uglja Sastojak (u suhom uglju)	Kakanj Čelikov. rovni	Lignit Kreka	Breza Založje 60/150 mm neprani	Breza Založje 60/150 mm prani	Raša Komad
Sulfat-jon SO <sub>4</sub> %	0,043	0,035	0,037	0,025	—
ukupni Sumpor %	2,68	0,91	2,32	3,93	9,22
piritni Sumpor %	1,66	0,52	1,16	2,77	0,39
pepeo % Kod 750° C	26,40	11,19	36,78	16,87	10,23

Od gore označenih uzoraka uglja izvršene su kvantitativne hemijske analize pepela. Ti su rezultati prikazani u tabeli 3. Pri tome je svaki sastivni dio računat u odnosu na pepeo kao i odnosu na ishodni suhi ugalj. Na osnovu ovih podataka izračunati su mineralni sastojci navedenih ugljena i po metodi Thiessena; pri tome su za određivanje piritita upotrebljeni podaci za piritni sumpor iz tabele 2.

Tabela 4 daje pregled nađenih vrijednosti u odnosu na suhi izbođeni ugalj.

Iz rezultata tab. 3 i 4 proizlazi, da je sadržaj mineralnih sastojaka u većini slučajeva znatno veći od sadržaja pepela i da taj višak iznosi 10—23%, samo se kod uglja Raše pojavljuje manjak od 9,5%. To je uslovljeno kako abnormalnim sadržajem sumpora, tako i visokim sadržajem



Tabela 3.

## Hemijski sastav pepela

Naziv uglja	Kakanj čelikovina	Lignit Kreka		Breza Založje neprani		Breza Založje prani		Raša		
		pepeo	ugalj	pepeo	ugalj	pepeo	ugalj	pepeo	ugalj	
SiO <sub>2</sub>	36,74	9,61	30,42	3,40	32,25	11,87	28,65	4,83	8,41	0,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,30	6,09	16,47	1,84	15,64	5,76	14,43	2,43	6,61	0,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,32	2,96	13,86	1,55	7,51	2,76	23,77	4,01	8,96	0,92
CaO	13,73	3,59	18,66	2,09	31,30	11,51	14,60	2,46	33,26	3,40
MgO	2,04	0,53	3,26	0,37	1,61	0,59	1,86	0,31	1,12	0,12
SO <sub>3</sub>	13,24	3,46	17,07	1,91	11,66	4,29	13,03	2,21	41,39	4,23
ostalo	0,63	0,16	0,26	0,03	0,03	0,01	3,64	0,62	0,25	0,02

jem CaO u pepelu. Proučavanje mineraloškog sastava mineralne supstance ukazuje na neke zanimljive činjenice. Tako na pr. udvostručio se sadržaj pirita u pranom uglju Breza u odnosu na isti u nepranom uglju. To dokazuje da se pirit nalazi u glavnome raspoređen u čistom uglju, dok se glinaste materije i karbonati nalaze u jalovini.

Tabela 4.

## Mineraloški sastojci uglja u % suhog uglja.

Naziv uglja	Kakanj	Kreka	Breza neprana	Breza prana	Raša
Mineraloški sastojak %					
Kaolinit	15,43	4,67	14,57	6,16	1,71
višak					
SiO <sub>2</sub>	2,45	1,23	5,09	1,96	0,06
Pirit	3,11	0,98	2,17	5,18	0,73
višak					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89	0,90	1,32	0,56	0,43
CaCO <sub>3</sub>	6,41	3,73	20,55	4,39	6,07
MgCO <sub>3</sub>	1,12	0,76	1,24	0,66	0,24
ostalo	0,16	0,03	0,01	0,62	0,02
ukupno					
mineral. subst.	29,57	12,30	44,95	19,53	9,26
pepeo 750° C	26,40	11,19	36,79	16,87	10,23
Faktor	1,12	1,10	1,23	1,16	0,905



Kod uglja Raše može se konstatovati, da se mineralna supstanca sastoji u glavnome od kalcita sa neznatnim primjesama gline i nešto piritu. Mikroskopskim pretragama ovih ugljena može se ovo bez daljnjeg potvrditi.

Veća vrijednost mineralne supstance u upoređenju na količinu pepela utiče također i na druge rezultate analize uglja, kao na pr. na izračunavanje kalorične vrijednosti ili na sadržaj ugljika i vodika u čistoj ugljenoj supstanci. O tim utjecajima biće još govora na drugom mjestu ovog izlaganja.

Za praktične svrhe smatra se kompletna hemijska analiza pepela suviše dugotrajnom i komplikovanom. Zbog toga se nastoji pronaći opšte-vrijedne formule, koje dozvoljavaju izračunavanje mineralnih primjesa na osnovu uobičajanih analiza uglja, kao što su sadržaj pepela, sumpora i sl.

Prva takva formula, koju je publicirao S. W. Parr glasi: mineralna supstanca = pepeo od  $750^{\circ}\text{C} \times 1,08 + 0,55 \times$  ukupan sumpor. (Parr-formula I). Ova formula ima samo ograničenu vrijednost i nije upotreb-  
ljiva kod uglja sa većim sadržajem ugljene kiseline, te je sam Parr u saradnji sa W. T. Wheelerom, dao slijedeću korigiranu formulu: mine-  
ralna supstanca = (pepeo od  $1000^{\circ}\text{C} + \text{CO}_2$  iz uglja)  $\times 1,08 + 0,55 \times$   
 $\times$  ukupan sumpor (Parr-formula II).

Naknadno su F. V. Fideswell i R. V. Whaeler<sup>7)</sup> dali novi oblik ovakve formule:

$$\text{mineralne supstance} = (\text{pepeo od } 750^{\circ}\text{C}) \times 1,10 + 0,5 \times \text{ukupan sumpor} - 0,5$$

Od čitavog niza sličnih formula drugih autora poznate su formule od F. Weisser i F. Schustera<sup>8)</sup> kao i formula od I. G. Knig, M. B. Maries, i H. C. Grossley.<sup>9)</sup>

Prva glasi:

$$\text{mineralna supstanca} = \text{pepeo} + (\text{SO}_3 + \text{FeS}_2 \cdot 0,335 + \text{CO}_2) \\ \text{u uglju} - (\text{SO}_3 + \text{CO}_2) \text{ u pepelu}$$

Druga formula ima slijedeći oblik i naročito se upotrebljava u Engleskoj:

$$\text{mineralna supstanca} = 1,09 \times \text{pepeo} + 0,5 \text{ piritni sumpor} + \\ + 0,8 \text{ CO}_2 - 1,1 \text{ SO}_3 \text{ iz pepela} + \text{SO}_3 \text{ iz uglja} + 0,5 \text{ Cl}$$

Sve ove formule po Parru, Wheeleru, Schusteru i dr. imaju svoje opravdanje, ali daju samo onda rezultate koji zadovoljavaju, ako se primjenjuje na ugljeve jednog određenog područja za koje su koeficijenti određeni.

Jedna radnja novijeg datuma od R. L. Brocon-a<sup>9)</sup> kritički obrađuje problem izračunavanja mineralne supstance empiričkih formula.

Na naše ugljene ne mogu se primijeniti ove formule, nego je potrebno vršiti naknadne korekture. Naročito kod ugljeva sa mnogo kar-



bonata u mineralnoj supstanci potrebno je upotrebiti drugu, korigiranu Parrovu formulu, jer su inače rezultati po svemu nerealni.

Ugalj »Raše« zauzima poseban položaj; na njega se ne može primjeniti niti jedna od nabrojanih formula.

Radi provjeravanja ovih formula na naše navedene uzorke ugljena, vršene su dopunske analize na CO<sub>2</sub> i pepeo kod 1000° C, te su rezultati tih analiza prikazani u tabeli 5.

**Tabela 5.**  
**Sadržaj CO<sub>2</sub> i pepela od 1000° C**

Naziv uglja Sastojak %	Kakanj	Kreka	Breza neprani	Breza prani	Raša
	ugljeni dioksid %	3,45	2,05	9,50	2,28
pepeo % od 1000° C	25,95	10,98	31,24	16,62	nije određen

Prema ovim rezultatima izračunat je sadržaj mineralne substance u pojedinim ugljevima prema Parr-formuli I. Kod nepranog uglja Breza, koji ima veoma visoki sadržaj ugljenog dioksida, upotrebljena je druga Parrova formula, koja je u ovom slučaju dala povoljne rezultate. Kod uglja Raše nije se mogla upotrebiti ni jedna od navedenih formula.

**Tabela 6.**

**Upoređenje mineralnih sastojaka uglja izračunanih po 1) Thiessenu  
2) Parru**

Mineralni sastojci po Naziv uglja	Thiessen	Parr I	Razlika	Parr II	Razlika
	Kakanj	29,57	29,77	+0,20	
Kreka	12,30	12,36	+0,06		
Breza neprana	44,95	35,02	-9,93	44,52	-0,43
Breza prana	19,53	19,11	-0,42		
Raša	9,26		nemoguće odrediti radi visokog sadržaja sumpora		

Na posvema drugi način želi K. Niemiets<sup>11)</sup> da riješi problem izračunavanja globalne vrijednosti mineralne substance odnosno određivanje faktora F (odnos mineralne supstance prema pepelu).



Označuje se:

$K_1$  — kalorična (gornja) vrijednost nekog suhog uglja,

$p_1$  — sadržaj pepela tog uglja,

$K_0$  — gornja kalorična vrijednost čistog uglja bez vlage i pepela.

Postoji slijedeća relacija:

$$K_1 = (100 - F p_1) K_0$$

Za neki drugi uzorak istog uglja može se analogno postaviti jednačba:

$$K_2 = (100 - F p_2) K_0$$

Iz ovih formula rezultiraju slijedeće konačne jednačbe:

$$F = 100 \frac{K_1 - K_2}{K_1 p_2 - K_2 p_1} \quad \text{odnosno}$$

$$K_0 = \frac{K_1 p_2 - K_2 p_1}{100 (p_2 - p_1)}$$

Kod praktičnog rada po ovoj metodi vrši se kalorimetriranje dvaju uzoraka istog uglja (istog rudnika ili nalazišta) i to po mogućnosti sa veoma različitim sadržajima pepela  $p_1$  i  $p_2$ . Istovremeno se određuje i sadržaj pepela tih uzoraka.

Ova metoda daje rezultate koji zadovoljavaju, pod uslovom da je  $K_0$  (t. j. kalorična vrijednost čiste ugljene substance) u svim partijama istog ugljenog nalazišta jednako i ako je osim toga  $F$  nepromjenljivo, što znači da postoji isti mineraloški sastav mineralnih primjesa kod uzoraka sa veoma nejednakim sadržajem pepela. Ni prvi, ni drugi uslov ne važi sa apsolutnom tačnošću za velike ugljene naslage, ali se ovaj način određivanja globalne vrijednosti ipak može uspješno upotrebiti za brzo i približno izračunavanje kalorične vrijednosti uglja iz nekog određenog nalazišta, i to jedino na osnovu određivanja pepela i vlage.

Kao i ranije pomenute formule po Parru, Wheeleru, Schusteru i dr., tako ni ova metoda ne daje uvid u mineraloški sastav mineralne substance; to se postizava samo primjenom postupka po Thiessen-u.

Ova metoda provjerena je na dva uzorka mrkog uglja Breza, koji potječe sa istog mjesta, ali imaju veoma različite sadržaje pepela. Upotrebljavajući gornje vrijednosti u formuli po Niemietzu dobije se: Faktor »F« (odnos mineralne supst. prema pepelu) = 1,33, gornja kalorična vrijednost čine ugljene supstance = 7447 kg cal/kg.

Ako se na uobičajeni naziv izračunava

»čistu ugljenu supstancu« t. j. 100—(vlage + pepeo)

onda rezultira za gornju kaloričnu vrijednost ove »čiste ugljene supstance kod:

mrkog uglja Breza neprano . . . . . 6446 k cal/kg

mrkog uglja Breza prano . . . . . 7228 k cal/kg



Kako se vidi, ove vrijednosti, koje bi trebale biti jednake, znatno međusobno odstupaju, jer i stvarne količine »čiste ugljene substance« nisu pravilno određene.

**Tabela 7**  
**Kalorična vrijednost uglja Breza**

Naziv	Oznaka uglja	
	Breza neprana	Breza prana
Sadržaj pepela u % u suhom uglju	36,79	16,87
Gornja kalorična vrijednost suhog uglja	Kca 2/kg 4076	Kca 2/kg 6009

Primjenjuju li se međutim za izračunavanje »čiste ugljene substance« umjesto pepela dobivene vrijednosti za mineralne sastojke iz tabele 4, onda se dobiju slijedeće vrijednosti za gornje kalorične vrijednosti čiste ugljene substance:

mrki ugalja Breza neprano . . . . . 7404 k cal/kg  
mrki ugalj Breza prano . . . . . 7467 k cal/kg

Kako se vidi, dobiveni rezultati pokazuju dobro međusobno slaganje, i odstupanja leže djelomično unutar granica analitičkih tolerancija.

Time je dokazana opšta vrijednost ovog postupka za ugljeve istog nalazišta. Bez daljnjega postoji mogućnost, da se za svaki rudnik uglja odrede specifične vrijednosti za F i Ko, i da se pomoću ovih faktora na brzi način izračunava kalorična vrijednost jedino na osnovu određivanja vlage i pepela.

Kod svrstavanja ugljeva po naučnoj klasifikaciji, najvažniju ulogu ima sadržaj ugljika, vodika i kiseonika u čistoj ugljenoj substanci.

Kod izračunavanja rezultata elementarne analize mora se voditi računa o slijedećim činjenicama:

1. Kao čistu ugljenu supstancu smatra se onaj dio supstance, koji preostaje poslije odbijanja vlage i mineralnih sastojaka, a ne pepela (t. j. = 100 — (vlaga + min. supstanca).

2. Kod određivanja vodika mora se primjeniti korektura, koja odgovara sadržaju konstitucione vode iz kaolinita u mineralnoj supstanci. Kod određivanja ugljika potrebno je primijeniti korekturu, koja odgovara sadržaju CO<sub>2</sub> iz karbonata mineralnih sastojaka.

U tabeli 8 prikazani su rezultati elementarne analize uglja Breza sa i bez primjene navedenih korektura.



Kako se vidi, naročito kod nepranog uglja razlike su veoma osjetne, a korigirane vrijednosti dokazuju približnu identičnost hemijskog sastava čiste ugljene supstance kod oba uzorka.

**Tabela 8**  
**Elementarni sastav čiste ugljene supstance uglja Breza**

Oznaka uglja Sastojak	Breza neprana		Breza prana	
	bez kor.	kor.	bez kor.	kor.
Ugljik C %	71,07	72,65	64,30	69,04
Vodik H %	5,42	5,48	5,39	5,77
Kisik i dušik (O + N) %	23,51	21,87	30,31	25,19

### Zaključak

Za određivanje praktične vrijednosti uglja kao goriva, sadržaj pepela nije pouzdan kriterij, nego je potrebno odrediti količinu mineralnih sastojaka.

Najsigurniji način određivanja mineralnih sastojaka, osniva se na kvantitativnoj analizi hemijskog sastava pepela i na direktnom određivanju pirita u originalnom uglju.

Druge metode, po empiričnim formulama, imaju samo ograničenu vrijednost kod ugljeva nekog određenog područja.

Kod izračunavanja količine mineralnih sastojaka na bazi hemijskog sastava pepela, dobija se istovremeno i uvid u mineraloški sastav mineralnih sastojaka, što je od naročitog značaja kod oplemenjivanja uglja. Upotrebom faktora za mineralne substance i korigirane gornje kalorične vrijednosti za čistu ugljenu substancu, postoji mogućnost brzog izračunavanja kalorične vrijednosti raznih uzoraka uglja iz istog nalazišta, samo na osnovu vrijednosti za pepeo i vlagu.

Primjena mineraloškog sastava mineralne substance uglja na izračunavanje rezultata elementarne analize daje korigirane vrijednosti za ugljik, vodik i kisik, koji u nekim slučajevima znatno odstupaju od nekorigiranih rezultata.

Ovom prilikom želim da se zahvalim svim saradnicima hemijskog odjeljenja Instituta za rudarstvo u Sarajevu na pomoći oko pribavljanja potrebnih podataka za ovo izlaganje.

Institut za rudarstvo — Sarajevo



## LITERATURA

1. I. Follmann — Brennstoff — Chemie 6, 205 (1925).
2. G. Terres — A. Rost — Gas u. Wasserfach 78, 129 (1935).
3. C. Holthans — Archiv für Eisenbüttenweise 8, 369 f. f. (1936).
4. G. Thiesen — Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr 68 (1934 — mart).
5. Šimek — Glückauf — 1944 Januar — str. 33.
6. S. W. Parr — Univ. Illinois Bull. Exp. Station — 180.
7. R. W. Whaeler — Univ. Illinois Bull. Exp. Station — 37.
8. F. Schuster — Gas u. Wasserfach 74, 629 (1931).
9. King, Maries, Grosslay — I. Soc. chem. Ind. 55, 277 (1936).
10. R. L. Brown — Fuel — 1952 juli.
11. K. Niemiets — Glückauf — 1943 april str. 216.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Mineralbestandteile der Kohle

von Ernest Tramer

Bei der Bestimmung des wirtschaftlichen Wertes einer Kohle als Brennstoff, genügt nicht nur die Bestimmung des Verbrennungsrückstandes; sondern es ist vielmehr notwendig die Menge der mineralischen Bestandteile der Kohle zu errechnen.

Als sicherste Methode zur Bestimmung der mineralischen Bestandteile wird die quantitative Aschenanalyse mit gleichzeitiger Pyritbestimmung der Ausgangskohle vorgeschlagen, da andererseits vorgeschlagene empirische Formeln beschränkten Wert haben und sich nur auf Kohlen bestimmter Vorkommen anwenden lassen. Gelegentlich der Errechnung der Mineralbestandteile der Kohle auf Grund der chemischen Zusammensetzung des Veraschungsrückstandes gewannen wir Einsicht in die mineralogische Zusammensetzung der Mineralbestandteile, was bei der Kohlenveredelung von besonderer Bedeutung sein kann. Die Anwendung des sogenannten »Aschenfaktors« und der entsprechend korrigierten Verbrennungswärme der Reinkohlensubstanz, ergibt die Möglichkeit der schnellen Errechnung der Verbrennungswärme und des Heizwertes einer beliebigen Kohlenprobe eines bestimmten Revieres lediglich auf Grund der Bestimmung des Verbrennungsrückstandes und der Feuchtigkeit.

Des weiteren ermöglicht die Kenntniss der Zusammensetzung der Asche und mineralogischen Zusammensetzung der Mineralbestandteile einer Kohle die Anwendung entsprechender Korrekturen auf die Ergebnisse der Elementaranalyse, so dass sich neue Werte des Wasserstoff und Kohlenstoffgehaltes ergeben, die, besonders bei aschenreichen Kohlen, von den nichtkorrigierten Werten bedeutend abweichen. Die Untersuchungen wurden mit Kohlenproben aus jugoslawischen Gruben ausgeführt.

Aus dem Institut für Bergwesen — Sarajevo



## LIJEVI OPTIČKI AKTIVITET ULJA *Salviae officinalis* L.

Husnija Kurt i Slobodan Kapetanović

Kadulja ili žalfija (*Salvia officinalis*) dolazi u području Sredozemlja poglavito u tri podvrste: *Subspecies lavandulifolia* (rasprostranjena na Pirinejskom poluotoku), *Subspecies minor* (na području zapadnog i srednjeg Sredozemlja) i *Subspecies major* (u istočnom Sredozemlju).

Kod nas u Jugoslaviji možemo razlikovati ove tipove kadulje: sjeverno-jadranski (kvarnerski), srednje-jadranski i južno-jadranski, nadalje tip koji dolazi u Hercegovini, i na koncu tip što raste u Makedoniji i jugoistočnoj Srbiji. Ovaj posljednji je najbliži podvrsti »major«, dok se prva četiri mogu svesti na podvrstu »minor«. Ulje od ove kadulje obuhvaćeno je u Gildemeister-u pod nazivom »dalmatiner Salbeioel«. Njegove fizičke konstante kreću se u slijedećim granicama:

$$d_{15} = 0,914 - 0,930, \alpha_D^{20} = +2 \text{ do } +26, n_D^{20} = 1,458$$

Ulje je dakle izrazito desnog optičkog aktiviteta.

Vršeci analize hercegovačke kadulje naišli smo na interesantan slučaj lijevog optičnog aktiviteta kod njezinog ulja. Svi uzorci za analizu bili su desnog optičkog aktiviteta izuzev pet uzoraka (vidi tab. 1).

Uzorak	Spec. težina	Optički aktivitet
br. 1	$d_{20} = 0,914$	$\alpha_D^{20} = -0,35$
br. 12	$d_{20} = 0,915$	$\alpha_D^{20} = -3,61$
br. 29	$d_{20} = 0,916$	$\alpha_D^{20} = -2,14$
br. 10	$d_{20} = 0,915$	$\alpha_D^{20} = -1,02$
br. 36	$d_{20} = 0,914$	$\alpha_D^{20} = -1,35$



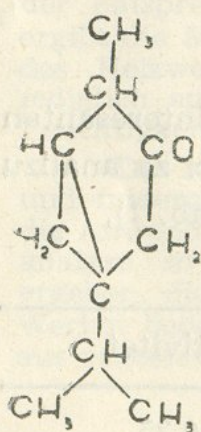
Pet uzoraka imalo je slabo izražen lijevi optički aktivitet od  $-0,35$  do  $-3,61$ . Ulje je dobijeno u destileriji »Šumaprodukta« u Trebinju. Destilerija prerađuje kadulju koja se sakuplja u Hercegovini u srezovima Trebinje, Stolac i Čapljina. Po svoj prilici jedna pošiljka kadulje, ubrana na nekom određenom mjestu, imala je vrlo izražen lijevi optički aktivitet, pa je na taj način »onečistila« ulje kadulje sa desnim aktivitetom, budući da se pošiljke ne destiliraju posebno. Nažalost nemoguće je bilo odrediti mjesto sa kojeg je uzeta ova kadulja, pošto na destilaciju dolaze jedino otpaci, a ti se ne sortiraju po mjestu nalaženja, nego se sve skupa podvrgava destilaciji.

Gildemeister navodi jedan slučaj lijevog optičkog aktiviteta kod dalmatinskog kaduljinog ulja i navodi rezultate V. Morani-a, koji je to ulje istraživao. Prema Morani-u to je ulje imalo sljedeće konstante:

$$d_{15} = 0,9194, \quad \alpha_D^{20} = -11^\circ 38', \quad n_D^{15} = 1,4758$$

Morani zaključuje, na osnovu svojih istraživanja, da i vrijeme berbe ima vrlo veliki uticaj na kemijski sastav ulja kadulje.

Kao što je poznato u ulju kadulje dolaze ove komponente: tujon do 50%, borneol do 8%, eukaliptol, kamfor, pinen i salven, dok u španjskoj kadulji dolazi takođe linalol i linalil acetat. Tujona kao što se vidi ima najviše. Tujon je keton tujanskog reda i on se javlja u dva oblika:  $\alpha$  — tujon ima optički aktivitet  $\alpha_D^{20} = -19,9$ , dok  $\beta$  — tujon ima optički aktivitet  $\alpha_D^{20} = +72,4$ . Prema tome, s obzirom na veliki sadržaj tujona u gore pomenutom ulju jasno je da tujon nosi odgovornost za optički aktivitet ulja. Formula tujona je ova:



Sastav ulja kadulje uvjetovan je i ekološkim i klimatološkim faktorima. Hercegovački tip kadulje sasvim e sličan jadranskom tipu, i teško ih je međusobno razlikovati. Izvoznici iz Dubrovnika, koji su se prije rata bavili eksportom kadulje u SAD, u početku su sakupljali kadulju samo u trebinjskom srezu i izvozili je kao dalmatinsku.

Poznato je da se naša kadulja dalmatinska i hercegovačka izvozi uglavnom u SAD za potrebe prehranbene i parfimerijske industrije. Upotrebljava se kao droga ili kao ulje. Dok prehranbena industrija uglavnom traži dalmatinsku kadulju ne obzirući se mnogo na optički aktivitet njenog ulja, dotle kozmetička industrija traži ulje desnog optičkog aktiviteta i to u granicama od  $+2$  do  $+26$ .

Ovo je za naše izvoznike kadulje i ulja kadulje važno, jer je nedavno iz SAD vraćena veća količina našeg kaduljinog ulja sa motivacijom da ne odgovara radi lijevog optičkog aktiviteta. U vezi stim



došlo je do nezgodne utakmice između nekih naših izvoznih preduzeća. Čak se pojavila i tendenca da se izdavaju atesti kojima bi se potvrđivalo njezino porijeklo, što znači da li je kadulja dalmatinska odnosno hercegovačka. To je pored ostalog dovelo do toga da se na tržištu pojavila i talijanska kadulja koristeći nezdrave odnose između naših preduzeća, iako je opšte poznato da naša kadulja važi svuda kao najbolja i da je daleko više tražena od talijanske i španjolske.

Nas je zainteresovala pojava lijevog optičkog aktiviteta i mi smo preuzeli korake da ispitamo sva staništa kadulje u Hercegovini s obzirom na optički aktivitet njezinog ulja, kao i na sadržaj tujona u njemu. Do sada možemo objaviti samo jedan rezultata i to iz Ljubuškog sa područja zemljoradničke zadruge u Ružićima. Ulje je dalo slijedeće konstante:

Spec. težina  $d_{20} = 0,9184$ ,      Opt. aktivitet  $\alpha_D^{20} = +0,60$

Kao što se vidi ulje nije lijevog optičkog aktiviteta nego slabo desnog. U toku su radovi koji će dati cjelokupan pregled hercegovačke kadulje i to u srezovima: Mostar, Ljubuški, Čapljina, Stolac, Bileće, i Trebinje. O dobivenim rezultatima obavjestićemo kasnije.

## RÉSUMÉ

### Essence de Sauge lévogyre

par

H. Kurt et S. Kapetanović

Dans le communiqué on traite le phénomène de l'essence de sauge lévogyre. Les recherches sur l'essence de Sauge de l'Hérzégovine sont poursuivies par les auteurs.

Institut de chimie technologie des produits agricoles de la Faculté d'Agriculture et d'Economie Forestière à Sarajèvo.



## POLARAGRAFSKO ISTRAŽIVANJE AUTOOKSIDACIJE VITAMINA C I PROBLEM NJEGOVOG STABILIZIRANJA

M. Deželić, J. Grujić-Vasić i B. Bobarević

Poznato je da se vitamin C u vodenoj otopini vrlo brzo oksidira i ta je autooksidacija već iscrpno proučavana.<sup>1)</sup> U supstanciji kao i u otopini bez pristupa kisika, vitamin C je relativno stabilan, na pr. u pomno destiliranoj vodi i zatvorenim posudama. Oksidacija vitamina C se zbiva aktiviranim molekulama kisika, naročito u prisutnosti tragova iona teških kovina bakra i željeza. Spomenuti ioni djeluju katalitički na oksidaciju askorbinske kiseline. Brzina te reakcije ovisna je znatno i o pH-vrijednosti otopine. U alkalijskim otopinama, iznad  $\text{pH} = 8$ , nastaje ireverzibilna autooksidacija, a pri tome molekula askorbinske kiseline prima više od 1 atoma kisika. U neutralnom ili kiselom području teče oksidacija uz primanje točno 1 atoma kisika pro mol askorbinske kiseline, i ta je reakcija reverzibilna.

Katalitičko djelovanje iona teških kovina može se zapriječiti, ako se one prevedu u teško topljive spojeve ili netopljive komplekse. Askorbinsku kiselinu mogu prema tome stabilizirati razni spojevi, na primjer: ugljični monoksid, sumporvodonič, cijanovodik, rodanidi, cistein, glutatijon, porfirini, metafosfati, pirofosfati i dr. <sup>1) 4)</sup>

E. Schauenstein<sup>2)</sup> proučavao je promjenu apsorpcionih UV-spektara l-askorbinske kiseline pri njezinoj autooksidaciji i došao do zaključka, da najjače katalitički djeluju na tu oksidaciju  $\text{Cu}^{++}$ -ioni. Ostali faktori djeluju slabije katalitički ovim redom: ultraljubičasto svjetlo  $\text{Fe}^{++}$ -ioni, pa kisik iz zraka. Isto je tako proučavao jakost djelovanja raznih supstancija koje sprečavaju oksidaciju vitamina C. Stabilizatore poredao je prema jačini djelovanja ovim redom: najjače stabilizira  $\text{HPO}_3$ , zatim  $\text{NH}_4^+$ -ioni,  $\text{CNS}^-$ -ioni, ekstrakt kvasca, a najslabije  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Problem stabilizacije otopina l-askorbinske kiseline još uvijek nije potpuno riješen, a teško je izabrati najpodesniji stabilizator. Brza oksidacija vita-



mina C naročito je nezgodna kod kvantitativnih određivanja u ekstraktima voća i povrća, a također i u kliničkom materijalu. Zbog nagle oksidacije mogu se dobiti pogrešni rezultati ako se ne radi brzo. H. Braun i E. Meyer<sup>3)</sup> dokazali su da je vitamin C u vodenim otopinama, u prisutnosti 0,6%  $\text{HPO}_3$  stabilan oko 24<sup>h</sup> dok je u ekstraktu šipka stabilan preko 12<sup>h</sup>, Mokraći se trebaju dodati za stabiliziranje vitamina C veće količine  $\text{HPO}_3$ , gubitak na askorbinskoj kiselini nakon 24<sup>h</sup> iznosi oko 50%, zato preporučuju da se urinu doda  $\text{HPO}_3$  u supstanciji, ako se želi stabilizirati vitamin C jedan dan.

U patentnoj literaturi<sup>4)</sup> našli smo postupak za stabiliziranje askorbinske kiseline prema katalitičkoj oksidaciji teškim kovinama. Kao stabilizatori preporučuju se kalijev ferocijanid, salicil-aldoksim, oksikinolin i feofitin, koji dodani i u tragovima stvaraju postojeane komplekse sa teškim kovinama u neutralnim i slabo alkalnim otopinama do  $\text{pH} = 8$ . Moglo bi se pretpostaviti, da će najjače antikatalitički djelovati ona supstancija čiji kompleksni spoj sa teškim kovinama ima najmanji produkt topljivosti. Taj kriterij međutim nije mjerodavan, nego na stupanj sprečavtnja oksidacije askorbinske kiseline djeluje samo stabilnost nastalog kompleksa sa teškim kovinama. Ta stabilnost pak ovisi o afinitetu stvaraoaca kompleksa prema teškoj kovini i o  $\text{pH}$ -vrijednosti otopine.<sup>4)</sup>

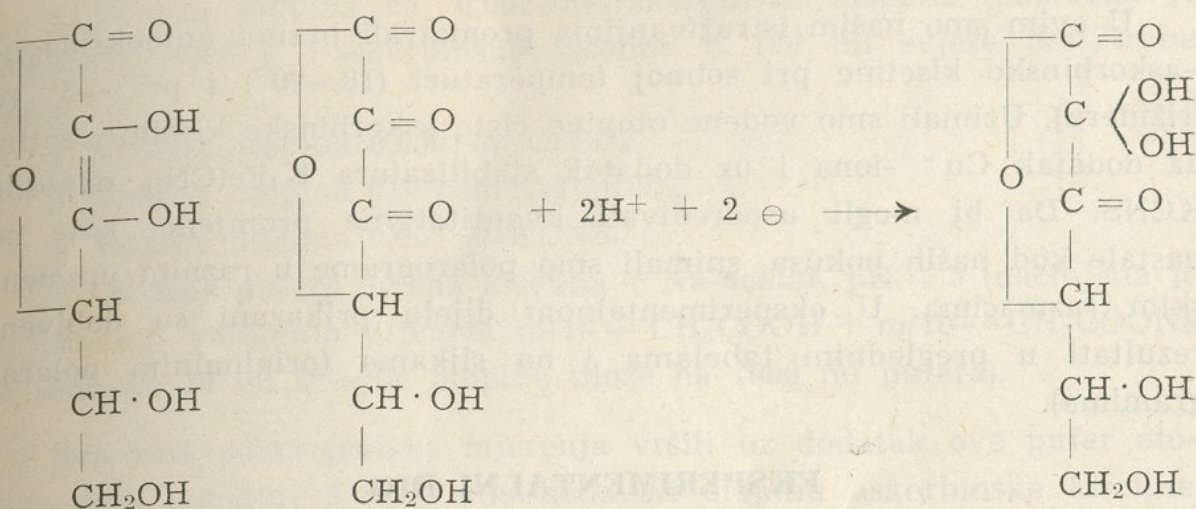
Proučavanje stabilizacije vitamina C u vodenim otopinama važno je ne samo sa biološkog stanovišta, jer vitamin C ima važnu ulogu kod biokemijskog procesa i u prehrani čovjeka, nego također i kod analitičkog određivanja askorbinske kiseline. Zbog toga smo u našem istraživanju odabrali one stabilizatore, koji djeluju najjače antikatalitički i koji nisu otrovni za čovječiji organizam, pa bi eventualno došli u obzir ne samo u kemijskim laboratorijima nego i u prehranbenoj industriji. Kao metodu istraživanja izabrali smo polarografiju, jer se vitamin C može vrlo dobro određivati polarografski.

Zanimljivo je razmotriti, kakve se kemijske promjene zbivaju kod polarografiranja l-askorbinske kiseline. Sama metodika rada sa polarografom dobro je poznata i o njoj nećemo ovdje govoriti. Askorbinska kiselina se kod polarografiranja anodno oksidira. Polarografske stepenice imaju kod toga u pufer-otopini normalni oblik i pomiču se u ovisnosti o  $\text{pH}$ -vrijednosti otopine. Potencijal polustepenice odgovara danom redokspotencijalu askorbinske kiseline, no nije točno mjereno. Visina stepenice raste linearno sa koncentracijom.<sup>5)</sup>

Poznato je da askorbinska kiselina in vivo prelazi iz enolnog oblika u ketonski (dehidroaskorbinsku kiselinu) i taj je proces reverzibilan. Dehidroaskorbinska kiselina može se dalje oksidirati u 2,3-diketogulonsku kiselinu i još dalje u oksalnu i l-treonsku kiselinu, koji se produkti više ne mogu reducirati. Oksidacioni produkti nastali kod polarografiranja



također se ne reduciraju na kapajućoj živinoj katodi. Dehidroaskorbinska kiselina prešla je tu vjerojatno brzo u hidratizirani oblik.<sup>6)</sup> Prema tome bi proces na anodi tekao ovako:



Askorbinska kiselina      Dehidroaskorbinska kiselina

Dehidroaskorbinska kiselina prelazi, nakon što veže vodu, u kiselinu koja se polarografski ne može reducirati.<sup>6)</sup>

Budući da se askorbinska kiselina oksidira sa kisikom iz zraka, treba polarografiranje vršiti bez pristupa zraka, na pr. uz fosfatni pufer pH = 7, u struji vodika. Oksidirani oblik ne može se odrediti polarografski. Kapajuća živina elektroda se pri tom uklapa kao anoda. Kod malih napetosti nastaje anodna stepenica čija visina odgovara koncentraciji vitamina C.

K. Schwarz<sup>7)</sup> preporuča za određivanje vitamina C pufer sastavljen od octene kiseline i Na-acetata (pH = 5,3), jer se u toj slabo kiselj ottopini l-askorbinska kiselina ne oksidira sa kisikom iz zraka. D. Gozzi<sup>8)</sup> preporuča, da se na 10 ml ovog pufera doda 20 ml 2%-tne otopine tiloze, da bi se postigle bolje izražene stepenice. S ovim smo puferom radili i mi kod naših određivanja.

Kod polarografiranja askorbinske kiseline počinje penjanje anodne stepenice odmah, već kod napetosti nula (0). Zato treba za točno određivanje visine stepenice definirati gdje je početak polarografske krivulje. Okomita udaljenost od nul linije do difuzne struje određuje visinu stepenice. Rezultati dobiveni na taj način podudarali su se sa onima dobivenim titracijom.

Na brzinu oksidacije askorbinske kiseline u vodenoj otopini znatno utiče i temperatura. Znatno djeluje na brzinu oksidacije i način čuvanja vitamina C, tj. nije svejedno, da li će otopina stajati slobodno u dodiru



sa zrakom, ili će biti u dobro zatvorenim posudama. Mnogo djeluje i svijetlo. Otopine čuvane na svijetlu ili u tami raznom su se brzinom oksidirale. E. Géro<sup>9)</sup> našao je da danje svijetlo i UV-svjetlost ubrzavaju oksidaciju askorbinske kiseline.

U ovim smo našim istraživanjima promatrali brzinu autooksidacije l-askorbinske kiseline pri sobnoj temperaturi (18—20°) i pri —5° (u frižideru). Uzimali smo vodene otopine čiste askorbinske kiseline, zatim uz dodatak  $\text{Cu}^{++}$ -iona i uz dodatak stabilizatora  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  odnosno KCNS. Da bi mogli uspoređivati kvantitativne promjene, koje su nastale kod naših pokusa, snimali smo polarograme u raznim vremen-  
skim razmacima. U eksperimentalnom dijelu prikazani su dobiveni rezultati u preglednim tabelama i na slikama (originalnim polarogramima).

### EKSPERIMENTALNI DIO

Naše smo pokuse vršili sa l-askorbinskom kiselinom dobivenom od UNRA, čiju smo čistoću ispitali prema Ph. Jug. II, zatim sa preparatom: Ascorbic Acid, L. Light & Co., Colnbrooc Bucks, England.

Kvantitativna određivanja sadržaja l-askorbinske kiseline u otopinama vršili smo polarografom tvrtke »Radiometer, Copenhagen, Typ PO 3h«. Ispravnost smo polarografskih određivanja provjeravali u više navrata titracijom l-askorbinske kiseline sa diklorfenol-indofenol reagensom (2, 6 — Dichlorphenol-indophenol-Natrium, F. Hoffmann Roche & Co., Basel). Titracija spomenutim reagensom je jednostavna, no ne može se u svim slučajevima upotrebiti.<sup>10, 11, 12</sup>

Polarografskom metodom može se vitamin C brzo i elegantno odrediti. Ta je metoda podesna također i za jako obojene tekućine, na pr. ekstrakte voća, gdje se titracija sa diklorfenol-indofenolom ne može primijeniti.

U našem polarografu uklopili smo elektrodu, iz koje kaplje živa, kao anodu. Prema tome se na njoj zbiva elektrolitička oksidacija askorbinske kiseline. Napetost se u polarografu mijenjala automatski od 0—2 V. U koordinatnom sistemu: napetost — jakost struje, automatski su bilježene polarografske krivulje (polarogrami) pisaljkom.

Da bi otopine askorbinske kiseline, koje smo uzimali u velikom razređenju, dovoljno vodile struju, dodavali smo im u znatno jačim koncentracijama otopinu pufera (octena kiselina + Na-acetat), kao »temeljnu otopinu«. U polarogramima odgovara 1 cm na apscisnoj osi napetosti od 100 milivolta. Mjerilo je na ordinati ovisno o osjetljivosti galvanometra. O polarografiji postoji danas već opširna literatura.<sup>13)</sup> Opis našeg polarografa, kao i uputa u rad njime, nalazi se u prospektu



tvrtke i u knjizi: A. Scholander: Introduction to practical Polarography.<sup>14)</sup>

Upotrebljavane otopine:

1. Vodena otopina ca. 0,002-m-askorbinske kiseline (dobivena je otapanjem 0,04 g l-askorbinske kiseline u 100 ml svježe destilirane vode).

2. Vodena otopina 0,0001-m-CuSO<sub>4</sub>.

3. Vodena otopina 0,001-m-K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.

4. Vodena otopina 0,001-m-KCNS.

5. Otopina pufera octena kiselina + Na-acetat, pH = 5 (načinjena je iz jednakih volumnih dijelova m/10 — CH<sub>3</sub>COOH + m/10 — CH<sub>3</sub>COONa uz dodatak 20 ml 2%-tne otopine tiloze na 1000 ml pufera).

Sva smo polarografska mjerenja vršili uz dodatak ove pufer otopine, kao temeljne i njoj smo dodavali otopinu askorbinske kiseline, odnosno smjese sa raznim dodacima. Otopine smo priređivali i čuvali u odmjerenim tikvicama iz jenskog stakla i držali ih u tami dobro začepljene. Otopine, koje su čuvane pri niskoj temperaturi, bile su prije mjerenja vađene iz frižidera i otvarane. Razumljivo je da je otvaranje doprinijelo nešto bržoj oksidaciji askorbinske kiseline.

Pokuse smo ponavljali nekoliko puta i rezultati su se međusobno dobro podudarali. Odstupanja su nastala jedino tada, kada nisu bili točno isti uslovi. Iz preglednih tabela i slika (originalnih polarograma) možemo vidjeti dobivene rezultate. Vrijednosti u tabelama odnose se na snimljene polarograme (sl. 1—6).

Sadržaj l-askorbinske kiseline u otopini određivali smo iz visine polarografskih stepenica. Prije toga smo odredili visine stepenica kod otopina askorbinske kiseline poznate koncentracije. U tu smo svrhu polarografirali našu 0,04%-tnu otopinu uz pufer i to tako, da smo polazili od 2 ml i uvijek količinu smanjivali za 0,5 ml. Ukupni volumen otopine sa puferom, koju smo polarografirali, bio je uvijek 10 ml. Dobivene stepenice kod tih određivanja prenijeli smo u koordinatni sistem na milimetar papir: na apscisu ml odnosno koncentracije u postocima, a na ordinatu odgovarajuće visine stepenica. Spojivši sve točke dobili smo pravac iz kojeg se moglo lako pročitati koncentracije l-askorbinske kiseline u istraživanim probama.

**I. l-Askorbinska kiselina.** U prvom nizu pokusa istraživali smo autooksidaciju l-askorbinske kiseline u vodenoj otopini. Otopine su stajale pri sobnoj temperaturi i u frižideru pri —5° C. Smjesa za polarografiranje bila je sastavljena od 2 ml otopine askorbinske kiseline i 8 ml otopine pufera. U tabeli 1. i na slici 1. vide se dobiveni rezultati. Razabiremo, da je oksidacija askorbinske kiseline tekla mnogo brže kod

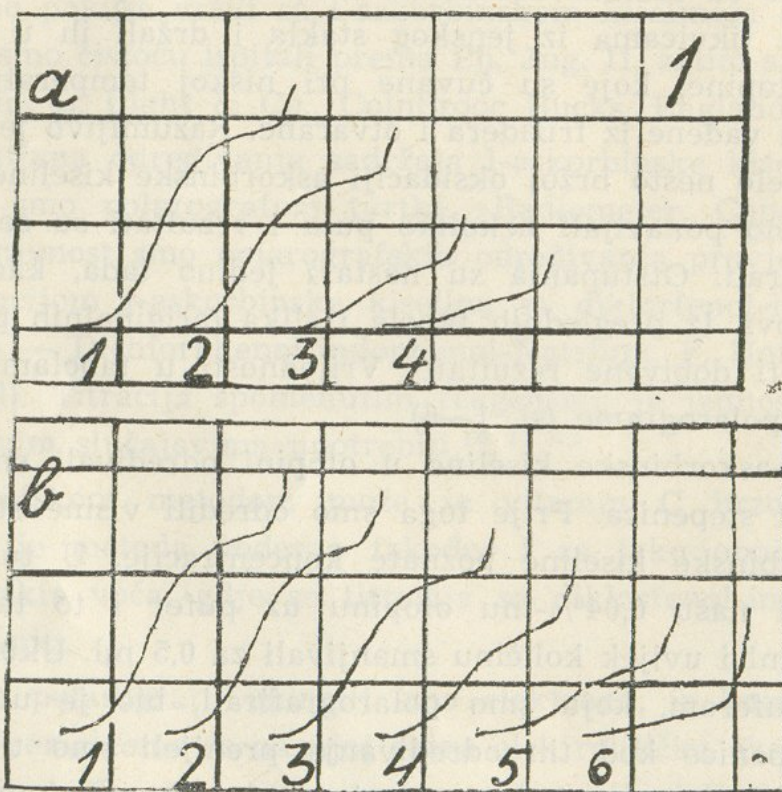


sobne temperature, nego kod niske temperature. Napominjemo, da su tikvice s otopinom askorbinske kiseline bile začepljene. Kada su bile otvorene na zraku, ili kada se kroz njih uvodio zrak, oksidacija je tekla znatno brže.

Tabela 1.

**Autooksidacija l-askorbinske kiseline pri 18—20° C i pri —5° C, u raznim vremenskim razmacima. Sačuvana količina l-askorbinske kiseline izražena je u procentima**

Polarografski snimljeno	Koncentracija askorbinske kiseline	
	t = 18—20° C	t = —5° C
1. odmah	100 %	100 %
2. nakon 24h	60 %	94 %
3. nakon 48h	12,5%	68 %
4. nakon 72h	0	37,5%
5. nakon 96h	—	12,5%
6. nakon 120h	—	0



Sl. 1. Anodno-oksidacione stepenice askorbinske kiseline; a) pri 18—20° C i b) pri —5° C. Polarogram snimani: 1. odmah, 2. nakon 24h, 3. nakon 48h, 4. nakon 72h, 5. nakon 96 h i 6 nakon 120h (vidi tab. 1)

II. l-Askorbinska kiselina + Cu<sup>++</sup>-ioni. Istraživan je utjecaj Cu<sup>++</sup>-iona na brzinu autooksidacije l-askorbinske kiseline u vodenoj otopini. Smjesa od 2 vol. dijela otopine askorbinske kiseline + 1 vol. otopine CuSO<sub>4</sub> ostavi se stajati pri sobnoj temperaturi, odnosno pri —5° C. Prije polarografiranja pomiješa se 3 ml spomenute smjese sa 7 ml otopine pufera. Rezultati nalaze se u tab. 2 i sl. 3.

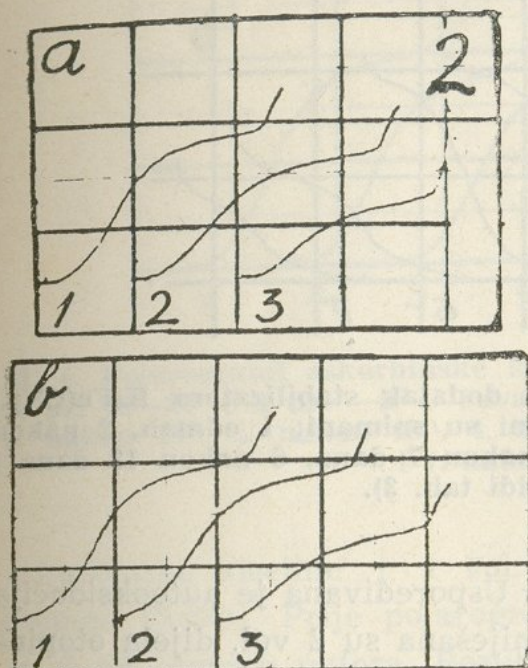


Tabela 2

Autooksidacija l-askorbinske kiseline uz prisutnost  $\text{Cu}^+$  -iona pri  $18-20^\circ\text{C}$  i b) pri  $-5^\circ\text{C}$ . Polarogrami snimani: 1. nakon 10 min., 2. nakon 60 min. i 3. nakon  $24^{\text{h}}$  (vidi tab. 2)

Polarografski snimljeno	Koncentracija askorbinske kiseline	
	$t = 18-20^\circ\text{C}$	$t = -5^\circ\text{C}$
1. nakon 10 min.	50 %	68 %
2. nakon 60 min.	37 %	62,5%
3. nakon $24^{\text{h}}$	25 %	30 %

Nakon  $48^{\text{h}}$  nije se moglo konstatirati prisuće l-askorbinske kiseline.



Sl. 2 — Polarogrami askorbinske kiseline uz dodatak  $\text{Cu}^+$ -iona; a) pri  $18-20^\circ\text{C}$  i b) pri  $-5^\circ\text{C}$ . Polarogrami snimani 1. nakon 10 min. 2. nakon 60 min. i 3. nakon  $24^{\text{h}}$  (vidi tab. 2)

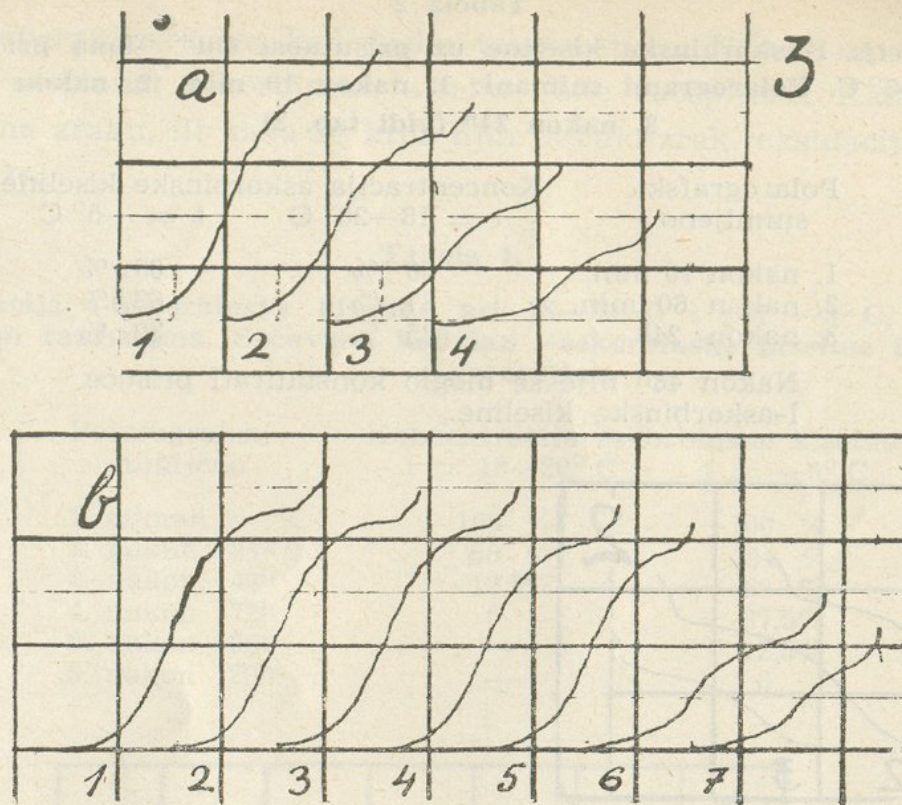
III. l-Askorbinska kiselina + stabilizator  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Određivana je usporena oksidacija askorbinske kiseline uz dodatak  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  kao stabilizatora pri  $18-20^\circ\text{C}$  i pri  $-5^\circ\text{C}$ . Smjesa se sastojala od 2 vol. dijela vodene otopine askorbinske kiseline i 1 vol. dijela otopine kalijevog ferocijanida. Prije polarografiranja pomiješa se 3 ml ove smjese sa 7 ml otopine pufera. Rezultati istraživanja nalaze se u tab. 3 i na sl. 3.

Tabela 3.

Autooksidacija askorbinske kiseline usporena dodatkom  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  pri  $18-20^\circ\text{C}$  i pri  $-5^\circ\text{C}$

Polarografski snimljeno	Koncentracija askorbinske kiseline	
	$t = 18-20^\circ\text{C}$	$t = -5^\circ\text{C}$
1. odmah	100 %	100 %
2. nakon $24^{\text{h}}$	69 %	94 %
3. nakon 4 dana	28 %	87,5%
4. nakon 5 dana	5 %	81,5%
5. nakon 7 dana	0	75 %
6. nakon 13 dana	—	25 %
7. nakon 17 dana	—	0





Sl. 3. Polarogrami askorbinske kiseline uz dodatak stabilizatora  $K_4Fe(CN)_6$ ; a) pri  $18-20^\circ C$  i b) pri  $-5^\circ C$ . Polarogrami su snimani: 1 odmah, 2 nakon 24h, 3 nakon 4 dana, 4 nakon 5 dana, 5 nakon 7 dana, 6 nakon 13 dana i 7 nakon 17 dana (vidi tab. 3).

IV. I-Askorbinska kiselina + KCNS. Uspoređivana je autooksidacija uz dodatak KCNS kao stabilizatora. Pomiješana su 2 vol. dijela otopine askorbinske kiseline i 1 vol. dio otopine KCNS. Prije polarografiranja uzeli smo 3 ml ove smjese i pomiješali je sa 7 ml otopine pufera. Rezultati mjerenja nalaze se u tab. 4 na sl. 4.

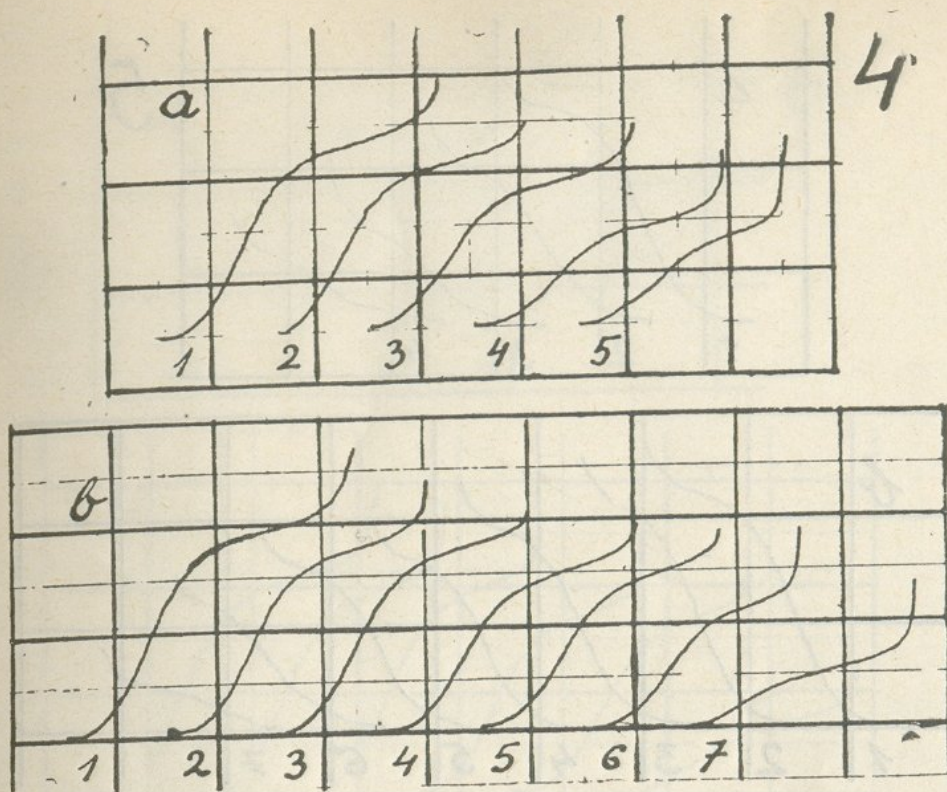
Tabela 4.

Autooksidacija askorbinske kiseline uz KCNS  
pri  $18-20^\circ C$  i pri  $-5^\circ C$

Polarografski snimljeno	Koncentracija askorbinske kiseline	
	$t = 18-20^\circ C$	$t = -5^\circ C$
1. odmah	100 %	100 %
2. nakon 24h	75 %	87,5%
3. nakon 48h	56,5%	86 %
4. nakon 72h	37,5%	68,5%
5. nakon 96h	30 %	62,5%
6. nakon 10 dana	0	50 %
7. nakon 17 dana	—	25 %

V. I-Askorbinska kiselina +  $Cu^{++}$ -ioni +  $K_4Fe(CN)_6$ . Istraživano je djelovanje stabilizatora  $K_4Fe(CN)_6$  na otopinu askorbinske kiseline u kojoj su bili prisutni  $Cu^{++}$ -ioni. Otopina se sastojala od 2 vol. dijela





Sl. 4. Polarogrami askorbinske kiseline uz dodatak KCNS kao stabilizatora; a) pri 18—20° C i pri —5° C čuvane otopine. Polarogrami snimani: 1) odmah, 2. nakon 24h, 3. nakon 48h, 4. nakon 72h, 5. nakon 96h, 6. nakon 10 dana i 7. nakon 17 dana (vidi tab. 4)

askorbinske kiseline + 1 vol. dijela otopine  $K_4Fe(CN)_6$  + 1 vol. dio otopine  $CuSO_4$ . Prije polarografiranja namiješano je 4 ml ove smjese sa 6 ml otopine pufera. Rezultati istraživanja nalaze se u tab. 5 i na sl. 5.

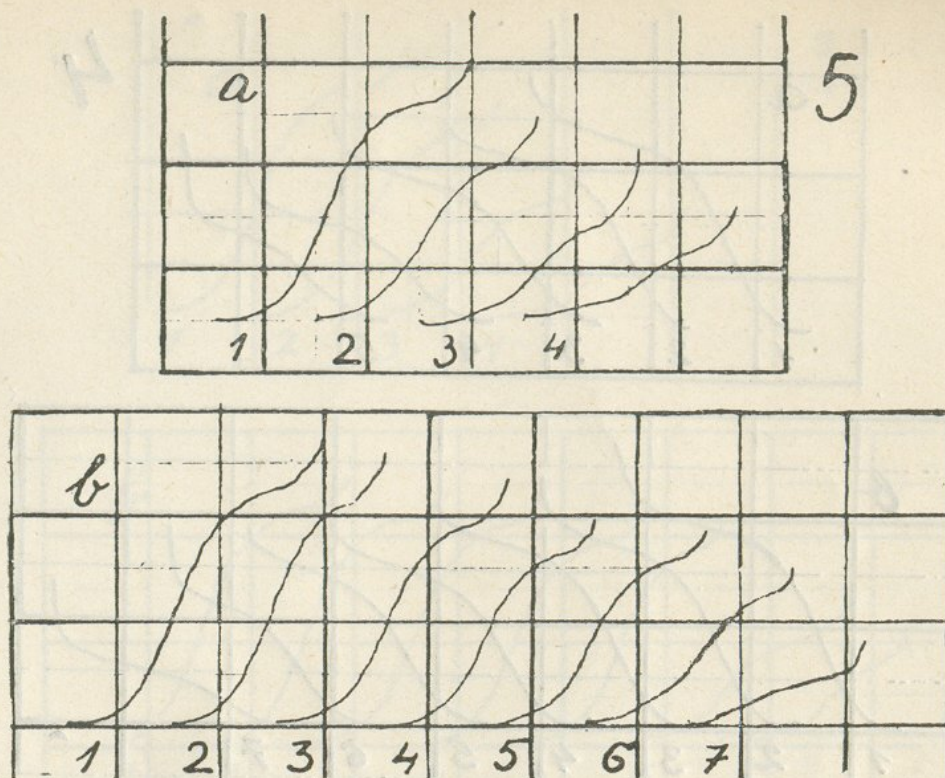
Tabela 5.

Autooksidacija askorbinske kiseline u prisutnosti  $Cu^{++}$ -iona i stabilizatora  $K_4Fe(CN)_6$  pri 18—20° C i pri —5° C

Polarografski snimljeno	Koncentracija askorbinske kiseline	
	t = 18—20° C	t = —5° C
1. odmah	100 %	100 %
2. nakon 24h	50 %	94 %
3. nakon 48h	12,5%	75 %
4. nakon 72h	5 %	62,5%
5. nakon 96h	0	56 %
6. nakon 13 dana	—	13 %
7. nakon 20 dana	—	0

VI. l-Askorbinska kiselina +  $Cu^{++}$ -ioni + KCNS. Određivano je djelovanje stabilizatora KCNS kod autooksidacije askorbinske kiseline u vodenoj otopini uz prisutnosti  $Cu^{++}$ -iona. Otopina se sastojala od





Sl. 5. Polarogrami askorbinske kiseline uz  $\text{Cu}^{++}$ -ione i dodatak stabilizatora  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; a) čuvane pri  $18-20^\circ\text{C}$  i b) čuvane pri  $-5^\circ\text{C}$ . Polarogrami snimani 1. odmah, 2. nakon 24h, 3. nakon 48h, 4. nakon 72h, 5. nakon 96h, 6. nakon 13 dana i 7. nakon 20 dana (vidi tab. 5)

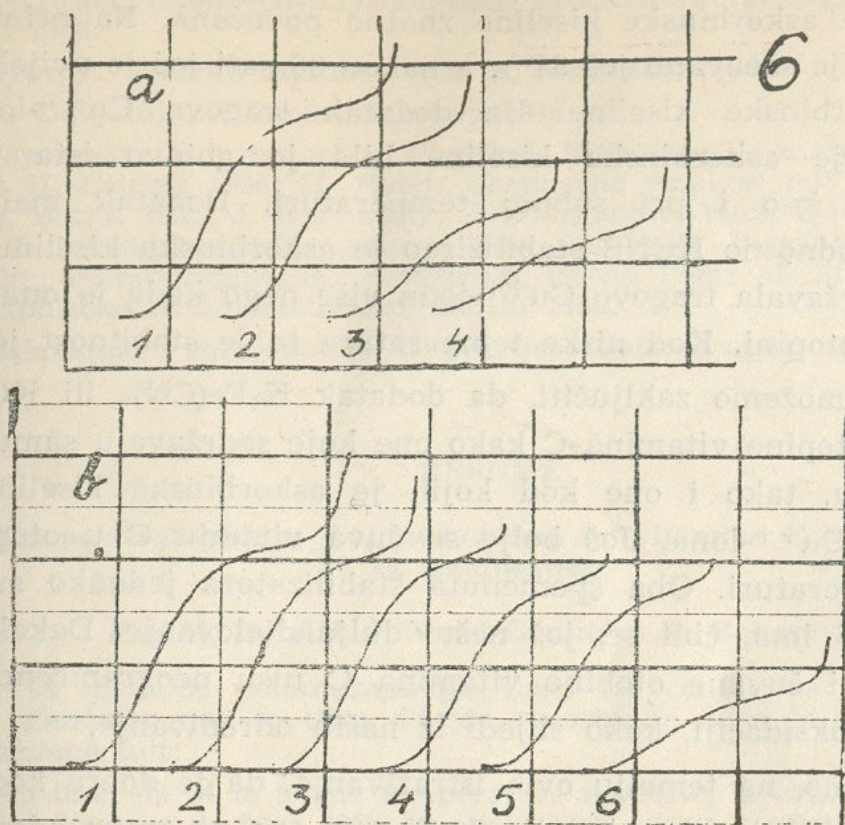
2 vol. otopine askorbinske kiseline + 1 vol. otopine KCNS i 1 vol. otopine  $\text{CuSO}_4$ . Prije polarografiranja pomiješali smo 4 ml gornje smjese sa 6 ml otopine pufera. Rezultati određivanja nalaze se u tab. 6 i na sl. 6.

Tabela 6.

Autooksidacija askorbinske kiseline u prisutnosti  $\text{Cu}^{++}$ -iona i stabilizatora KCNS pri  $18-20^\circ\text{C}$  i pri  $-5^\circ\text{C}$

Polarografski snimljeno	Koncentracija askorbinske kiseline	
	$t = 18-20^\circ\text{C}$	$t = -5^\circ\text{C}$
1. odmah	100 %	100 %
2. nakon 24h	50 %	94 %
3. nakon 48h	37,5%	90 %
4. nakon 72h	25 %	75 %
5. nakon 96h	0	60 %
6. nakon 15 dana	—	25 %





Sl. 6. Polarogrami askorbinske kiseline uz  $\text{Cu}^{++}$ -ione i dodatak KCNS kao stabilizatora; a) držane pri  $18-20^\circ\text{C}$  i b) držane pri  $-5^\circ\text{C}$ . Polarogrami snimani: 1. odmah, 2. nakon  $24^{\text{h}}$ , 3. nakon  $48^{\text{h}}$ , 4. nakon  $72^{\text{h}}$ , 5. nakon  $96^{\text{h}}$  i 6. nakon 15 dana (vidi tab. 6)

### ZAKLJUČAK

Polarografskom metodom mogli smo dokazati u kojoj se mjeri može stabilizirati l-askorbinsku kiselinu u vodenoj otopini kalijevim ferocijanidom i kalijevim rodanidom. Budući da prisutnost iona teških kovina, napose  $\text{Cu}^{++}$ -ioni djeluju katalitički na autooksidaciju askorbinske kiseline, tražili smo supstancije koje će stvarati s tim ionima stabilne spojeve ili komplekse, pa smo se uvjerali, da spomenuti  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  i KCNS dosta dobro odgovaraju tom zahtjevu. Mali dodatak tih stabilizatora znatno produžuju trajnost l-askorbinske kiseline u vodenoj otopini.

Dobiveni rezultati dokazuju, da je nakon  $24^{\text{h}}$  spala koncentracija askorbinske kiseline u vodenoj otopini, pri sobnoj temperaturi gotovo na polovicu ( $50-60\%$ ), a nakon  $72^{\text{h}}$  nije se ona mogla polarografski dokazati. Uz dodatak tragova  $\text{Cu}^{++}$ -iona (u našim probama nalazilo se u 10 ml otopine sa  $0,0008$  g askorbinske kiseline ca.  $0,00001$  g  $\text{CuSO}_4$ ) brzina autooksidacije je još znatno povećana. Već nakon 10 min. spala je koncentracija askorbinske kiseline na  $50\%$ , a nakon 48 sati nije se mogla polarografski dokazati. Kod niskih temperatura pri  $-5^\circ\text{C}$



stabilnost je askorbinske kiseline znatno povećana. Na primjer nakon 24 sata bilo je sačuvano još 94%, a nakon 96 sati još je uvijek preostalo 12,5% askorbinske kiseline. Uz dodatak tragova  $\text{Cu}^{++}$ -iona brzina autooksidacije askorbinske kiseline bila je gotovo ista pri niskoj temperaturi kao i pri sobnoj temperaturi. Dodatak male količine  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  odnosno KCNS stabilizirao je askorbinsku kiselinu u otopini koja je sadržavala tragove  $\text{Cu}^{++}$ -iona više nego kada je ona bila sama u vodenoj otopini. Kod niske temperature ta je stabilnost još trajnija.

Odatle možemo zaključiti, da dodatak  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ili KCNS dobro stabilizira otopine vitamina C kako one koje sadržavaju samu askorbinsku kiselinu, tako i one kod kojih je askorbinska kiselina izložena djelovanju  $\text{Cu}^{++}$ -iona. Još bolje se čuva vitamin C u otopinama pri niskoj temperaturi. Oba spomenuta stabilizatora jednako su pogodna, samo KCNS ima, čini se, još nešto dulje djelovanje. Dakako i ovako spremljene i čuvane otopine vitamina C nisu neograničeno postojane prema autooksidaciji, kako slijedi iz naših određivanja.

Smatramo, na temelju ovih istraživanja, da je dobro kod kvantitativnih određivanja vitamina C, ukoliko se ona ne mogu odmah izvršiti, dodavati u otopinu male količine  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ili KCNS kao stabilizatora i čuvati probe u frižideru.

Vjerojatno mnoge analize vitamina C, kod kojih se nije vodilo o tom računa, nisu točne, pa i navedeni rezultati zbog toga često variraju. Na spomenuti način moguće je zapriječiti autooksidaciju vitamina C i u prirodnom materijalu.

Polarografskim određivanjem vrlo se dobro može pratiti napredovanje oksidacije l-askorbinske kiseline u otopinama.

Iz Instituta za hemiju Medicinskog fakulteta  
u Sarajevu

#### LITERATURA

1. H. Schümmer, *Biochem. Z.* 304, 1 (1940); Th. Schreus u. H. Schümmer, *Biochem. Z.* 304, 18 (1940).
2. E. Schauenstein i suradnici, *Mh. Chem.* 79, 487 (1948); 80, 70 (1949).
3. H. Braun i E. Meyer, *Bioch. Z.* 319, 300 (1949).
4. Tropon-Werke, Dinklage & Co., Köln—Mülheim, DRP. 1942.
5. E. Kodiček i K. Wenig, *Nature (London)*, 142, 35 (1938), isp. J. Heyrovsky, *Polarographie*, Wien 1941.
6. J. Heyrovsky: *Polarographie*, Wien 1941. str. 109.
7. K. Schwarz, *Z. analyt. Chem.* 115, 161 (1939).
8. D. Cozzi, *Ann. Chim. applicata* 29, 434 (1939), isp. Heyrovsky, *Polarographie* str. 372.
9. E. Géro, *C. R. Soc. Biol. (Paris)* 145, 362 (1951).



10. E. Gestirner, *Chemisch-physikalische Vitaminbestimmungsmethoden*, Stuttgart 1940.
11. P. Gyorgy: *Vitamin Methods*, Vol. I., New York 1950.
12. B. A. Devjatnin, *Vitamini*, Moskva 1948.
13. J. Heyrovsky: *Polarographie*, *Physikal. Methoden d. analyt. Chemie* (Böttger) II, Leipzig 1936; H. Hohn: *Chemische Analyse mit dem Polarographen*, Berlin 1937; J. Heyrovsky: *Polarographie*, Wien 1941. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane: *Polarography*, New York 1941. Reprinted 1946; J. Heyrovsky: *Polarographisches Praktikum*, Berlin 1948.; M. Stackelberg: *Polarographische Arbeitsmethoden*, Berlin 1950.
14. A. Scholander: *Introduction to practical Polarography*, Copenhagen 1950.

## RÉSUMÉ

### Recherches polarographique d'autooxydation de vitamine C et le problème de sa stabilisation

Par M. Deželić, J. Vasić-Grujić et B. Bobarević

Par la méthode polarographique dans les conditions différentes nous pouvons constater que le titre d'acide ascorbique dans la solution aqueuse change comme suit:

1) Au bout de 24 h, à une température normale, la concentration d'acide ascorbique diminue de 50 à 60%, et après 72 h on ne pouvait plus décélérer au moyen de polarographe.

2) En ajoutant une petite quantité de  $\text{Cu}^{++}$ -ions (nous avons ajouté 0,00001 g de  $\text{CuSO}_4$  dans la solution de 10 ml renfermant 0,008 g d'acide ascorbique) la rapidité de l'autooxydation a augmenté considérablement. Après 10 min. déjà la concentration d'acide ascorbique, a diminué de 50% et après 48<sup>h</sup> ou ne pouvait plus en décélérer au moyen de la méthode polarographique.

3) A des températures peu élevées ( $-5^\circ\text{C}$ ) la stabilité d'acide ascorbique contre l'autooxydation augmentait considérablement. Par exemple après 24 h 94% restait conservé.

4) En ajoutant des très petites quantités de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ou KCNS la stabilité d'acide ascorbique dans la solution qui renfermait de ions  $\text{Cu}^{++}$  augmentait plus, que lorsqu'il était tout seul dans la solution aqueuse. Aux basses températures cette stabilité était bien plus durable. Ainsi en ajoutant de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ou KCNS, nous augmentons la stabilité des solutions du vitamine C. Soit qu'elles renfermaient l'acide ascorbique seul, soit qu'elles étaient traitées par les ions  $\text{Cu}^{++}$ . On peut conserver encore mieux les solutions de vitamine C dans le frigidaire.

Tous les deux stabilisateurs sont efficaces, mais il parait que KCNS a une activité plus durable. Dans des dosages de vitamine C, qu'on ne peut exécuter immédiatement il est à recommander d'ajouter une petite quantité de stabilisateur en question. Nous avons ajouté 1 ml 0,001-M solution de stabilisateur, en présence de 0,00001 g  $\text{CuSO}_4$  et 0,008 g d'acide ascorbique. Par le même procédé il est possible de diminuer la vitesse de l'autooxydation du vitamine C encore dans des produits différents bien que la stabilité n'est pas d'une longue durée.

Par la polarographie on peut prouver le degré de l'oxydation d'acide ascorbique dans des solutions, comme il ressort des tableaux 1—6 et des polarogrammes originaux que nous avons obtenus au moyen de polarographe Type PO3h de la maison »Radiometer« — Copenhagen.

L'institut de chimie de la Faculté de Médecine à Sarajévo



## VITAMIN C U PLODU, ČAJU I MARMELADI ŠIPURAKA IZ OKOLINE SARAJEVA

Lidija Likar

### Uvod

Do nedavno se smatralo da je vitamin C l-askorbinska kiselina i njen oksidacioni produkt dehidro-askorbinska kiselina, dok Szent-Györgyi tvrdi, da je vitamin C kompleks sastavljen od l-askorbinske kiseline, odnosno dehidro-askorbinske kiseline, rutina (vitamin C<sub>2</sub>) i drugih još nepoznatih supstancija. Vitamin C nije vitamin u strogom smislu reči, jer ga mnoge životinje stvaraju endogeno, a prema eksperimentalnim podacima ulazi u sastav raznih fermentata. Osetljivost i aktivnost vitamina C proizlazi iz činjenice da l-askorbinska kiselina prelazi oksidacijom u dehidro-askorbinsku kiselinu, koja poseduje oko 75% delovanja l-askorbinske kiseline te lako reverzibilno ponovno prelazi u l-askorbinsku kiselinu. Dehidro-askorbinska kiselina se međutim lako oksidira dalje u diketogulonsku kiselinu i daljne oksidacione proizvode, koji se više reverzibilno ne mogu reducirati ni u dehidro-askorbinsku kiselinu, ni u samu l-askorbinsku kiselinu.

Vitamin C je neophodno potreban za normalnu funkciju ćelije. Organizmi animalnog i biljnog porekla troše hiljadu puta više vitamina C od ostalih vitamina. Prema postavljenim normama Nature-Research Council USA<sup>2)</sup> dnevne doze za zdrave ljude kreću se između 35—150 mg % vitamina C. Te potrebe znatno rastu pri svim intoksikacijama, infektivnim obolenjima itd. Organizam tada troši rezervni vitamin C, što se odrazuje prvo u gomilanju vitamina C na mestu povrede, drugo u smanjenom lučenju istoga u mokraći. Opaža se da se u terapeutske svrhe aplicirane doze vitamina C, pri takvim slučajevima ne izlučuju u uobičajenom vremenu u mokraći, pa se ta činjenica danas uglavnom i primenjuje u diagnostičke svrhe. Vitamin C ima mnogostranu primenu u terapiji, iako se ne postizavaju uvek zadovoljavajući rezultati. Razli-



čiti rezultati, dobiveni prilikom primene istovetne terapije istih indikacija tumače se danas tako: l-askorbinska i dehidro-askorbinska kiselina vrlo su nestabilne, te se vrlo lako razaraju oksidacijom. Oksidaciju ubrzavaju katalizatori od kojih je najvažniji Cu-jon, koji katalitički deluje već u vrlo malim koncentracijama. U raznim delovima organizma, nalaze se veće količine bakra. Bakar u normalnom organizmu ne može katalitički da deluje na oksidaciju l-askorbinske kiseline, jer nema slobodnih jona. Oni su kompleksno vezani na belančevine, rodanide pljuvačke i druge slične spojeve. Kao pratioci vitamina C u organizmu nalaze se obično i razne redukcione supstance, kao glutationi, razni drugi tioli i ditioli.

Eksperimentalno je potvrđeno da se kod organizma, koji nije dovoljno ishranjen belančevinama, ni velikim dozama l-askorbinske kiseline ne dolazi do terapeutskog efekta, jer se l-askorbinska kiselina ne rezorbira, pošto ju odmah razaraju Cu-joni, koji nisu vezani belančevinama.<sup>9)</sup> Danas je vrlo aktuelno pitanje pronalaženja optimalnih uveta kojim l-askorbinska kiselina može da se rezorbira u organizmu i pod kojim njena funkcija može da dođe do izražaja.

Utvrđeno je nadalje da sok limuna i neki drugi ekstrakti imaju jače antiskorbutsko dejstvo negoli što bi odgovaralo njihovom sadržaju vitamina C. Možda u neke sokove, odnosno ekstrakte, uz l-askorbinsku kiselinu prelaze i neke zaštitne tvari, koje ga stabiliziraju, kao i druge aktivne supstance, koje potenciraju delovanje l-askorbinske kiseline. To je razlog da se uz jeftinu i lako pristupačnu sintetski dobivenu l-askorbinsku kiselinu uspešno primenjuju prirodni ekstrakti vitamina C.

Kako vidimo postoje mnogi opravdani razlozi, da se uz sintetsku l-askorbinsku kiselinu, koriste svi bogati biljni izvori vitamina C. Danas se iz plodova izolira ne samo kristalna l-askorbinska kiselina, već se traže takovi ekstrakti plodova u kojima bi vitamin C bio najstabilniji. Istraživanja mnogih autora dokazuju, da su u prirodi bogati izvori vitamina C plodovi šipuraka, iglice četinara, limuni, narandje, paprike itd.

### Postavljanje problema

U našoj se državi nalaze rasprostranjene mnoge vrste šipuraka (*fructus eynosbati*) koje se neracionalno iskorištavaju. Zato bi bilo potrebno pristupiti i rešavanju toga zadatka. Prema literaturi sadržaj vitamina C u plodovima šipuraka varira od 2—30.000 mg %, te zavisi o mnogim uslovima. Najviše vitamina C poseduju oni nepotpuno zreli plodovi, koji su najviše izloženi suncu. Za racionalno iskorištavanje vitamina C u plodovima šipuraka potrebno je prethodno odrediti: vreme berbe, sadržaj vitamina C raznih botaničkih vrsta u raznim visinskim prede-



lima, količinu plodova sa pojedinih grmova, oblik prehranbenog artikla u kojem bi se vitamin C mogao najduže sačuvati i najpovoljnije momente pri čuvanju i preradi, da bi gubici na vitaminu C bili što manji.

Zbog toga smo, pri rješavanju postavljenog problema, pre svega hteli da: 1. od mnogobrojnih u literaturi navedenih metoda ispitamo i odaberemo one koje su najprikladnije za određivanje vitamina C u plodovima, čaju i marmeladi šipuraka; 2. da odredimo sadržaj vitamina C: a) u šipurcima sa Trebevića branih na cca 1.000 m visine u razno vreme sazrevanja i b) u čaju i marmeladi iz spomenutih šipuraka; 3. da proverimo paralelnim ekstrakcijama vitamina C istog ploda sa raznim kiselinama, da li za masovna ispitivanja ekstrakciono sredstvo igra izvesnu ulogu.

**Izbor metode i tehnike rada** — Prilikom ispitivanja raznih metoda, opisanih u literaturi, došli smo do zaključka, da su za masovna ispitivanja najjednostavnije, a dovoljno tačne sledeće metode:

1. Devjatninova metoda (4) za određivanje l-askorbinske kiseline u nebojenim ekstraktima plodova šipuraka. Ta metoda je vrlo jednostavna.

2. Metoda Emmerie-Eckelena modificirana po Devjatninu, (4) za određivanje vitamina C (l-askorbinske i dehidro-askorbinske kiseline) u obojenim ekstraktima. Ovom smo se metodom služili i za kontrolu ostalih metoda.

3. Metoda po Robertu i Stolzu (fotokolorimetriska metoda: Indofenol-ksiol)<sup>7)</sup> za određivanje l-askorbinske kiseline u obojenim ekstraktima. Ovom smo se metodom služili pri određivanju vitamina C u čajevima, a dobivene smo vrednosti upoređivali vrednostima dobivenim metodom 2.

**Naš rad i analiza dobivenih rezultata** — Prema podacima nekih autora, šipurci su najbogatiji na vitaminu C pre potpunog sazrevanja dok u narodu postoji verovanje da su najbolji oni šipurci, koji su brani za prvih mrazova. U literaturi se navodi da su mnoge vrste šipuraka na većim visinama bogatije vitaminom C od plodova, koji rastu u nizijskim maglovitim predelima. Kako su te činjenice od velike važnosti za određivanje vremena berbe, pristupili smo ispitivanjima naših šipuraka sa Trebevića na cca 1.000 m nadmorske visine pre potpunog sazrevanja.

U tabeli I. prikazani su rezultati naših ispitivanja na vitaminu C narančastih plodova šipuraka (*Rosae caninae*), koje smo obrali 25 X 1951 god. pre prvih mrazova. (Vidi tabelu broj 1.)



Tabela I

Redni broj	Vrsta i poreklo šipurka sa naznakom nadmorske visine	Branje	Težina u gr		Sadržaj vitamina »C« u	
			Šipurka	Pulpe	šipurku mg	pulpi %
1		25 X 51	1.9616	—	366,6	—
2		„	2.0350	1.2622	283	458
3		„	1.9100	1.1400	222	459
4	Narančasti šipak	„	2.5814	1.7240	297,7	443,9
5	sa Trebevića	„	2.3060	1.4478	312	498
6	iznad 1.000 m.	„	2.7260	1.7416	264	493
7	nadmorske visine	„	1.7016	1.1980	230	326
8		„	2.0272	1.2840	322	509
9		„	2.0464	1.3098	261	410
10		„	2.2326	1.4466	268	414,2
11		„	2.5409	1.6719	289	441

Od 1—9 rađeno po Devjatninu, 10 i 11 rađeno po Emmerie-Eckelen'u

Iz tabele 1 se vidi da sadržaj vitamina C ne varira znatno u pojedinim uzorcima i da se kreće od 326 do 509 mg % na pulpu, a 222 do 366 mg % na celokupni plod sa košticama. Kako su ti grmovi bogati plodovima, smatramo da bi takvi šipurci, brani u to godišnje doba, mogli doći u obzir za preradu.

Uzorci 10 i 11 rađeni su metodom Emmerie-Eckelen-a, modificiranom po Devjatninu. Dobiveni rezultati daju podjednake vrednosti kao i rezultati dobiveni od 1 do 9.

Prema rezultatima se vidi da se u plodovima šipuraka vitamin C nalazi uglavnom u obliku l-askorbinske kiseline. To potvrđuju istovetne vrednosti dobivene metodama 1 i 2 (uzorci 1—9 i 10—11).

U tabeli II prikazani su rezultati ispitivanja sadržaja vitamina C crvenih šipuraka (*Rosae dumetorum Thuill*), koje smo brali 25 X 1951 god. na nadmorskoj visini cca 1.000 m. Sadržaj vitamina C u pojedinim plodovima kreće se od 399—606 mg % na pulpu, a od 222—383 mg % na celokupni plod sa košticom.

Tabela II

Redni broj	Vrsta i poreklo šipurka sa naznakom nadmorske visine	Branje	Težina u gr		Sadržaj vitamina »C« u	
			Šipurka	Pulpe	šipurku mg	pulpi %
1		25 X 51	1.9100	1.1400	222	459
2		„	1.9882	1.2942	258	399
3		„	1.0705	0.6737	341	542
4	Crveni šipurci	„	0.8402	0.5322	383	606
5	sa Trebevića iznad	„	1.5058	1.1496	328	430
6	1000 m nadmorske	„	1.1608	—	296	—
7	visine	„	0.9244	0.5448	255	419
8		„	1.1370	0.7092	341	547
9		„	0.9238	0.6452	376	539
10		„	0.9522	0.2966	343	483
11		„	1.8908	1.1146	270	458



Na temelju tih ispitivanja (vidi tabele I i II) možemo zaključiti da ne postoje gotovo nikakve razlike u sadržaju C narančastih i crvenih plodova šipuraka.

U tabelama III prikazani su rezultati ispitivanja sadržaja vitamina C narančastih i crvenih plodova istih grmova, kao i u tabelama I i II, koje smo brali 18 XII 1951 god. iza prvih mrazeva.

**Tabela III**

Redni broj	Vrsta i poreklo šipurka sa naznakom nadmorske visine	Branje	Težina šipurka u gr.	Sadržaj vitamina »C« u šipurku mg. %
1	Crveni šipurak	18 XII 51	1.7880	37
2	Trebevića iznad 1000 m	„	2.1851	0
3	nadmorske visine	„	1.3652	0
4		„	0,8502	156
5		„	1.0220	0
6	Ružičasto-narančasti	„	0,8158	0
7	šipurak sa Trebevića	„	0.6908	0
8	iznad 1000 m nadmorske	„	0.4716	0
9	visine	„	0.6240	0

U 7 uzoraka od ukupno 9 uopšte nismo našli vitamina C, a u 2 uzorka znatno smanjenje količine. Tabele i nalazi potvrđuju podatke iz strane literature da količina vitamina C jako opada iza prvih mrazeva. Nakon mrazeva ćelije plodova, koji omekšaju, popucaju a u ozleđenim plodovima je količina vitamina C znatno manja negoli u zdravim, neoštećenim plodovima.

U tabeli IV prikazani su rezultati ispitivanja sadržaja vitamina C raznih plodova, koji su brani 18 XI 1951 i 30 XII 1951 god.

**Tabela IV**

Redni broj	Vrsta i poreklo šipurka sa naznakom nadmorske visine	Branje	Težina u gr. šipurka	Sadržaj vitamina »C« u šipurku mg. %
1	Alpska ruža sa 1.600 m nadmorske vis. sa Trebevića sa dlačicama na peteljki	18 XI 51 iza mraza	1.0775	1453
2	Običan šipurak sa 1600 m nadmorske visine	„	0.7833	167
3		„	1.030	76
4		„	0.6394	0
5		„	0.2562	425
6		„	0.4559	0
7	Običan šipurak iz Grmeča	„	0.1126	0
8		„	0.2366	0
9		„	0.3744	182
10		„	0.3382	0



11	Sušeni šipurak nepoznatog porijekla	„	1.8900	25
12	Šipurak sa 700 m nadmorske visine sa Trebevića	30 XII 51	0.9035	0
13	Šipurak bran 700 m nadmorske visine	„	1.0747	52
14	sa Trebevića	„	1.1520	48

R. br. 2 sušen sa košticama 6 dana na svetlu i 2 dana na radijatoru  
 R. br. 3 sušen na svetlu 18 dana

Plodovi šipuraka brani su iza prvih mrazova. U ovoj je tabeli interesantan rezultat 1. uzorka. U plodu alpske ruže (*Haemathodes linnamona*) sa 1.600 m nadmorske visine, koju smo brali 18 XI 1951 god. iza prvih mrazova, nađeno je 1.453 mg % (1,45%) na celokupni plod sa košticama. Pretpostavljamo da je pre mrazova sadržaj vitamina C u takvim plodovima morao biti znatno veći. U literaturi smo naišli na podatke da su plodovi ove botaničke vrste najbogatije na vitaminu C, (5) pa smo mišljenja da bi se toj vrsti plodova trebalo posvetiti veća pažnja.

Ostali uzorci pokazuju uglavnom male rezultate ili uopšte nemaju vitamina C, što je razumljivo, jer smo te plodove brali iza prvih mrazova. Uzorci broj 5 i 9 čiji sadržaj vitamina C odgovaraju vrijednostima zrelih plodova, dokazuju da označeni plodovi nisu bili oštećeni.

Vitamin C određivali smo u plodovima šipuraka tako, da smo paralelno ekstrahirali delove iste pulpe raznim kiselinama. Uzimali smo one kiseline, koje su u literaturi preporučene kao ekstrakciono sredstvo. Rezultati su uneseni u tabelu V.

**Tabela V**

Ista pulpa podeljena za obe ekstrakcije						
Redni broj	Ekstrahirano sa 2% hlorovodoničnom kisel.		Ekstrahirano sa 25% sulfosalicilnom kisel.			
	Gr suhe supstance	mg % na suhu supstancu	Gr suhe supstance	mg % na suhu supstancu		
1	0.078	216	0.0817	207		
2	0.1927	183	0.2330	182		
3	0.2710	157	0.2392	165		

Ista pulpa podeljena na sve tri ekstrakcije						
	Ekstrakt sa 2% hlorovodičnom kiselinom		Ekstrakt sa 0,5% oksalnom kiselinom		Ekstrakt sa 3% metafosfornom kiselinom	
	Gr suhe supst.	mg% na suhu supst.	Gr suhe supst.	mg% na suhu supst.	Gr suhe supst.	mg% na suhu supst.
4	0.2318	41	0.102	46	0.0742	44
5	0.1276	218	0.1248	208	0.1514	217.9
6	0.1762	149	0.1639	146	—	—
7	0.0598	64,4	0.1096	63.8	0.0836	60.5



U prva tri primerka, vršena je paralelna ekstrakcija sa 2%-tnom HCL i 25%-nom sulfosalicilnom kiselinom, a u uzorcima 4, 5 i 7 ekstrahirani su delovi iste pulpe: a) sa 2% HCL, b) sa 0,5% oksalnom kiselinom i c) sa 3% metafosfornom kiselinom. Delovi pulpa su se u avanu sa kremenim peskom ekstrahirali direktno sa 2% HCL i 0,5% oksalnom kiselinom. Sa metafosfornom kiselinom smo prvu ekstrakciju vršili sa 20%-nom kiselinom, te smo je onda razblažili tako da je njena koncentracija u ekstraktu bila 3%. Uzorak 6 ekstrahiran sa 2% HCL i 0,5% oksalnom kiselinom. Iz ove tabele se vidi da smo ekstrakcijama raznim kiselinama, dobivali vrlo slične rezultate. Prema tome se za ekstrakciju vitamina C iz plodova može upotrebiti bilo koja od navedenih kiselina.

Tabela VI

Redni broj	Vrsta čaja	Odvaga u gram.	Vreme kuhanja	Količina čaja u cm <sup>3</sup>	mg na 1 ccm čaja	mg % na šipurak	Metode
1	Iz šipuraka sušenih na štednjaku	6	30'	40	0.022	14.9	Kolorimetrijski
2		6	30'	40	0.019	13.2	Kolorimetrijski
3		6	30'	40	0.019	12.7	Emm. Eck. Devj.
4	Iz šipuraka sušenih na zraku u mraku	6	30'	40	0.002	1.76	Kolorimetrijski
5		6	30'	40	0.002	1.372	Emmerie Eckelen
6	Iz šipuraka sušenih kratko na štednjaku kuhan u tami	6	60'	100	0.022	37.4	Emm. Eck. u šerpi
7	Kuhan u čaši	6	60'	100	0.023	38.3	Emm. Eck. u čaši

Iz tabele VI se vidi da čajevi nisu bogati izvor vitamina C i da bi bile potrebne velike količine (preko 1 litar čaja dnevno) za podmirivanje zdravog organizma sa vitaminom C (ako plodovi nisu oštećeni i ako su pravilno spremljeni i čuvani), u suprotnom slučaju potrebne su još znatno veće količine. Rezultati dobiveni sa metodama Emmerie—Eckelena modificiranom po Devjatinu i fotokolorimetrijskom indofenol-xylol metodom, međusobno se podudaraju. Za određivanje vitamina C u čaju mogu se preporučiti obe metode. Iz iste tabele se vidi da veće količine vitamina C imaju čajevi šipuraka, koji su pre spremanja bili kratko vreme izloženi višoj temperaturi i čuvani u mraku, bez obzira da li su kuhani u mraku (šerpa sa poklopcem) ili na svetlu (u čaši). U čajevima šipuraka, koji su bili sušeni samo na zraku, sadržaj vitamina C bio je manji. Isto tako je bilo uočeno da se pri dužem kuhanju čaja, vitamin C ne razara.



Tabela VII

Redni broj	Odvaga šipurka gr.	Dodati šećer pri ukuha- vanju u gr.		Dobivena marme- lada u gr.	mg. % C vit. na uzeti šipak	mg. % vitamina u marmeladi nakon		
		odmah	pri kraju			odmah nakon izrade	40 dana	120 dana
1	72,0	50	—	70,2	125	64	51,5	40,8
2	72,0	—	40	47,5	104,4	65,4	53	53,25
3	nepoznato	—	nakon dužeg kuvanja količina nepoznata	43,4	—	—	53	53,30
4	nepoznato	odmah količ. nepoznata	—	75,0	—	—	—	48

Marmelade na R. Br. 3 i 4 dobivene su gotove na analizu

Iz tabele VII se vidi da su marmelade iz plodova šipuraka bogat i stabilan izvor vitamina C, te njegov sadržaj u marmeladi vrlo sporo opada, ako se ona čuva u mraku ili tamnim sudovima (obojenom staklu) na hladnim mestima.

U 100 g marmelade se u prva tri meseca nalaze gotovo dnevna količina vitamina C, potrebna zdravom organizmu, a još nakon 7 meseci više od polovine te količine. Ako uzmemo još u obzir da smo iz 72 grama šipuraka dobili cca 130 g marmelade sa cca 82 mg vitamina C, vidi se da je primena šipuraka u marmeladi mnogo racionalnija negoli u čaju.

### Zaključak

Najprikladnija i najjednostavnija metoda za određivanje vitamina C u neobojenim ekstraktima šipuraka je metoda po Devjatninu. Određivanje vitamina C (l-askorbinske kiseline i dehidro-askorbinske kiseline), u obojenim ekstraktima metodama Emmerie-Eckelena modificiranom po Devjatninu i kolorimetrijskom metodom indofenol-xylol po Robert Stoltru daju podjednake rezultate.

Od ekstrakcionih sredstava koji se u literaturi preporučuju, dobiveni su istovetni rezultati (ekstrakcijom šipuraka sa 2% HCl; 0,5% oksalnom kiselinom, 25% sulfosalicilnom kiselinom i 3% metafosfornom kiselinom).

Vrednosti vitamina C, dobivene ekstrakcijom narančastih i crvenih plodova sa Trebevića na cca 1.000 m nadmorske visine, bile su podjednake. Potvrđuju se nalazi iz literature da sadržaj vitamina C, nakon prvih mrazeva, opada i to naročito u ozleđenim plodovima.



Čajevi šipuraka nisu bogati izvor vitamina C, njihov sadržaj na vitaminu C zavisi od sadržaja vitamina C u šipurcima, a u velikoj meri i o čuvanju i o načinu spremanja šipuraka.

Marmelada od šipuraka je bogati i stabilan izvor vitamina C. Vrednost vitamina C u marmeladama nije se menjala prva tri meseca dok je nakon 7 meseci pala na polovinu.

Iz Instituta za hemiju Medicinskog fakulteta  
u Sarajevu

### LITERATURA

1. Analytical Chemistry 1947. IX.
2. Bichnell F. i Prescott F.: The Vitamin in Medicine (London 1946).
3. Bogdanović S.: Vitamini (Beograd 1949).
4. Devjatnin B. A.: Vitamini (Moskva 1948).
5. Gestirner E.: Chemisch physikalische Vitamin Bestimmungsmethoden (Stuttgart 1940).
6. Goldblatt a. Harris: Estimation of Ascorbic Acid in Food (Analytical Chemistry 1947).
7. György P.: Vitamin Methods Vol I. Academ. Press Inco, New York 1950.
8. Ivančević: Farmakologija i patofiziologija (Zagreb 1948).
9. Kaplansky i Muschb: Der Einfluss proteinarmer Diät auf die Ascorbinsäure behandelte weisse Ratten und deren Ausscheidung im Harn Chemisches Zentralblatt, 1948/II Nr. 7/8, 413.
10. Lecat: Konservierung von Ascorbinsäure, Chemisches Zentralblatt 1947/I Nr 13/14, 886.
11. Mills Davison Roe: Ascorbic acid, Dehydroascorbic acid and Diketogulonic acid. Analytical Chemistry 1949.
12. Ratklef: Die Hagebutte als Vitamin C Spender, ihre züchtende Bearbeitung u. ihr Aufbau. Chemisches Zentralblatt 1943., 1012.
13. Rosenberg H. R.: Chemistry and Physiologie of the Vitamins. New York 1945.
14. Schonensheim, Piller, Uhlen: Absorptions-spectrographische Studien an l-Ascorbinsäure 2 Mitt. Chemisches Zentralblatt Nr 20, 1950./I., 1741.
15. Tucakov, Simić, Ivanić, Soldatović: Prilog proučavanju vrednosti nekih naših izvoznih droga, Cynosbati fructus — plod od divlje ruže, šipak, šipurak. Ljekovito bilje I, Beograd 1951.

### SUMMARY

**Vitamin C in the rose hip, jam and tea, made of rose hips from Sarajevo**

**By Lidia Likar**

We have been experiments to establish the content of the Vitamin C in extracts of rose hips and jam as well as in the tea of rose hips, found in the vicinity of Sarajevo in the People's Republic of Bosnia and Herzegovina, and we have come to the following conclusions:



1) The Vitamin C is found in the extracts of rose hips (Fructus Cynosbati) usually as l'ascorbic acid.

2) In order to establish the Vitamin C (l'ascorbic acid and dehydroascorbic acid) in the painted extracts we have used Emmerie-Eckelen's method modified by Devjatnin, and colorimetric indophenol-xylol method by Robert and Stolz. In this we have come to the same results.

3) In order to examine the advantages of the extractions of the Vitamin C with 2% HCl, oxalic acid 0,5%, sulphosalicylic acid 25% and metaphosphoric-acid 3%, we have applied comparative extraction of the same rose hip with the above mentioned acids, and have achieved the same results.

4) The values of the Vitamin C, reached through extraction of the orange and red rose hips, taken together with seeds, found in Trebevich Mountain (about 1000 m above the sea level) were the same and they varied from 222 to 383 mg%.

5) The claims in works of some authors that the value of the Vitamin C degenerates especially with rose hips injured by frost has been confirmed.

6) The rose hips tea is not rich in the Vitamin C. Its content depends on the content of the Vitamin C in the rose hips, and mostly on the way how it is prepared.

7) The jam made of the rose hips is a rich and constant source of the Vitamin C (the value of the Vitamin C did not change for the first three months but after 7 months it fell down by 50%).

Institut of Chemistry-Medical Faculty University of Sarajevo (Yugoslavia).

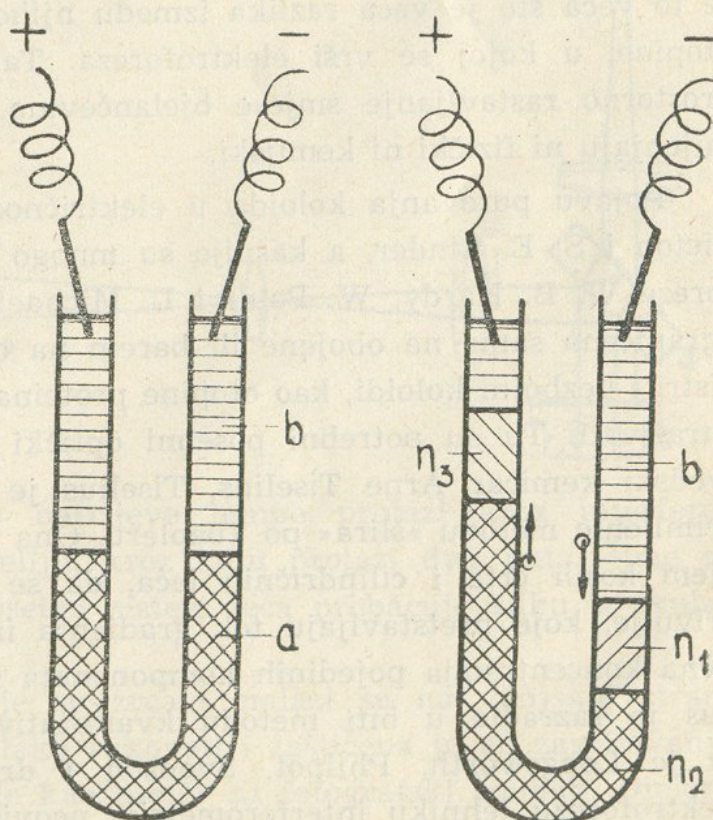


## ODREĐIVANJE BJELANČEVINA APARATOM »MIKRO-ELEKTROPHORESE KERN LK 30«

Vera Gall-Palla i Zvonimir Gall

### Uvod

Elektroforeza je novija analitička metoda, koja se primjenjuje kod ispitivanja koloidnih materija, i ona je zauzela važno mjesto u istraživanju bioloških supstancija. Elektroforeza je putovanje koloida u električnom polju. Njom se mogu ispitivati osjetljive smjese visokomolekularnih tvari, koje pokazuju električne naboje. Tom se metodom dokazuje prisustvo jedne ili više djelotvornih supstancija, njom se one mogu izolirati i kvantitativno odrediti na osnovu njihovog odnosa u električnom polju. Princip elektroforeze može se vidjeti iz priložene slike.



Sl. 1 — Lijevo prije, desno nakon prolaska struje; a = otopina, b = pufer,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  su razne frakcije bjelancevina: U — cijev po Nernstu sadrži u donjem dijelu ispitivanu otopinu, a gore u oba kraka otapalo (pufer), u koje su uronjene elektrode



Najveću primjenu ima elektroforeza kod ispitivanja bjelančevina. Pomoću nje postoji mogućnost, da se smjesa bjelančevina razdvoji na osnovu njihove razne brzine putovanja u električnom polju, te da se točno ispita njihov sastav i odijele pojedine komponente. To ima veliku važnost kod analiza kliničkih seruma. Elektroforeza karakterizira biokoloide prema njihovoj pokretnosti u električnom polju, a ta pokretnost ovisi o električnom naboju proteinske čestice. Koloidne čestice mogu na svojoj velikoj površini adsorbirati ione iz otopina i tako primiti električni naboj. Međutim, to se ne dešava kod bjelančevina. Bjelančevine su građene iz amino kiselina, kojima preostaju slobodne karboksilne i bazične grupe, koje se disociraju, te koloidna čestica postaje u stvari koloidni ion. Broj naboja kod koloida nije stalan, a varira promjenom koncentracije vodiokovih iona (pH) u otopini u širokim granicama. U bazičnoj sredini gotovo svi proteini nose negativan naboj i putuju prema anodi; u kiseloj sredini većinom su pozitivni i kreću se prema katodi. Svaka bjelančevina pokazuje karakteristično područje nepokretnosti, koje se prema Hardy-u naziva izoelektričnom točkom. Proteini promjenom pH mijenjaju naboj i pokretnost svojih molekula, oni se vladaju kao i svi amfoterni ioni. U izoelektričnom području, postoji dvojni ion («Zwitterion»), koji nosi i negativan i pozitivan naboj. Pokretnost takvog dvojnog iona je jako osjetljiva na koncentraciju vodiokovih iona. Ako pH otopine odgovara baš izoelektričnoj točki određene bjelančevine (na pr. za albumin seruma krvi  $\text{pH} = 4,6$ ), tada se bjelančevina ne kreće, jer nema viška naboja. Pokretnost koloidnih čestica je to veća što je veća razlika između njihove izoelektrične točke i pH otopine, u kojoj se vrši elektroforeza. Tako elektroforeza omogućuje prostorno rastavljanje smjese bjelančevina, a da se one kod toga ne mijenjaju ni fizički ni kemijski.

Pojavu putovanja koloida u električnom polju otkrili su 1892, H. Picton i S. E. Linder, a kasnije su mnogo doprinjeli razvitku elektroforeze W. B. Hardy, W. Pauli i L. Michaelis. Ovo istraživanja bila su ograničena samo na obojene ili barem na opalescentne koloide, dok se bistri i bezbojni koloidi, kao otopine proteina, nisu mogli ovom metodom istraživati. Tu su potrebni posebni optički uređaji. Problem je riješio švedski kemičar Arne Tiselius. Tiselius je kod elektroforeze proteina primijenio metodu »šlira« po Toepleru. Ona je kasnije usavršena uvođenjem kosih crta i cilindričnih leća, da se mogu direktno registrirati krivulje, koje predstavljaju tok gradienta indeksa loma u ćeliji. Relativna koncentracija pojedinih komponenata se dobije integracijom Tiselius je razradio u biti metodu kvantitativne elektroforeze, a razvili su je Longsworth, Philpot, Svenson i drugi. Antweiler je uveo u elektroforezu tehniku interferometrije neovisno o Labhart-u i Staub-u,



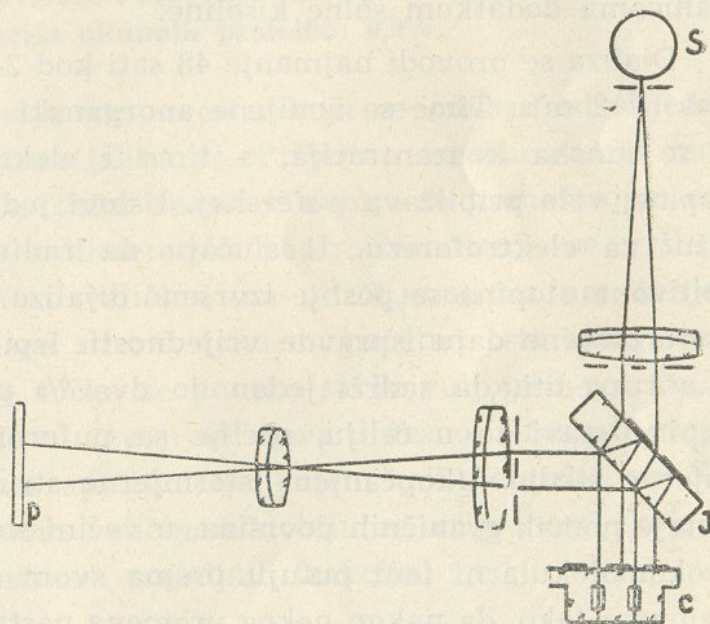
koji su razvili mikro metodu kod elektroforetskih ispitivanja. Uvedena mikrometoda upotrebljava osjetljiva interferometrijska mjerenja. Dimenzije ćelija su smanjene, te je potrebno za ispitivanje samo par desetina žubičnih centimetara, tj. deset puta manje količine, nego kod metode šlira. Dobijeni dijagram daje direktno koncentracije bez integracije, koje su potrebne kod izračunavanja makroelektroforeze. Time se proširuje područje elektroforetskih ispitivanja. Mogu se ispitivati razredene otopine koje se koncentriraju uparavanjem i onda analiziraju.

Aparatura za elektroforezu je skupa, pa mnogi prelaze na papirnu elektroforezu. Papirna elektroforeza u svojoj razvijenoj formi daje orijentacione vrijednosti i dobra je za kliničke svrhe. Ona je pogodna za serijska određivanja, ali kako elektroforetsko kretanje proteinskih djelića kod papirne elektroforeze podliježe i elektro osmotskim efektima, ta metoda nije pogodna za određivanje apsolutne pokretljivosti proteinskih frakcija.

### Opis aparata i metoda rada

Mikro elektroforetski aparat, LK 30, tvrtke Kern bazira se na interferometriji. Interferometar se sastoji iz modificiranog uređaja po Jamin-u, a upotrebljava samo jednu ploču, dok je druga zamijenjena sa refleksnom ćelijom.

Sl. 2 — S = natrijeva lampa, J = planparalelna ploča po Jamin-u, C = ćelija, P = fotografska ploča



Monohromatsko svjetlo natrijeve lampe prolazi kroz interferometrijsku ploču, pada na ćeliju, kroz koju prolazi dva puta, čime se udvostručuje osjetljivost. Posebni sistem leća prebacuje sliku u okular i na fotografsku ploču.

Ćelija, čije lice i naličje su zrcala, nalazi se na vanjskoj strani aparata, te se može s njom lako rukovati i zaštićena je od zagrijavanja izvora svjetla. Zrcalo djeluje kao zastor za fotografski snimak. Dimenzije ćelija iste su kao kod Labharda i Stauba tj.  $1,5 \times 5 \times 30$  mm. Za



punjenje ćelije kod analize potrebno je 0,4 ccm otopine, a određivanje koncentracija serumskih proteina se slaže sa vrijednostima, dobivenim metodom »šlira« za 2,5%.

Primjenjena napetost, koja vlada u kanalu, je 73% od ukupne napetosti. Da bi se spriječile smetnje kod rada, potrebno je da je ukupni potrošak struje niži od 0,2 Wata. Kako je ćelija zaštićena od izvora svijetla, a i zbog malih presjeka ćelije ne nastaju nikakve konvekcione smetnje, nije kod rada potreban termostat. Slika koja nastaje na ploči odgovara koncentraciji tamnih interferencionih linija, koje nastaju djelovanjem svijetla, koje prolazi kroz ćeliju i homogeni medijum. Ta slika se fotografira pomoću specijalne refleksne kamere, koja interferentnu sliku za čitavo vrijeme pokusa, do neposredno pred snimanje povećava. Ako hoćemo pokretljivost komponenata odrediti, moramo učiniti prvi snimak neposredno prije ukopčavanja struje, zbog kontrole početnih uslova, a drugi snimak se učini, kada su prve frakcije skoro došle do kraja kanala. Vrijeme prolaza za serum u Michaelisovom puferu je kod 6,2 V oko 50 minuta.

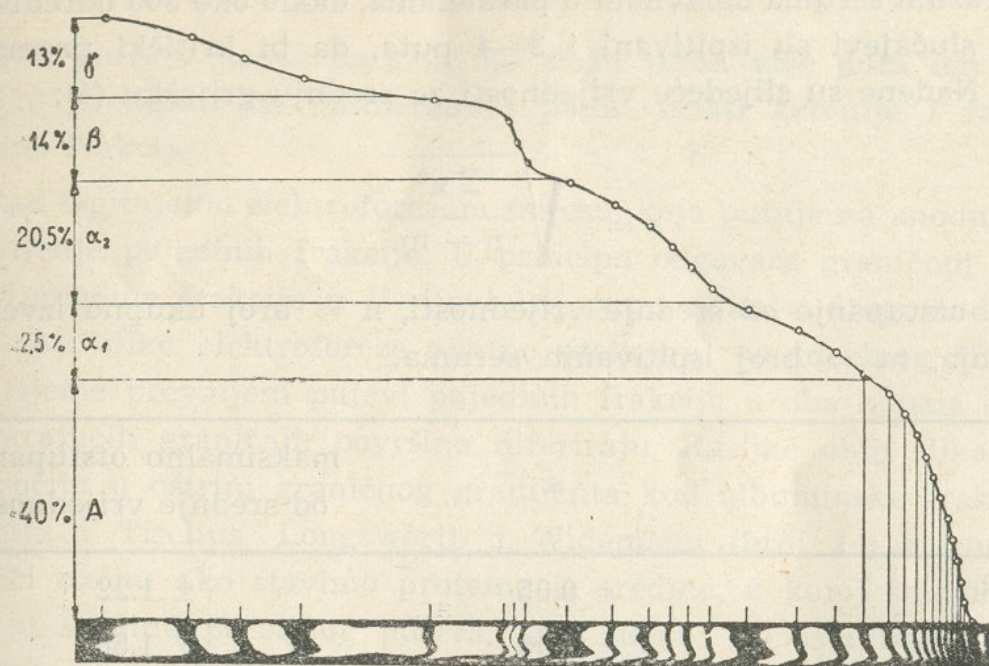
Prije elektroforeze mora se ispitivana otopina podvrgnuti dijalizi uz pogodan pufer, obično Michaelisov pufer (veronal natrium-natrium acetat + natrijev klorid). Njegov pH se može upotrebiti u širokim granicama dodatkom solne kiseline.

Dializa se provodi najmanje 48 sati kod 2—4° C uz mijenjanje pufera svakih 12 sati. Time se izmijene anorganski ioni krvi sa ionima pufera, te se ionska koncentracija, a time i električna vodljivost ispitivane otopine, vrlo približava puferskoj. Uslovi jednake provodljivosti su vrlo važni za elektroforezu. U slučaju da radimo sa mutnim otopinama, ispitivana otopina se poslije izvršene dijalize jako centrifugira, jer samo bistre otopine daju ispravne vrijednosti. Ispitivanu otopinu potrebno je tako razrediti, da sadrži jedan do dva % proteina. Dializirana, bistra otopina stavi se u ćeliju, prelije sa puferom i izloži djelovanju istosmjerne struje. Ukopčanjem istosmjerne struje na elektrode vremenom nastaje pomak graničnih površina, u većini slučajeva prema anodi. Razni visokomolekularni ioni putuju prema svom specifičnom naboju raznim brzinama tako, da nakon nekog vremena nastaje odvajanje komponenata. Ustvari, zbog difuzije rašire se granične površine, koje su u početku bile oštre.

Kako između koncentracije i indeksa loma postoji jednostavan odnos, tj. porast indeksa loma je proporcionalan koncentraciji, može se kod poznatog indeksa loma izračunati ukupna koncentracija bjelančevina množenjem ukupnog broja crtica sa faktorom 0,031 koji vrijedi za serum krvi i likvor. Ako smo ispitivanu tekućinu razređivali, množimo je sa faktorom razređenja.



Za izračunavanje pojedinih frakcija bjelančevina uzima se povećana slika donjeg kanala, tj. kanala ispod broja (uzima se donji kanal, jer su rezultati pouzdaniji), prebacuje na milimetarski papir i obilježi na apscisu svaka svijetla interferencijalna linija.



Sl. 3. Normalni serum čovjeka. Putovanje za vrijeme 37 min., 8,3 V.  
koncentracija ukupnih proteina: 0,9%

Svaku frakciju pretstavlja grupa crta, koja se odvađa od slijedeće grupe sa jednom širom crtom (slika 3). Približno izračunavanje može se izvesti izbrojavanjem crta. Točni rezultati dobiju se prenašanjem crta sa slike donjeg kanala na milimetarski papir. Nanošenje se vrši na ordinatu uvijek za konstantnu veličinu (na pr. 3 mm). Sa nanošenjem je najzgodnije početi sa desne strane, tako da početna crta albuminske frakcije leži na apscisi. Sve točke se povežu sa krivuljom i potraže se točke prelaza, tj. mjesta gdje su zavoji od lijeva u desno. Kroz prijevojne točke povuče se paralela na apscisi. Djeljenjem milimetarske veličine pojedinih frakcija sa ukupnom veličinom dobiju se vrijednosti, koje su relativne procentualne vrijednosti pojedinih frakcija.

### Naš rad i diskusija rezultata

Kod rada sa spomenutom aparaturom služili smo se uputama dobivenim iz prospekata tvornice. Ispitivani su serumi domaćih životinja konja, goveda, svinja i janjadi i to serumi kliničkih zdravih životinja, steonih krava u raznim mjesecima steonosti i serumi bruce-loznih goveda. Rezultati analiza bit će prikazani u slijedećim publikacijama.



Budući da smo radili sa aparatom određene konstrukcije (Kern), prilikom prosuđivanja naših rezultata i zaključaka o elektroforezi uopće treba to uzeti u obzir.

Reproduktivnost rezultata i griješke. Ispitano je oko 150 raznih seruma uglavnom u paralelama, dakle oko 300 određivanja. Pojedini slučajevi su ispitivani i 3—4 puta, da bi kritički promatrali griješke. Nađene su slijedeće vrijednosti za srednju griješku (4):

$$s = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n - m}}$$

$x$  = odstupanje od srednje vrijednosti,  $n$  = broj ukupno izvedenih određivanja,  $m$  = broj ispitivanih seruma.

	s	maksimalno odstupanje od srednje vrijednosti
Albumini	± 0.05	± 1.22
$\alpha_1$ globulini	± 0.06	± 1.58
$\alpha_2$ globulini	± 0.05	± 0.84
$\beta$ globulini	± 0.07	± 2.26
$\gamma$ globulini	± 0.06	± 1.27

Griješke nastaju uglavnom zbog:

- 1) nejednakih rezultata same elektroforeze;
- 2) griješaka nastalih kod dijalize;
- 3) griješaka tehničke izvedbe;
- 4) kod prenašanja na milimetar papir, odnosno kod crtanja krivulje i određivanja prelaza graničnih linija prilikom izračunavanja pojedinih frakcija bjelančevina.

Da bi otklonili pojedine griješke treba se pridržavati slijedećeg:

1) Svako ispitivanje potrebno je vršiti u paraleli. Uzimanjem srednje vrijednosti smanjujemo neslaganja u rezultatima nastala zbog nejednakosti biološkog materijala.

2) Pravilno vršenje dijalize je neobično važno za dobivanje ispravnih rezultata. Membrana za dijalizu treba biti napeta i ne smije propuštati bjelančevine. Membrana sa ispitivanom otopinom mora biti dovoljno, ali ne previše uronjena; ne smije se doticati stijenke posude, u kojoj se vrši dijaliza. Jednom upotrijebljenu membranu ne treba više upotrebljavati.



3) Griješke tehničke prirode koje se očituju za vrijeme putovanja frakcija izbjeci ćemo, ako kanali, dno ćelije, gornji dio cijevi i brizgalica budu posve suhi, brušene površine između kanala i dna ćelije dovoljno podmazane vazelinom, a ventili čvrsto umetnuti. Pufer mora imati ispravan pH i treba biti dovoljno prozračen.

4) U slučaju da se paralele ne slažu treba više puta isti rezultat sa slike prenašati na milimetarski papir, crtati krivulje i razdvajati pojedine frakcije.

Kad ispitujemo elektroforezom smjesu, koja putuje na anodu, nastaje rastavljenje pojedinih frakcija. U principu odgovara graničnoj površini svake pojedine frakcije u U-cijevi isti put i slika u drugom dijelu U-cijevi. Ali slike elektroforeze znatno odstupaju od idealnog slučaja. U isto vrijeme prevaljeni putevi pojedinih frakcija u oba kanala i oštine odgovarajućih graničnih površina diferiraju. Razlike obih slika očituju se naročito u oštini graničnog gradijenta kod albuminske frakcije. To spominju i Tiselius, Longsworth i Widemann (broj 14) i tumače na slijedeći način: ako stavimo proteine iz sredine, u kojoj smo ih dijalizirali, u sredinu poželjnog pufera, tada uslijed uspostavljanja Donnan ravnoteže kod dijalize, nastaje razlika u sastavu soli između ispitivane otopine i »istog pufera« kojeg dodajemo na pokusnu dijaliziranu supstancu. Ispitivana otopina sadrži vodljive sastojke, naime proteinske ione, kojih nema u puferu kojeg dodajemo. Zbog nejednakosti otopina u odnosu na sadržaj soli nastaju razlike u graničnim linijama: zato uzimamo uvijek sliku donjeg kanala, tj. ispod broja slike.

Da bi ispitali točnost metode upoređivali smo dobivene rezultate ukupnih bjelančevina sa klasičnom metodom određivanja bjelančevina po Kjeldahlu, primjenjenu za ispitivanje seruma. Kao katalizatori kod Kjeldahlove metode upotrebljeni su 10%-bakarni sulfat i 4%-kalijev permanganat. Kod nekih analiza dobivali smo potpuno slaganje Kjeldahlove metode sa elektroforezom, međutim u većini slučajeva, vrijednosti dobivene elektroforezom bile su više od onih dobivenih Kjeldahlovom metodom, i to za 0,2—0,8%. Kada smo primijenili modificiranu Kjeldahlovu metodu po Försteru, dobivene su se vrijednosti dobro podudarale sa vrijednostima dobivenim elektroforezom. Maksimalne razlike kretale su se do +0,4%, a veći broj rezultata potpuno se podudarao.

Postupak po Kjeldahl—Försterovoj metodi bio je ovaj: 0,2 ccm seruma miješa se 15 minuta sa 15 ccm fenol-sumporne kiseline (60 grama fenola otopljenog u 1.000 ccm sumporne kiseline, sp. 1,84), zatim se doda 1 gr. natrium tiosulfata i uz češće miješanje ostavi 15 minuta. Na kraju se doda 1 ccm koncentrirane sumporne kiseline i 1



kap žive, te se oprezno grije, u početku malim plamenom, a kasnije jačim, dok se ne razori organska supstanca i tekućina izgubi boju. Nakon ohlađenja, sadržaj prethodno razređen sa 10 ccm vode kvantitativno se prenese u aparat za destiliranje. Prije destilacije živine spojeve obaramo sa 5 ccm 4%-tne otopine kalijevog sulfida uz dodatak par kapi otopine bakarnog sulfata, da se istalože suvišni sulfidi.

Otstupanja elektroforetskih rezultata od Kjeldahlovih, koja su veća od 1%, znak su loše provedene dijalize, i potrebno je određivanje ponoviti.

Kod odvajanja pojedinih frakcija obično dobijamo šest, a koji puta sedam komponenata: Albumine = A,  $\alpha_1$   $\alpha_2$   $\beta_1$   $\beta_2$   $\gamma_1$   $\gamma_2$  globuline. Razdvajanje beta frakcije u dvije komponente naročito je izraženo kod seruma bolesnih životinja.

Donašamo nekoliko elektroforetskih slika životinjskih seruma rađenih u Michaelisovom puferu, pH = 8,6,  $\mu$  = 0,1; razređenje 1 : 5.

Sl. 4. a i b su serumi konja, križanog belgijanca, 8 god. starog. Slika a je slika donjeg kanala ćelije, b je slika gornjeg kanala: vrijeme putovanja 48 minuta kod 5,8 V/cm, koncentracija ukupnih bjelančevina = 6,51%, A = albumini 40,48%,  $\alpha_1$  = 11,90,  $\alpha_2$  = 7,14,  $\beta$  = 21,42 (9,52 + 11,95),  $\gamma$  = 19,05%.

c je serum konja, križanog belgijanca, 7 godina starog, slika donjeg kanala ćelije, vrijeme putovanja 40 minuta kod 6,0 V/cm, koncentracija ukupnih bjelančevina = 6,51%, relativne koncentracije pojedinih frakcija A = 38,09%,  $\alpha_1$  = 9,52,  $\alpha_2$  = 9,52,  $\beta$  = 23,81 (14,29 + 9,52),  $\gamma$  = 19,05%.

d je serum krave pasmine montafonka, slika donjeg kanala ćelije, vrijeme putovanja 39 minuta, kod 5,9 V/cm, koncentracija ukupnih bjelančevina = 6,82%, A = 47,73%,  $\alpha_1$  = 9,10%,  $\alpha_2$  = 9,09%,  $\beta_1$  = 4,54%,  $\beta_2$  = 11,36%,  $\gamma$  = 18,18%.

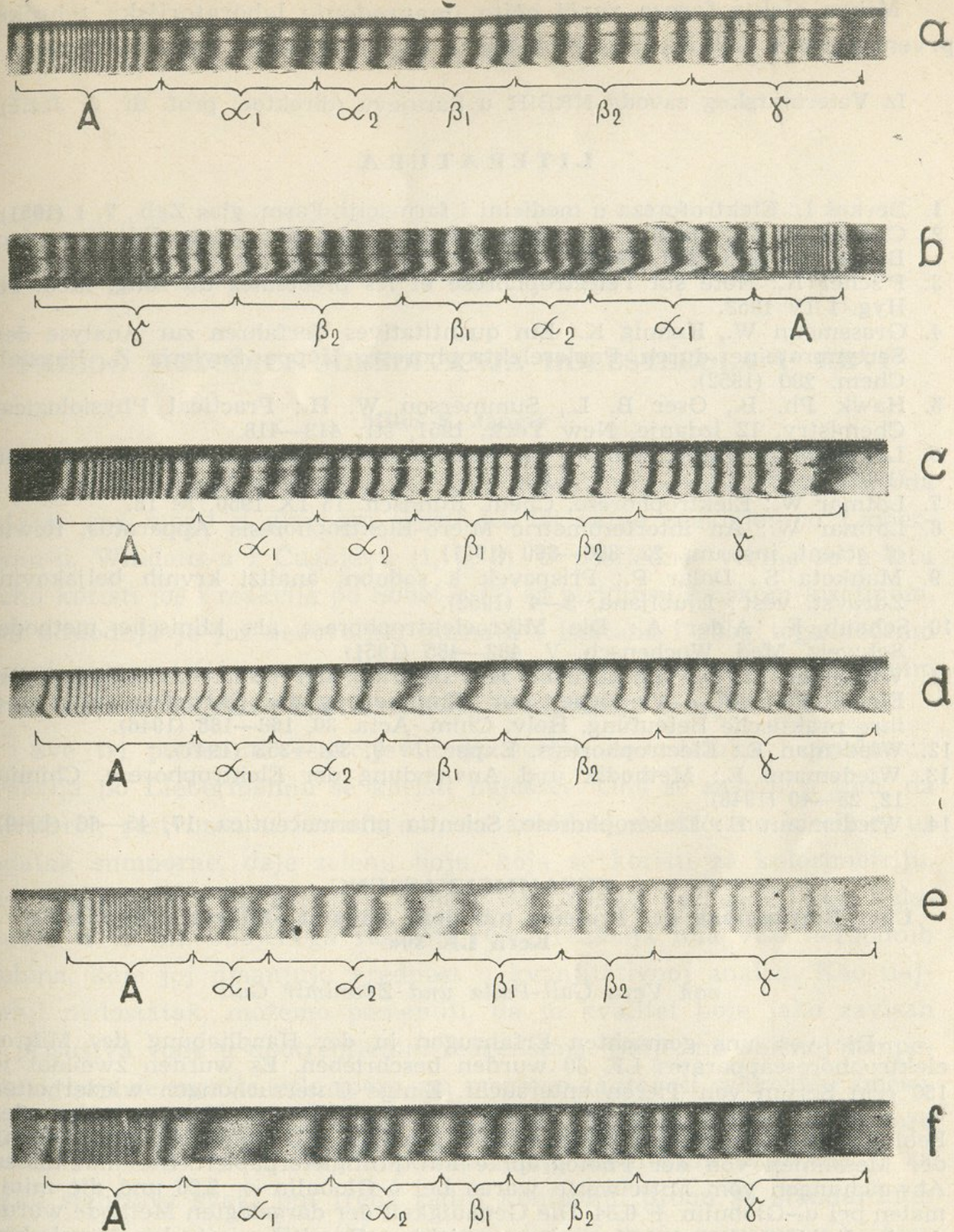
e je serum krave, slika donjeg kanala ćelije, vrijeme putovanja 45 minuta kod 5,8 V/cm, koncentracija ukupnih bjelančevina = 6,05%, A = 46,15%,  $\alpha_1$  = 7,69%,  $\alpha_2$  = 12,82%,  $\beta_1$  = 5,13%,  $\beta_2$  = 7,69%,  $\gamma$  = 20,51%.

f je serum svinje, slika donjeg kanala ćelije, vrijeme putovanja 55 minuta kod 6,2 V/cm, koncentracija pojedinih frakcija A = 36,36%,  $\alpha_1$  = 9,09%,  $\alpha_2$  = 9,09%,  $\beta_1$  = 9,09%,  $\beta_2$  = 15,15%,  $\gamma$  = 21,12.

### Zaključak

Opisali smo naša iskustva sa aparatom »Mikro-elektrophorese aparat LK 30«, Kern & Co. Ag. Aarau. Prema našim zapažanjima razlike vrijednosti ukupnih bjelančevina dobivenih tim aparatom i običnom Kjeldahlovom metodom kretale su se maksimalno do -0,8%. Međutim





vrijednosti, koje smo dobili za ukupne bjelančevine određivanjem Kjeldahl—Försterovom metodom, mnogo su se bolje podudarale s elektroforetskim određivanjem. Razlika je kod tih određivanja bila 0,0 do +0,4%.

Kod rada sa aparatom može doći vrlo lako do griješaka. Glavni izvori grešaka su u loše provedenoj dijalizi i netočnom izračunavanju pojedinih frakcija ucrtavanjem linija sa slike na milimetar-papir. Obzirom da se radi o biokemijskim analizama vrijednosti zadovoljavaju.



Mikro elektroforeza znači očito unapređenje laboratorijske tehnike prvenstveno u kliničkim i biološko eksperimentalnim laboratorijima.

Iz Veterinarskog zavoda NRBiH u Sarajevu (direktor: prof. dr. J. Ježić).

### LITERATURA

1. Berkeš I.: Elektroforeza u medicini i farmaciji, Farm. glas Zgb, 7, 1 (1951).
2. Cremer H. D., Tiselius A.: Elektrophoresis von Eiweiss in Filtrierpapier, Bioch. 320, 273—283 (1950).
3. Fischer R.: Note sur l'electrophorese et les proteines du sang, Med. et Hyg. 1 IV 1953.
4. Grassmann W., Hannig K.: Ein quantitatives Verfahren zur Analyse der Serumproteine durch Papierelektrophorese, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 290 (1952).
5. Hawk Ph. B., Oser B. L., Summerson W. H.: Practical Physiological Chemistry, 12 izdanje, New York, 1951, str. 413—418.
6. Longworth: Interferometry in Electroforesis, Anal. Chem. 23, 346—348 (1951).
7. Lotmar W.: Elektrophorese, Chem. Rundsch. 15 IX 1950, № 18.
8. Lotmar W.: An interferometric Micro-Elektrophoresis Apparatus, Rewie of scient. instrum. 22, 886—890 (1951).
9. Mahkota S, Dolar P.: Prispevek k sodobni analizi krvnih beljakovin, Zdravst. vest, Ljubljana, 3—4 (1952).
10. Schaub F., Alder A.: Die Mikroelektrophorese als klinische methode, Schweiz. Med. Wochensch. V, 483—485 (1951).
11. Wiedeman E.: Die willkürliche Modifizierung der Milieu bedingungen bei Elektrophorese — Versuchen zur Eliminierung der Extragradieneten und ihre praktische Beteutung, Helv. Chim. Acta. 30, 168—188 (1946).
12. Wiedeman E.: Electrophoresis, Exper. № 9, 341—353 (1947).
13. Wiedemann E.: Methodik und Anwendung der Elektrophorese, Chimia, 12, 25—40 (1948).
14. Wiedemann E.: Elektrophorese, Scientia pharmaceutica, 17, 45—66 (1949).

### ZUSAMMENFASSUNG

#### Über Bestimmung der Proteine mit dem Apparat »Mikroelektrophorese Kern LK 30«

von Vera Gall-Palla und Zvonimir Gall

Die von uns gemachten Erfahrungen in der Handhabung des Mikroelektrophoreseapparates LK 30 wurden beschrieben. Es wurden zweimal je 150 ccm Serum von Tieren untersucht. Einige Untersuchungen wiederholten wir 3 bis 4 mal um mögliche Fehler auszuschalten. Die Hauptursachen der Fehler waren ungenügend durchgeführte Dialysen und ungenaue Uebertragung der Messlinien von der Photographie auf Millimeterpapier. Die maximalen Abweichungen vom Mittelwerte waren bei  $\delta$ -Globulin + 2,26 und die minimalen bei  $\alpha_2$ -Globulin + 0,84. Die Genauigkeit der dargelegten Methode wurde durch die Vergleichung der hier erreichten Resultate mit der klassischen Kjeldahlmethode der Eiweissstoffbestimmung festgestellt. Die Wertschwankungen bei der Bestimmung der gesamten Eiweissstoffe mit dem Kernschen Apparat und bei Anwendung der Mikrokjeldahlmethode wiesen Unterschiede bis zu 0,8% auf. Die Werte welche wir für die Bestimmung der gesamten Eiweissstoffe auf Grund der Kjeldahl-Förster-Methode erzielten, stimmten besser überein mit den Resultaten welche wir durch Elektrophorese erreichten. Bei solchen waren Resultatschwankungen von 0,0 bis + 0,4% beobachtet. Da es sich hier um biochemische Analysen handelt, sind die erreichten Resultate zufriedenstellend, so dass die Anwendung des Mikroelektrophoreseapparates Kern LK 30, namentlich in den klinischen und biologischen Versuchslaboratorien empfohlen werden kann.

Tierärztliches Institut, Sarajevo — Direktor: Prof. Dr. J. Ježić



## PRILOG METODICI ODREĐIVANJA HOLESTEROLA U KRVI

Miloš S. Jančić

Za određivanje holesterola u krvi imamo vrlo veliki broj metoda koje se sve mogu u glavnom svesti na tri razne reakcije: po Liebermann-u, Windaus-u i Čugajevu (1, 2, 3). U posljednje vreme se u istu svrhu koristi još i reakcija po Sobel-u (4) sa piridinsulfonskom kiselinom. Ova poslednja je još nedovoljno poznata i ispitana i zbog toga nećemo o njoj raspravljati ovom prilikom, nego ćemo se pozabaviti sa prvim trima, koje se najčešće upotrebljavaju u kliničkoj hemiji.

Sve tri pomenute reakcije imaju svojih nedostataka i prednosti. Reakcija po Liebermannu se koristi najčešće. Ona se sastoji u tom, da holesterol, rastvoren u hloroformu, sa anhidridom sirćetne kiseline, uz dodatak sumporne, daje zelenu boju, koja se koristi za kolorimetriju. Ova reakcija je vrlo osetljiva i može se koristiti već sa 0,1 mg holesterola u 10 ml. obojenoga rastvora. Ova reakcija ima više nezgodnih osobina, koje joj umanjuju vrednost u kvantitativnoj analizi. Kao najmanji nedostatak, možemo pomenuti, da je kvalitet boje jako zavisian od prisustva vode u upotrebljenim reagensima. Dalje, na običnoj temperaturi, boja se razvija vrlo sporo, pa moramo zagrevati reakcionu smesu. Optimalni uslovi zagrevanja su 15 min. na 37° C, ali se pri tom mora paziti, da se rad vrši svagda pod potpuno identičnim uslovima, i za svaku sigurnost svaki put treba raditi kontrolnu probu sa standardnim rastvorom holesterola. Pazeći na ove pojedinosti, može se pomoću Liebermannove reakcije dobiti zadovoljavajuće rezultate, ako se radi sa hemijski čistim materijalom. No ovaj poslednji uslov se ne može ostvariti u praksi, pošto u životinjskim tkivima imamo redovno čitavu seriju raznih jedinjenja seskviterpenskog reda, sličnih holesterolu, koje je vrlo teško ili nemoguće odvojiti u razmerama kliničko-hemijske analize. Tu spadaju ergosterol, vitamini grupe D, pa žučne kiseline, gonadni hormoni i hormoni nadbubrežne žlijezde. Liebermannovoj reakciji smeta naročito ergosterol, koji se u prirodi redovno nalazi skupa sa holeste-



rolom, a pod jednakim uslovima daje tri puta jaču boju od holesterola, zatim vitamini D. Radeći sa krvlju, u probi se pored zelene, pojavljuje još i žuta nijansa, koja smeta jako, bilo da se radi pomoću vizuelne kolorimetrije ili pomoću elektrofotometrije. Fotometrijska merenja se vrše redovno za zelenu boju pomoću filtrovanog ljubičastog svetla, a žuto obojena sredina apsorbuje ovo svetlo u znatno većoj meri od zelene. Prema tome, mala odstupanja u nijansi boje, daju velika odstupanja u rezultatima. Najzad, zelena boja, dobivena po Liebermannovoj reakciji, vrlo je nepostojana i evoluirala neprestano. Iz tabele na kraju ovoga rada, vidi se ova nepostojanost i odstupanja, prouzrokovana prisustvom malih količina prirodnih pratilaca holesterola. Zbog svih ovih okolnosti, mnogi autori odbijaju načelno upotrebu metoda zasnovanih na Liebermannovoj reakciji i mi se potpuno slažemo sa njima. (5, 6, 7)

Drugi princip za određivanje holesterola je reakcija po Windaus-u, koja se sastoji u tom, da holesterol u alkoholnom rastvoru daje sa digitoninom talog, koji se može odvojiti i vagati ili iskoristiti za kolorimetrijsko određivanje, oksidimetriju itd. Metode, zasnovane na ovom principu, smatraju se najtačnijima, što nije sasvim opravdano, pošto i ove metode imaju svojih nedostataka. Uzgred da pomenemo, rad sa digitoninom je vrlo skupocen i po reagensijama, koje se troše i po vremenu, sem toga ove metode zahtevaju relativno najveće količine materijala za ispitivanje, a u kliničkom laboratoriju ove količine su skoro redovno vrlo ograničene. Sem ovih čisto tehničkih nedostataka, mora se naglasiti, da Windausova reakcija nije ništa više specifična od ostalih. Ona je pozitivna sa svim jedinjenjima koja imaju na trećem C atomu sterinskog prstena sekundarnu alkoholnu funkciju u poziciji -trans, kao na pr. androsteron, transdehidroandrosteron, pregnandiol pa vitamini D. Metode, zasnovane na Windausovoj reakciji, upotrebljavaju se u kliničkim laboratorijama znatno manje, poglavito radi njihovih tehničkih nedostataka.

Treća reakcija, koja se za sada primenjuje najređe, jeste reakcija po Čugajevu. Ona se sastoji u tom, da holesterol, rastvoren u hloroformu daje sa acetilhloridom i cink hloridom u sirćetnoj kiselini crvenu boju, sličnu eosinu. Ni ova reakcija nije ništa specifičnija od ostalih i također je osetljiva na vlagu, ali nad Liebermanovom reakcijom ima preimućstvo da je mnogo postojanija, dvaput osetljivija, a onečišćenja joj u praksi mnogo manje smetaju.

Od metoda, zasnovanih na ovoj reakciji, najviše je poznata Goerz-ova (8), no u njoj imamo dosta nepotrebnih komplikacija koje su dobrim delom krive, da ova metoda nije toliko popularna, koliko bi u stvari zasluživala. Mi smo nastojali da otklonimo tehničke nedostatke



Goerz-ove metode u fazi pripreme materijala, primenjujući Grigaut-ovu tehniku ekstrakcije. Tako modificirana tehnika rada bila bi sledeća:

0,1 ml seruma ili odgovarajuća količina tkiva, stavi se u epruvetu sa 2—3 ml vode i cca 0,5 g natrijum hidroksida. Epruveta se stavi u ključalo vodeno kupatilo i ostavi tamo dogod se u tečnosti ne pojavi flokulacija, što je znak da su esteri holesterola sa masnim kiselinama saponificirani. Za to je potrebno obično oko 2 časa, što u ostalom nije važno, pošto ova operacija ne zahteva neku naročitu pažnju analitičara. Posle saponifikacije, epruveta se ohladi, dopuni vodom do vrha i sadržaj izlije u levak za mućkanje. Istom epruvetom se odmeri jednaka količina etera (da bi se pokupili tragovi holesterola iz epruvete) pa se i eter izlije u levak. Epruveta se čuva do kraja ekstrakcije. Sadržaj levka se mućka sa oko 80 kratkih, snažnih trzaja, zatim se pusti da se tečnosti odvoje. Vodeni sloj se ispusti u istu epruvetu, a etarski u drugi levak za odvajanje. Vodena tečnost se vraća u prvi levak i na isti način akstrahuje sa jednakom količinom svežega etera. Sada je vodena tečnost potpuno iscrpljena, pa se može baciti, a eter iz prvoga levka se prenosi u drugi gde se ispira sa 30—40 ml vode. Vodeni sloj se ispusti a eter se može prikupljati destilacijom ili spasti veći dio pomoću hladnjaka sa aspiracijom po Vigreux-u. Ostatak u tikvici mora biti potpuno suv. Na ostatak u tikvici, nalije se 5 ml suvoga hloroforma, malo promuti i izlije u suhu epruvetu, markiranu na 8 ml. Tikvica se ispere sa još 1 ml hloroforma, koji se također prenese u epruvetu. Zatim se u epruvetu odmeri 1 ml acetilhlorida i 1 ml 20% rastvora bezvodnog cink hlorida u 99—100% sirćetnoj kiselini.\*) Epruvete se bez mešanja stave i metalni stalak i urone u kupatilo, temperirano na 70° C za vreme od 10' a tada se ohlade u vodi. Preporučuje se da se acetil hlorid odmerava biretom, a odmeravanje i zagrevavanje epruveta vrši u kapeli, pošto se tom prilikom razvijaju zagušljive pare. U hladnom stanju, reakciona smesa se može manipulirati u laboratorijumu, bez opasnosti po zdravlje ili po metalne instrumente.

---

\*) Kod izrade ovoga rastvora naročito lako dolazi do grešaka i zbog toga dajemo opširno propis za izradu. Koncentraciju sirćetne kiseline treba odrediti titracijom i ako je slabija od 99%, doterati je na 100% dodavanjem potrebne količine anhidrida. Bezvodni cink hlorid treba svagda spravljati kad zatreba. Kupovni bezvodni cink hlorid staviti u porcelansku kastrolu i zagrevati žestoko, da se istopi. Tako se najpre dobije gusta, neprozirna tečnost, koja se nadima, a zatim stisne u čvrstu masu. Ovu masu zagrevati dalje, dok se ponovo ne istopi u gustu, prozirnju tečnost iz koje se dižu sitni mehurići vodene pare i HCl. Zagrevati dalje, dok ne prestane razvijanje mehurića, a tada izliti na suhu porcelansku ploču. Cink hlorid se trenutno stisne u sedefastu masu, koja se pincetom brzo prenese u tariran sud sa staklenim zapušačem. U sud se zatim dodaje potrebna količina sirćetne kiseline da se dobije 20% rastvor i povremeno mućka, dok se so ne rastvori. Ako je so sadržavala drugih teških metala, može da se pojavi talog, koji se može odvojiti dekantacijom. Rastvor je ispravan, ako sa petostrukom količinom suvog hloroforma daje bistru mešavinu.



Pošto se epruvete ohlade, dopune se do marke hloroformom. Merenje boje treba izvršiti u roku do 30 minuta, za koje vreme boja ostaje nepromenjena. Ako se radi sa običnim kolorimetrom, treba skupa sa probama postaviti standartni rastvor holesterola, sa 0,2 mg. u istoj zapremini. Kod elektrofotometrije, treba uzeti slepu probu sa istim reagensijama kao nulu, uz zeleni filter sa težištem oko 5.400 Å.

Poređenje rezultata dobivenih po Liebermanovoj i Čugajevljevoj reakciji, radeći sa krvlju, bilo bi iluzorno. Zbog toga smo za poređenje rezultata izradili rastvore čistih steroida. Sa ovim rastvorima izvršili smo seriju merenja, čije rezultate iznosimo u sledećoj tabeli.\*\*)

### TABLICA EKSTINKCIJA

Reakcija po Čugajevu sa filtrom 5400 Å. po Liebermannu 4200 Å.

U minuti			1		10		15		30	
			C.	L.	C.	L.	C.	L.	C.	L.
Cholesterol	0,1	mg.	0,110	—	0,110	—	0,110	—	0,110	—
„	0,2	„	0,220	0,053	0,220	0,044	0,220	0,035	0,220	0,035
„	0,4	„	0,400	—	0,400	—	0,400	—	0,400	—
Ergosterol	0,2	„	0,075	0,153	0,075	0,140	0,075	0,097	0,075	0,096
Androsteron	0,2	„	0,025	0,011	0,028	0,012	0,030	0,012	0,030	0,011
Estron	0,2	„	0,110	0,001	0,111	0,001	0,113	0,003	0,115	0,006
Progesteron	0,2	„	0,037	0,001	0,038	0,001	0,038	0,003	0,040	0,006
Kortizon	0,2	„	0,000	0,031	—	—	0,000	0,033	0,000	0,029
Holesterol	0,2	„								
Ergosterol	0,01	„								
Androster.	0,002	„								
Kortizon	0,002	„	0,234	0,090	—	—	0,234	0,080	0,234	0,074
Estron	0,002	„								
Progester.	0,002	„								

Iz Centralnog kliničkog laboratorija Kliničke bolnice  
Medicinskog fakulteta u Sarajevu

### LITERATURA

1. Liebermann, Berl. Ber. 18, 1804.
2. Windaus, Z. f. physiol. Chem. 61, 110 (1910).
3. Tchougajeff, Chem. Ztg. 4, 542 (1900).
4. Sobel. J. Biol. Chem. 115. 381 (1936).
5. Kroener, Schweiz. Med. Woch. 1, 135 (1935).
6. Polano, Arch. Dermatol. 174, 417 (1936).
7. Silnik, Mikrochemie, 10, 43 (1935).
8. Goerz, Biochem. Z. 273, 396 (1934).

\*\*\*) Hormone nam je stavila na raspoloženje firma CIBA, A. G. Bazel, a elektrofotometar, kojim su vršena merenja, poklonila nam je F. A. O. Organizacija Ujedinjenih Nacija, pa im i ovom prilikom izražavamo svoju zahvalnost.



## RÉSUMÉ

### Contribution à la méthodique du dosage du cholestérol dans le sang.

Par Miloš Jančić

Pour le dosage du cholestérol dans le sang, nous disposons d'un grand nombre de méthodes, lesquelles peuvent être ramenées à trois réactions: celle de Liebermann, de Windaus et de Tchugaïeff (1, 2, 3). Depuis quelque temps, on a commencé à se servir dans le même but de la réaction de Sobel (4) à l'acide pyridine-sulfonique. Cette dernière, étant encore peu éprouvée, nous allons nous occuper dans le présent ouvrage de trois premières, qui sont le plus en usage dans l'analyse biochimique.

Toutes les trois réactions ont leurs avantages et leurs défauts, il s'agit de choisir la meilleure. La réaction de Liebermann est la plus usitée. Elle consiste dans le fait, que le cholestérol, dissous dans du chloroforme, additionné d'anhydride acétique et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, donne une coloration verte, qui est utilisée pour la colorimétrie. Cette réaction est très sensible et peut être utilisée avec 0,1 mg. cholestérol dans 10 ml. de solution colorée. Cette réaction a plusieurs inconvénients, qui diminuent fortement sa valeur pour les dosages. Comme le plus petit des inconvénients, on peut mentionner, qu'elle est très sensible à l'humidité dans les réactifs employés. Puis, à la température ordinaire, la coloration se développe très lentement et pour y parer, il faut chauffer. Les conditions optimum du chauffage sont 15 minutes à 37° C., mais il faut toujours opérer sous des conditions rigoureusement identiques et travailler toujours avec un témoin à la solution-étalon du cholestérol. En observant ces précautions, on peut obtenir des résultats satisfaisants au moyen de la réaction de Liebermann, si le produit examiné est du cholestérol pur. Or, cette dernière condition n'est guère réalisable dans la pratique puisque tous les tissus animaux renferment toute une gamme de produits de l'ordre sesquiterpéniques, très voisins du cholestérol, et lesquels il est très difficile, sinon impossible d'éliminer. Ce sont l'érgostérol, les vitamines D, les acides biliaires, les hormones sexuelles et celles de l'écorce surrénale. La réaction de Liebermann est surtout faussée par l'érgostérol, qui est dans la nature toujours mêlé au cholestérol en proportion de l'ordre d'un pour cent, soit, mais il donne une coloration trois fois plus intense. Puis, en opérant sur le sérum sanguin, il se produit toujours dans la coloration verte une nuance jaune, fort gênante soit que l'on se sert de la colorimétrie visuelle, soit d'un colorimètre photo-électrique. Dans ce dernier cas, on est obligé d'utiliser un écran violet ou bleu, et le liquide teinté de jaune, absorbe la lumière bleue beaucoup plus que le liquide vert. De cette façon, les petites différences de nuance se traduisant en grandes erreurs dans les résultats. Enfin, la coloration verte obtenue au moyen de la réaction de Liebermann est très instable. Dans le tableau ci-dessous, on peut voir cette instabilité et les déviations dans les résultats, dues à la présence de traces des produits voisins du cholestérol. Pour toutes ces raisons, un grand nombre d'auteurs refuse les méthodes fondées sur la réaction de Liebermann et nous sommes entièrement de leur avis (5, 6, 7).

Un autre principe, utilisé pour le dosage du cholestérol est la réaction de Windaus, qui consiste dans le fait, que le cholestérol donne un précipité, presque insoluble dans l'alcool méthylique avec de la digitonine. Ce précipité est ensuite dosé par la pesée, par l'oxydimétrie ou par la colorimétrie etc. Les méthodes, fondées sur cette réaction passent pour les plus exactes, ce qui est encore à discuter. Soit dit en passant, que le dosage à la digitonine est très coûteux, autant par le prix de réactifs utilisés, que par le temps nécessaire, puis, les méthodes à la digitonine exigent des quantités relativement les plus grandes du matériel à examiner, or, dans le laboratoire clinique, ces quantités sont plutôt très restreintes. À part de ces inconvénients purement techniques, il faut préciser, que la réaction de Windaus n'est guère plus spécifique, que les autres. Elle est positive avec tous les composés qui possèdent sur le troisième carbone dans le noyau stéroïde une fonction alcool secondaire dans la position trans comme p. ex. l'androstérone, transdéh-



droandrostérone, le prégnandiol, puis les vitamines D. Les méthodes fondées sur la réaction de Windaus sont peu utilisées dans les laboratoires cliniques, surtout pour leurs inconvénients de l'ordre technique.

La troisième réaction, qui est pour le moment la moins utilisée est celle de Tchugaïeff. Dans cette réaction, le cholestérol, dissous dans du chloroforme, additionné de chlorure d'acétyle et d'une solution de chlorure de zinc dans l'acide acétique glacial, donne une coloration rouge, semblable à l'éosine. Cette réaction aussi, n'est point plus spécifique que les deux premières, elle est aussi sensible à l'humidité, mais elle a les avantages sur celle de Liebermann, que la coloration est infiniment plus stable, elle est moins influencée par les impuretés et elle est deux fois plus sensible.

Parmi les méthodes, fondées sur cette réaction, la modification de Goerz (8) est la plus connue mais cette modification comporte une extraction compliquée inutilement et ne tient pas de compte de la sensibilité de la réaction contre l'humidité, de façon qu'il est probable, que c'est par la faute de cette modification, que la réaction de Tchugaïeff est moins utilisée.

Nous avons donc entrepris de corriger les défauts de la technique de Goerz, en adoptant le mode d'extraction de Grigaut. Ainsi modifié, notre mode opératoire serait le suivant:

0,1 ml. sérum ou une quantité de tissu correspondante, porter dans un tube à essais avec 2—3 ml. d'eau et cca. 0,5 g de la soude caustique. Placer le tube dans un bain-marie bouillant jusqu'au moment où une floculation apparaît dans le liquide, ce qui est signe que les esters du cholestérol sont saponifiés. Il faut d'habitude deux heures pour cela. Puisque cette opération n'exige une attention particulière de l'opérateur, la durée de la saponification importe peu. Après la saponification, refroidir le tube et compléter de l'eau. Verser le contenu du tube dans une ampoule à décantation, puis remplir le tube avec de l'éther, pour ramasser les traces du cholestérol, restées sur les parois du tube. Verser l'éther dans l'ampoule et garder le tube jusqu'à la fin de l'extraction. Agiter l'ampoule par 80 secousses brusques, puis laisser séparer les liquides. Verser la couche aqueuse dans le même tube et la couche étherée dans une deuxième ampoule. La liquide aqueux extraire de la même manière avec de l'éther frais, laisser séparer les liquides, rejeter la couche aqueuse, et l'éther ajouter dans la deuxième ampoule. Laver l'éther avec 30—50 ml. de l'eau distillée, laisser bien séparer les liquides et rejeter l'eau. Verser l'éther dans une fiole conique de 100 cmc. et évaporer à sec. S'il faut faire plusieurs dosages à la fois, on peut récupérer l'éther par la distillation ou sauver du moins une partie, en évaporant sous un réfrigérateur aspirant de Vigreux. Sur le résidu bien sec, verser 5 ml. du chloroforme, exempt d'humidité, agiter lentement et verser dans un tube, marqué à 8 ml. Laver la fiole avec 1 ml. du chloroforme, qui est ajouté dans le tube et alors, mesurer dans le tube 1 ml. de chlorure d'acétyle et 1 ml. d'une solution de chlorure de zinc à 20% dans de l'acide acétique titrant 99 à 100%.\*)

Placer le tube dans un support métallique et plonger dans un bain à 70° C. pour 10 minutes, puis sortir et refroidir dans de l'eau froide. Il est recommandé de mesurer le chlorure d'acétyle au moyen d'une burette et de faire le chauffage sous une hotte, puisqu'il se dégage des vapeurs

\*) Etant donnée l'importance de la préparation exacte de cette solution, nous en indiquons les détails. Vérifier le titre de l'acide acétique et s'il est inférieur à 99%, ajouter la quantité nécessaire de l'anhydride acétique, pour le ramener au titre exigé. Le chlorure de zinc anhydre préparer toujours soi-même, au moment de l'usage. Le chlorure de zinc anhydre du commerce, placer dans une casserole de porcelaine, puis chauffer fort, jusqu'à la fusion. On obtient un liquide qui s'épaissit par le chauffage en boursoufflant, puis devient solide. Continuer le chauffage, afin que la masse fond derechef dans un liquide épais et transparent, duquel se dégagent petites perles de vapeur d'eau et de l'acide chlorhydrique. Continuer le chauffage jusqu'à la cessation presque complète de dégagement de bulles de vapeur et alors, verser la masse en forme des traits sur une plaque de porcelaine. La masse se solidifie instantanément en bâtons nacrés. Porter au plus vite ces morceaux dans un récipient bouché à l'émeri, pesé au préalable. Ajouter dans le récipient de l'acide acétique en quantité nécessaire pour obtenir une solution à 20%. Agiter de temps en temps, jusqu'à la dissolution complète. Si le sel employé renfermait du fer ou d'autres impuretés, il peut se former un dépôt, que l'on sépare par décantation. La solution est bonne, si elle donne un mélange transparent avec cinq fois son volume du chloroforme sec.



suffocantes. Le liquide refroidi peut être manipulé sans inconvénient à découvert. Compléter le tube refroidi au trait avec du chloroforme et faire les mesures colorimétriques dans un délai de 30 minutes. Si l'on se sert d'un colorimètre ordinaire, préparer en même temps un tube témoin avec une solution étalon, renfermant 0,2 mg. du cholestérol. Pour l'électrophotométrie, préparer un tube à blanc avec les mêmes réactifs et porter le point zéro de l'instrument sur ce liquide, en utilisant un écran vert de 5400 A. environ.

La comparaison des résultats, obtenues en opérant sur le sang par les réactions de Liebermann et de Tchougaïeff serait selon nos expériences illusoire. Pour cette raison, nous avons préparé une gamme de solutions des stéroïdes différents et sur ces solutions, nous avons exécuté une série de mesures parallèles, dont les résultats sont exposés dans le tableau ci-dessous.\*\*\*)

**Tableau d'extinctions**

\* Pour la réaction de Tchougaïeff avec l'écran de 5400.  
 Pour la réaction de Liebermann, avec l'écran de 4200.

Minutes			1		10		15		30	
			T.	L.	T.	L.	T.	L.	T.	L.
Cholesterol	0,1	mg.	0,110	—	0,110	—	0,110	—	0,110	—
„	0,2	„	0,220	0,053	0,220	0,044	0,220	0,035	0,220	0,035
„	0,4	„	0,400	—	0,400	—	0,400	—	0,400	—
Ergosterol	0,2	„	0,075	0,153	0,075	0,140	0,075	0,097	0,075	0,096
Androsterol	0,2	„	0,025	0,011	0,028	0,012	0,030	0,012	0,030	0,011
Oestron	0,2	„	0,110	0,001	0,111	0,001	0,113	0,003	0,115	0,006
Progesteron	0,2	„	0,037	0,001	0,038	0,001	0,038	0,003	0,04	0,006
Cortisone	0,2	„	0,00	0,031	0,000	—	0,000	0,033	0,000	0,029
Cholesterol	0,2	„								
Ergosterol	0,01	„								
Androsteron	0,002	„	0,234	0,090			0,234	0,080	0,234	0,074
Cortisone	0,002	„								
Oestron	0,002	„								
Progesteron	0,002	„								

Laboratoire central de Chimie clinique a la Faculté de Médecine à Sarajèvo

\*\*) Les échantillons d'hormones purs, nous sont offerts par la maison CIBA, S. A., à Bâle, et l'électrophotomètre par la F. A. O. des Nations Unies. Nous tenons à leur exprimer ici notre reconnaissance.



## TRIKLOR-ETILENSKI EKSTRAKT HRASTOVOG LIŠAJA

Husnija Kurt i Slobodan Kapetanović

**I. Uvod.** Pod imenom hrastov lišaj u parfimeriji upotrebljava se *Lichen quercinus viridis*, *Muscus arboreus*, *Muscus Acaciae* Mousse de chène ili Mousse odorante, kao i *Evernis prunastri* Ach. i *Evernia furfuracea*. U našim hrastovima šumama nalazi se veoma mnogo ovoga lišaja. Taj lišaj pretstavlja sirovinu iz koje se dobiva veoma skupocjeni produkt koji služi kao osnovna supstanca za fabrikaciju najskupljih mirisa. Ekstrakt lišaja sa lako hlapivim rastvaračima sadrži naime hlapivo ulje, koje se može izolirati obrađivanjem sa acetonom i vakuum destilacijom.

Kod nas se na žalost lišaj ne prerađuje do ovog skupocjenog proizvoda. U Narodnoj Republici Hrvatskoj lišaj se prerađivao do triklor-etilenskog ekstrakta i kao polu fabrikat, po vrlo povoljnoj cijeni, izvezio se u Francusku. U NRBiH se uopšte hrastov lišaj ne prerađuje, nego se veoma jeftino izvozi kao neprerađena sirovina.

**II. Hemijski sastav.** Ulje dobijeno iz lišaja je bezbojna tečnost vrlo prijatnog mirisa. Gattefosse je prvi istraživao njegov sastav i zaključio da sadrži skoro isključivo jedan fenol, koji je izomernan sa karvakrolom, i nazvao ga je »lichenol«. A. St. Pfau je ustanovio, da je »lichenol« u stvari etil-ester everninske kiseline. Osim toga on je dokazao i orcin.

Orcin monometih ester i  $\beta$ -orcin metilester ugljene kiseline izdvojili su H. Walbaum i A. Rosenthal iz ulja dobijenog iz lišaja pomoću destilacije vodenom parom. Ovi istraživači pretpostavljaju da se everninska kiselina nalazi u slobodnom stanju i da etil-ester everninske kiseline nastaje tek kod ekstrakcije sa alkoholom.

**III. Tehnološki postupak.** Kako smo naprijed napomenuli triklor-etilenski ekstrakt se mnogo traži u inostranstvu i plaća po veoma visokoj



cijeni, a sam tehnološki postupak je jednostavan i sastoji se iz slijedećih operacija:

1. Maceracija lišaja sa triklor etilenom izvodi se na temperaturi  $50^{\circ}$ — $60^{\circ}$  C, nakon dva sata kotao se napuni sa svježim triklor-etilenom i zagrijava još jedan sat. Cjeđenjem dobivamo triklor-etilensku mišelu.

2. Destilacija triklor etilena obavlja se najpre pod običnim pritiskom, a zatim pod vakuumom na temperaturi od  $45^{\circ}$  C.

3. Alkoholna mišela. Na jedan kilogram ovako dobijenog triklor-etilenskog ekstrakta doda se 17,5 kg alkohola i zagrijava 25 minuta na  $45^{\circ}$  C. Mišela se zatim preruči u mješalicu, gde ostaje 8 sati na temperaturi  $25^{\circ}$ — $30^{\circ}$  C.

4. Smole se izdvajaju u posebnom zatvorenom sudu takozvanom »egalizatoru«, koji se ljeti mora hladiti vodom. Taloženje smola traje ljeti 14 dana, a zimi 3 dana.

5. Destilacija alkohola iz alkoholne mišele obavlja se pod vakuumom na temperaturi od  $45^{\circ}$  C.

Kod svih operacija naročito je potrebno paziti na temperaturu, koja veoma mnogo utiče na boju i na kvalitet proizvoda.

**IV. Kvantitativno određivanje ekstrakta.** Prilikom kvantitativnog određivanja ekstrakta oponaša se u glavnom tehnološki postupak. Odvajanje smola ubrzava se stavljanjem probe preko noći u frižider. Prema podacima dobijenim u destilaciji »Mirta« u Zagrebu lišaj, koji je destilerija dobijala na preradu iz Hrvatske i Makedonije, sadrži slijedeće količine ekstrakta: triklor-etilenski ekstrakt 4—5%, konačni produkt (nakon obaranja smola) 1,9—2,5%.

Mi smo izvršili analizu lišaja iz okoline Foče, berba 1952 godine i dobili slijedeće rezultate.

Triklor-etilenski ekstrakt			
prije odvajanja smola			nakon odvajanja smola %
Bijela komponenta %	Zelena komponenta %	Ukupno %	
1,69	2,66	4,35	2,77

Nakon cjeđenja triklor-etilena jedan dio triklor-etilenske mišele se izdvajao prilikom hlađenja. Da bi destilacija tekla što brže taj smo dio, koji je bio sasvim bijel, skupljali na filtru i posebno vagali.



## Zaključak

Kako se iz naprijed izloženog vidi vrlo je neekonomično izvoziti lišaj kao sirovinu. Trebalo bi preći svakako na triklor-etilensku ekstrakciju lišaja. Sam tehnološki postupak nije ni najmanje kompliciran. Postrojenja za ekstrakciju su vrlo skromna i jeftina a izvoz ovako dobivenog polufabrikata rentabilniji je nego neprerađene sirovine.

## LITERATURA

1. Gildmeister: Aetherischen Oele, zweiter Band.

Iz Zavoda za hemiju i poljoprivrednu tehnologiju  
Poljoprivredno-šumarsko fakulteta u Sarajevu

## RÉSUMÉ

### L'extrait trichloréthylénique de la mousse de chène

Par Husnija Kurt et Slobodan Kapetanović

Les auteurs constatent que la mousse de chène renferme une essence, qui est utilisée comme matière première pour la production des parfums recherchés. Ils insistent qu'il est plus avantageux de ne pas exporter la mousse, mais son extrait trichloréthylénique. Le procédé d'extraction et l'outillage nécessaire sont peu coûteux.

Institut de Chimie et Technologie des produits agricoles de la Faculté  
d'Agriculture et d'Economie Forestière à Sarajevo



# *Problemi naše industrije*

## **PROBLEMATIKA I PERSPEKTIVA DALJEG RAZVOJA HEMISKE INDUSTRIJE U NRBiH**

**Predrag Radovanović**

Imajući u vidu sadašnje stanje hemiske industrije Narodne republike Bosne i Hercegovine i dovršenje izgradnje novih kapaciteta nameću se izvjesna pitanja kojima će trebati posvetiti pažnju i čijem rješavanju treba blagovremeno pristupiti. Ovo tim prije što u svim našim fabrikama postoji čitav niz mogućnosti daljeg njihovog razvoja, povećanja rentabiliteta proizvodnje, asortimana, uvođenja novih proizvoda, rekonstrukcija i sl. Ako bi bacili samo jedan letimičan pogled na našu hemisku industriju u Bosni i Hercegovini mogli bi konstatovati slijedeće:

Današnja hemiska industrija NR BiH obuhvata nekoliko tvornica koje se mogu uvrstiti u red veliko-hemiske industrije. Tako na pr.: Fabrika sode Lukavac, Elektrobosna Jajce, Destilacija drva Teslić, Fabrika azotnih jedinjenja Goražde, kao i Koksara »Boris Kidrič« Lukavac. Glavni proizvodi ovih fabrika su kaustična i kalcinirana soda, tečni hlor, trihloretilen, solna kiselina, ferosicilijum, retortni ugalj, sirćetna kiselina, razni acetati, aceton, metil alkohol, formalin, azotna kiselina, amon-nitrat, koks, amon-sulfat, sirovi naftalin, sirovi katran itd. Manje su tvornice hemiske industrije: Tvornica sapuna Alipašin Most, Tvornica terpentina i kolofonija Dobrun i Tvornica lijekova Sarajevo. Pomenute fabrike proizvode osnovne sirovine za čitav niz grana industrije (za industriju aluminijsku, stakla, sapuna, tekstilnu industriju, metalurgiju, industriju celuloze i papira, eksploziva, industriju prerade katrana, azotnih đubriva, boja, lakova itd.) i čine bazu za sam dalji razvoj lake prerađivačke hemiske industrije u zemlji. Kao što se iz samog karaktera proizvodnje vidi, hemiska industrija NRBiH već danas po svojem obimu i asortimanu proizvodnje ima veliki privredni značaj u ekonomskom i industriskom smislu za čitavu našu zemlju. Zato je potrebno da se osvrnemo na izvjesne probleme koji se danas postavljaju u hemiskoj industriji NRBiH u vezi sa njenim daljnim razvojem i iskorišćenjem njenih potencijalnih mogućnosti obzirom na sirovinsku bazu koja postoji i koja će se još proširiti dovršenjem novih kapaciteta hemiske industrije NRBiH (Goražde — fabrika azotnih jedinjenja, Koksara Luka-



vac, Fabrika sode Lukavac). Ovo se pitanje postavlja i stoga što se završetkom investicione izgradnje i drugih industriskih objekata pojavljuju potrebe za obezbjeđenje izvjesnih proizvoda hemiske industrije koji kao važne sirovine učestvuju u njihovoj reprodukciji. Ako razmotrimo problematiku pojedinih postojećih fabrika, vidićemo da postoji niz pitanja koja treba riješiti. Tako napr. Fabrika sode Lukavac u svom tehnološkom procesu pri dobijanju sode Solvajevim postupkom treba da riješi pitanje iskorišćenja velikih količina otpadnih soli (kalcijev karbonat, kalcijev hlorid i hlor, koji se pojavljuje u vidu kalcijevog hlorida, a nije iskorišten). U Elektrobosni Jajce pri tehnološkom procesu dobijanja sode i hlora pojavljuje se kao osnovni problem ovog preduzeća proširenje asortimana na bazi hlora kao i mogućnost dobijanja hloroforma, aluminijskog hlorida, željeznog hlorida, cinkovog hlorida, žutog živinog oksida i eventualno metalnog natrijuma. Osvajanje ovih proizvoda značajno bi bilo za našu privredu pogotovo što bi se oslobodili od uvoza pomenutih proizvoda. U destilaciji drva Teslić, iako je današnji asortiman proizvodnje prilično razvijen, ipak postoji mogućnost još daljeg uvođenja novih proizvoda na bazi sirćetne kiseline i aldehida. Puštanjem u pogon Fabrike šperploča u Blažuju pojavio se problem ljepila koji čeka na bolje rješenje nego što je današnje. Pri destilaciji sirovih eteričnih ulja iz crnogoričnih iglica, koja se vrši u Ribnici, pojavljuje se problem rektifikacije tih ulja u nekoj hemiskoj fabrici u BiH. Pri sadanjoj fabrikaciji sulfitne celuloze u Prijedoru pojavljuje se otpadna sulfitna lužina koja se može iskoristiti za dobijanje: špirita, krmnog kvasca za stočnu hranu, ljepila, i sl. Fabrika celuloze u Prijedoru još nije definitivno riješila to pitanje, koje čeka izradu konačnog programa proizvodnje. Pored toga u NRBiH postoji veći broj pilana u kojima se dobijaju znatne količine piljevine koja se uglavnom danas troši kao gorivo, dok se međutim piljevina kao sirovina može iskoristiti za dobijanje drugih vrednijih produkata. U Fabrici azotnih jedinjenja u Goraždi ranijim programom izgradnje predviđena je uglavnom proizvodnja azotne kiseline i amon-nitrata. Međutim obzirom da danas potrebe za ovim proizvodima u zemlji ne angažuju 100% kapacitet ove fabrike, pojavljuje se problem, kako da se iskoristi puni kapacitet fabrike. To bi se moglo riješiti dogradnjom jednog postrojenja za dobijanje krečnog amon-nitrata t. j. vještačkog đubriva za poljoprivredu, koje bi se moglo plasirati u bližim reonima ove fabrike.

U Koksari Lukavac jedan od osnovnih problema jeste dalje osvajanje proizvodnje t. j. prerada sirovog katrana, sirovog naftalina i fenola u cilju dobijanja lakih, srednjih i teških ulja kao i anhidrida ftalne kiseline. Ti proizvodi pretstavljaju polazne sirovine za dobijanje čitavog niza daljih hemiskih proizvoda. Kao drugi problem koksare pojavljuje se mogućnost dobijanja amonijaka i azotnih đubriva. Današnje količine



proizvedenog plina, koji se uglavnom troši za loženje, dozvoljavaju da se podigne fabrika azotnih đubriva uz Koksaru većeg kapaciteta sa mnogo manjim investicijama nego što bi trebalo za podizanje takvog kapaciteta na drugom mjestu. Proširenju Koksare novim pogonom za dobijanje azotnog đubriva, pored manjih investicija, ide u prilog i sama lokacija, te saobraćajne veze sa poljoprivrednim reonima gdje bi se ovo đubrivo lako plasiralo. Umjesto plina za gorivo Koksara bi koristila sitni ugalj iz obližnjih rudnika u tuzlanskom bazenu.

Dalji nesmetani razvoj hemiske industrije u BiH i podmirenje njenih potreba u najbližoj budućnosti zahtjeva podizanje jedne fabrike sumporne kiseline manjeg kapaciteta. U prilog podizanja fabrike sumporne kiseline u BiH govori, pored ekonomskog gledišta, povoljna lokacija u BiH. Na taj bi se način hemiska industrija BiH upotpunila u tehnološkom smislu u jednu logičnu cjelinu. Velika hemiska industrija u BiH dobila bi uz kaustičnu i kalciniranu sodu, hlor, amonijak, sonu kiselinu, azotnu kiselinu još i sumpornu kiselinu.

Nabačena pitanja perspektivne izgradnje hemiske industrije u Bosni i Hercegovini možemo rezimirati u nekoliko tačaka:

1) Izvršiti rekonstrukciju postojećih uređaja za pougljavanje drveta na bazi kontinuiranog postupka i kapacitet prilagoditi sadašnjoj i budućoj sirovinskoj bazi drveta. Pored toga usmjeriti i preorijentisati proizvodnju Destilacije drva u Tesliću na sirovinu dobivenu iz Koksare Lukavac (proizvodnja ftalnog anhidrida iz sirovog naftalina od koksovanja);

2) Podići novi kapacitet za proizvodnju ferosilicija u Elektrobosni Jajce na principu modernijeg i ekonomičnijeg tehnološkog procesa.

3) Proširiti asortiman u Fabrici azotnih jedinjenja Goražde i uvesti proizvodnju krečnog amon-nitrata za potrebe poljoprivrede.

4) Izgraditi novi kapacitet azotnog đubriva pri Koksari u Lukavcu.

5) Proširiti postojeći asortiman proizvodnje u ostalim fabrikama hemiske industrije BiH sa iskorišćenjem otpadnih soli koje se pojavljuju kao nusprodukti kod nekih fabrika.

6) Podići tvornicu sumporne kiseline potrebnog kapaciteta u najbližoj okolini najjačih potrošača sumporne kiseline u BiH.

7) Pristupiti rješavanju naprijed navedenih pitanja u cilju uvođenja novih proizvoda za koje postoji sirovinska baza u NR BiH.

Da bi se pristupilo realizaciji gornjih pitanja, nesumnjivo je na prvom mjestu potrebno, da naše fabrike hemiske industrije izrade svoje investicione programe izgradnje, tim prije što u mnogim našim fabrikama postoji čitav niz otvorenih pitanja koja treba u najbližoj budućnosti riješiti, a koja se ne mogu administrativnim načinom sagledati.



## REKONSTRUKCIJA DESTILACIJE DRVA U TESLIĆU

Ernest Tramer

U jednom ranijem izvještaju<sup>1)</sup> iznijeti su ekonomsko-tehnički problemi Destilacije drva u Tesliću, i ukazala se mogućnost i potreba rekonstrukcije tog najstarijeg preduzeća hemijske industrije u NRBiH.

Novi način privrednog poslovanja t. j. prelaz na samostalno upravljanje preduzećima putem radnih kolektiva, kao i osamostaljenje i proširenje djelokruga sreskih narodnih odbora, u toku 1952 godine, dalo je u većini slučajeva povoljne rezultate.

Tako je i radni kolektiv Destilacije drva naišao u Narodnom odboru svoga sreza na puno razumijevanje i potporu, te se moglo pristupiti uspješnom rješavanju najaktuelnijih tehničkih problema.

Među prve probleme, koje je Destilacija drva riješila, spada svakako pitanje rudnika mrkog uglja, koji se nalazi u njenom sastavu i koji je snabdjeva potrebnim količinama goriva za proizvodnju električne energije i vodene pare za tehnološki proces.

Od Oslobođenja sve do kraja 1952 godine Rudnik mrkog uglja često je pretstavljao veoma težak problem, te se u više mahova postavilo pitanje njegove rentabilnosti i koristi. U zimskim mjesecima 1951 i 1952 god. nisu bili rijetki slučajevi, da je produkcija rudnika potpuno izostala, te se moralo nabaviti potrebne količine goriva iz drugih rudnika kao što su Banovići, Kreka i Kakanj.

Na osnovu opsežnih istražnih bušenja na glavnim ugljenosnim terinama oko Teslića izrađen je konačno u toku 1952 godine stručan projekat za njihovu rentabilnu eksploataciju za 5 godina unaprijed. Zahvaljujući radu prema tom projektu, koji je izradio Ing. Niko Vragolov iz Instituta za rudarstvo u Sarajevu, rudnik mrkog uglja pretstavlja danas veoma aktivnu stavku u privrednom poslovanju preduzeća, a u toku zime 1952/53 godine nije se ni jednom desilo da je Destilacija ostala bez potrebnog goriva.

<sup>1)</sup> Gasnik Društva hem. NRBiH br. 1, 101—108 (1952).



Drugo poboljšanje u režimu snabdjevanja termičnom energijom predstavlja montaža ekonomajzera (pregrijač napojne vode) čija se montaža nalazi u završnoj fazi i čijim će se radom postići ušteda na gorivu oko 8<sup>o</sup>o.

Uređaj za omekšanje vode za parne kotlove također je naručen i u glavnom isporučen, ali montažni radovi još nisu otpočeli, jer zahtjevaju opsežne građevinske adaptacije na zgradi kotlovnice.

U toku 1952 godine nabavljen je također plinski generator, na mrki ugalj, koji se sada nalazi u montaži. Ovom instalacijom postići će se znatna ušteda na drvenom uglju, koji sada služi kao sirovina za proizvodnju ogrjevnog plina. Ove će se uštede povoljno odraziti kod troškova oko sušenja i pougljavanje drveta, kao i kod destilacije katrana. Nadalje će ovaj generator služiti budućem postrojenju za proizvodnju acetona po kontaktnom postupku.

Kako je poznato Destilacija još uvijek radi po starom postupku za proizvodnju acetona preko drvnog kreča. Taj postupak je veoma skup i ne ekonomičan tako da su i cijene acetonskih proizvoda bile veoma visoke i otežale plasman na našem tržištu. Još početkom 1952 godine izradio je prof. ing. Đuro Ham projekat za aparaturu sirćetne kiseline. Destilacija je izradila pokusno poluindustrijsko postrojenje prema ovom projektu, da bi se moglo prikupiti tehničke i ekonomske podatke za izradu kompletne ekonomske analize predloženog postupka.

O rezultatima ove analize ovisiće, da li će se radni kolektiv odlučiti na izgradnju takovog uređaja u industrijskom obimu.

U toku 1951 godine ponovno je osposobljena i stavljena u pogon jedna rezervna aparatura za koncentraciju sirćetne kiseline, koja je dugo vremena bila van pogona, te je produkcija sada povećana za oko 20<sup>o</sup>o.

Proizvodnja acetatnih otapala podvrgnuta je strogo stručnoj kontroli, te je i u tom pogledu postignuta znatna ušteda.

Pošto se ustanovilo da za neke proizvode ne postoji dovoljna potražnja niti na domaćem niti na stranom tržištu to je produkcija tih artikala obustavljena. Tako je obustavljena izrada fenolnog koncentrata, čistog kreozota i katrina. Nasuprot tome povećana je proizvodnja karbo-lineuma, jer se pokazalo, da to domaće sredstvo za zaštitu drvne građe ima u našoj zemlji odličnu prođu. Ali i pored vidnog napretka i povoljnog finansijskog poslovanja, radnom kolektivu Destilacije drva u Tesliću dobro je poznato, da je taj prosperitet u glavnom postignut zahvaljujući specifičnim uslovima našeg tržišta i monopolističkom položaju preduzeća.

Još uvijek su troškovi proizvodnje naših produkata suhe destilacije drva daleko iznad prosječnih svjetskih cijena što naravno onemogućuje ili otežava izlaženje na inostrana tržišta. Glavni uzrok tome jeste neeko-



nomičan rad starog i već dotrajalog uređaja u Tesliću u kojemu se gubi oko 50% najskupljeg proizvoda to jest sirćetne kiseline. Zato se prikupilo potrebne podatke o savremenim uređajima za pougljavanje drva i konačno je odluka pala u korist kontinuiranog postupka pomoću cirkulacionog inertnog plina po sistemu »Sific« firme Lambiotte i Comp. u Belgiji.

Destilacija drva otpremila je početkom 1953 g. oko 240 m<sup>3</sup> bukovog drveta u Marbehan u Belgiju i, u vremenu od 6 do 12 februara, objavljeni su pokusi sa našim drvetom u tamošnjoj peći po sistemu »Sific«. Dobiveni su veoma povoljni rezultati, tako da je izrađen program investicione izgradnje za takvo jedno postrojenje, koje bi se trebalo podići u Destilaciji Teslić, umjesto do sada upotrebljivanih retorti. Taj program revidiran je u Zavodu za privredno planiranje u Sarajevu i sa povoljnom ocjenom upućen Izvršnom vijeću NRBiH na konačno odobrenje. U tom programu predložilo se istovremeno i sniženje budućeg kapaciteta pogona od 100.000 na svega 50.000 prost. m drva godišnje da bi se na taj način postigla štednja u trošenju šumskog fonda tesličke okoline i produžilo vijek trajanja ove najvažnije sirovinske baze.

Zajedno sa predlogom za rekonstrukciju peći za pougljavanje izrađen je i prijedlog za proširenje proizvodnog programa i to uvođenjem novih proizvoda na bazi novih sirovina koje se dobivaju iz Koksare u Lukavcu. Kao najvažnije predloženo je podizanje aparature za proizvodnju ftalnog anhidrida iz naftalina, kao i daljnja prerada jednog dijela ftalnog anhidrida u ftalne omekšivače i to u prvom redu u dioktil ftalat. Pošto je također i taj prijedlog na reviziji povoljno ocijenjen i upućen Izvršnom vijeću, to postoji opravdana nada, da će Destilacija drva u Tesliću u idućoj godini, ne samo pristupiti temeljitoj rekonstrukciji svojih uređaja, nego i proširiti dosadašnji program proizvodnje. Tako će stupiti u red velikih preduzeća organske hemijske industrije.

Iz Instituta za rudarstvo — Sarajevo



## PROIZVODNJA CELULOZE

### F. Kanceljak

Tri su naročito važna događaja djelovala na ogroman razvitak papirne industrije u svijetu:

1. Pronalazak papirmašine od Francusa Louis Roberta 1799 god., čime je dotadašnja ručna izrada mehanizirana. Ovaj pronalazak razvili su početkom 19 stoljeća braća Fourdrinier i Englez Donkin. Danas imamo prave gigantske strojeve ove vrste sa nevjerovatnim brzinama rada;

2. Pronalazak drvenjače kao sirovine, koju je pronašao Friedrich Gottlob Keller oko 1843 god., što je omogućilo proizvodnju jeftinijih i raznovidnijih vrsta papira u velikim količinama;

3. Pronalazak proizvodnje celuloze iz drveta. Oko 1878 g. su Englezi Watt i Burges, a kasnije i Houghton, uspjeli dobiti celulozu iz drveta kuhanjem pod tlakom sa otopinom kaustične sode, po t. zv. natrijskom postupku, dok je oko 1884 god. Dahl pronašao sulfatni postupak, koristeći natrijev sulfat kao dodatak za gubitke kemikalija, koji su nastali u procesu sa natrijevim hidroksidom. Od osobitog uspjeha bio je pronalazak Amerikanca Tilghmana, a kasnije Nijemca Mitscherlicha oko 1874 god. dobivanjem celuloze iz drveta kuhanjem pod tlakom sa otopinom kalcijevog bisulfita. Ovaj proces poznat je kao sulfitni, a vrlo se brzo razvio i proširio, naročito u Evropi, dok se u Americi više ukorjenio sulfatni. Od osobite važnosti za razvoj sulfitnog postupka bilo je uvođenje direktnog kuhanja parom. Našao ga je dvadesetgodišnji Austrijanac Dr. Carl Kellner u fabrici celuloze u Podgori kod Gorice. Direktno uvađanje pare u kuhače neobično brzo se uvelo u svim fabrikama celuloze, jer se time ubrzao proces proizvodnje. Razvitak proizvodnje drvenjače i celuloze iz drveta u Evropi prikazuje nam slijedeća tabela (u milijunima tona):

	1913	1929	1937	1950
drvenjača	2,00	2,98	4,15	3,69
celuloza	2,63	4,92	7,24	6,10
Ukupno	4,63	7,90	11,39	9,79



Kako iz tabele proizlazi, vrhunac evropske proizvodnje bio je u 1937 god., dok je u 1950 god. bila proizvodnja niža zbog ratnih posljedica. Zanimljiva je i perspektivna proizvodnja predviđena za 1960 g. (FAO /EFC/41):

drvenjače	7,73
celuloza	9,04
Ukupno	13,77

U vezi navedene količine drvenjače i celuloze predviđaju se slijedeće količine celuloznog drva i pilanskih otpadaka četinjara i lišćara (u milijunima m<sup>3</sup>) za proizvodnju:

	u 1960 god.
1. drvenjače	11,8
2. celuloze	45,7
3. poluceluloze	5,5
4. fazer-ploča	5,8
Ukupno	68,0

Međutim, navedena predvidiva količina od 13,770.000 tona za 1960 god. jedva dosiže količinu od 1950 god. iz SAD. Uzme li se u obzir, da je u SAD 1913 god. proizvodnja iznašala jedva oko 2,600.000 tona, tada je jasno, kakav je tamo uspon izvršen do sada. Zanimljivo je navesti da u SAD predviđaju proizvodnju od 21,500.000 tona za 1955 god. (Paper Trade Journal). Takav porast proizvodnje celuloze uslovljavan je ogromnom potrošnjom papira i kartona po stanovniku, a koja iznaša oko 170 kg, dok se kod nas troši tek oko 5 kg, u Vel. Britaniji oko 60 kg, Norveškoj 48 kg, Francuskoj 28 kg, Italiji 12 kg itd. Naša proizvodnja celuloze još je u razvitku, te prije rata ona je iznašala nešto oko 22.000 tona godišnje sulfitne celuloze, dok se sulfatna još ni sada ne proizvodi, nego se tek gradi fabrika u Maglaju. Proizvodnjom ove vrste celuloze otpasti će potrebe uvoza kako same celuloze, tako i natron papira ili »Kraftpapira«, kao i cementnih vreća, koje se izrađuju baš iz ove vrste papira.

Proizvodnja sulfitne celuloze povisila se kod nas podizanjem fabrike celuloze u Prijedoru, koja je još uvijek u izgradnji iako je već skoro u završnoj fazi. Počelo se sa proizvodnjom celuloze u Prijedoru 1950 god. Proizvodnja se svake godine povećava, tako je 1950 godine iznašala oko 1.700 tona, 1951 već oko 10.900 tona, 1952 oko 12.816 tona, a 1953 oko 15.650 tona. Ova je proizvodnja dovoljna ne samo za potrebe domaće industrije papira, koja u ovoj godini bilježi opet svoj konjunktorni rad, nego preostaju stanovite količine celuloze i za izvoz.



Da se vidi kakav je razvitak papirne i celulozne industrije potreban u našoj zemlji, uzet ćemo kao primjer susjednu Austriju u 1952 god. sa 27,6 kg potrošnje papira po stanovniku godišnje:

	Austrija	Jugoslavija
celuloza i drvenjača	356.000 t	55.500 t
papir	251.700 t	54.500 t

Isto tako zanimljiva je predviđena potrošnja papira u Evropi u 1960 god. (u milijunima tona):

Godina	Roto papir	Ostali papiri	Omotni papiri	Kartoni za ambalažu	Ostali proizvodi iz celuloze
1950	2,07	2,61	2,84	2,27	0,84
1960	3,25	3,70	6,20	5,70	1,40
Povećanje u %	57	41	118	150	66

Kako je iz tabele vidljivo, znatan porast u proizvodnji papira predviđa se do 1960 god., a naročito u papirima i kartonima za ambalažu, pa je zbog toga i povećanje proizvodnje celuloze i drvenjače posve opravdano.

Upotreba sulfitne celuloze mnogostranija je od sulfatne zbog njene svjetle boje, koja omogućava izradu raznih vrsta papira, osobito pisaćih i štamparskih, jer za omotne papire gotovo bolje odgovara sulfatna ili Kraft-celuloza. Za svjetlije, a naročito bjelije vrste papira upotrebljava se celuloza, koja je bila podvrgnuta još i u procesu bijeljenja, jer se njime razaraju prirodne boje, koje se nalaze u nebjeljenoj sulfitnoj celulozi. Procesu bijeljenja može se podvrći i sulfatna ili natronska celuloza, koje imaju jaču ili slabiju smeđu boju zaostalu od tehnološkog procesa. Samo u tom slučaju potrošak sredstva za bijeljenje nešto je veći.

U posljednje vrijeme mnogo se govori i piše o izgradnji fabrike viskoze. Kao polupreradevina u tu svrhu služi celuloza posebnih osobina, a kao sirovina za nju služi drvo četinjara ili liščara. Postupak za proizvodnju ovakove vrste celuloze može biti sulfitni ili sulfatni. Potrebno je napomenuti, da od umjetnih tekstilnih vlakana, viskoza sudjeluje sa 90% učešća. Prvi radovi za dobivanje viskoze potječu još od Crossa, Bevana i Beadla, koji su 1891 god. ustanovili, da celuloza nakon obrađivanja sa natrijevim hidroksidom stupa u spoj sa sumporougljikom, a pronalazak dobivanja vlakana pripada Stearnu u 1898 god.

Proizvodnja celuloze u svrhu daljnje prerade u viskozu temelji se na oplemenjivanju nebjeljene celuloze, djelovanjem otopine natrijevog



hidroksida i to procesom zvanim »tlačna alkalizacija« (topla alkalizacija). Ako se oplemenjivanje celuloze želi postići u što većeg stepenu, onda se ona podvrgava hladnoj alkalizaciji za razliku od tople. Ovako dobivena celuloza upotrebljava se za specijalne svrhe.

Već je spomenuto, da se za proizvodnju celuloze, namjenjene za oplemenjivanje, mogu upotrijebiti jednako dobro četinjari i lišćari, od ovih drugih naročito bukva. Sulfitnim postupkom mogu se prerađivati jednako dobro smreka, jela i bukva, dok se sulfatnim postupkom, uz navedene vrste, mogu specijalno prerađivati bor i lišćari heterogenih vrsta. Proizvodni troškovi obih postupaka vjerojatno se mnogo ne razlikuju, kao ni kvalitete celuloze, dobivene jednim ili drugim načinom.

Zanimljivi su podaci proizvodnje celuloze u svijetu u svrhu dobivanja umjetnih vlaknaca (bez SSSR):

Godina	Tone
1930	207.300
1936	600.000
1941	1,281.000
1945	634.000
1950	1,400.000

Sudjelovanje proizvodnje oplemenjene celuloze na svjetskom tržištu iznašalo je u 1939 god. tek oko 6%, a u 1950 god. samo 11% tako, da je porast celuloze ove vrste razmjerno malen.

Za proizvodnju viskoze određene su kvalitativno visoko vrijedne celuloze. Njihova pak proizvodnja stavlja znatne zahtjeve, kako na samu sirovinu, odnosno drvo, tako i na proizvodnu tehniku, odnosno tehnološki proces. Iz tog razloga zahtjeva se ne samo mnogo proizvodnog iskustva, uz temeljitu i opširnu kemijsku kontrolu tehnološkog procesa, nego i naučno-istraživački rad u centralnom laboratoriju proizvodnje.

Iz Fabrike celuloze — Prijedor



## PROIZVODNE MOGUĆNOSTI BARIJEVOG SULFATA

(Barium sulfuricum pro Röntgen)

Vilim Špicer

Rentgenska slika je produkt tamnih, svijetlih i intermedijarnih sjenki koje svoj postanak zahvaljuju nejednakoj apsorpciji kojoj su podvrgnuti zraci prolazeći kroz medije razne gustoće. Već u počecima dijagnostičke rentgenologije tražena su sredstva, koja bi te, ponekada nedovoljne kontraste, pojačala. Rentgenološko ispitivanje želuca i crijeva omogućeno je tek upotrebom tih kontrastnih sredstava. Od tih je sredstava praktički jedini preostao barijev sulfat, koji je iz upotrebe potpuno istisnuo bizmutov karbonat odnosno oksihlorid. Iako je prikazivanje želuca odnosno crijeva bizmutovim kontrastom predstavljalo epohalan napredak u rentgenskoj dijagnostici, to su nedostaci bizmutovih preparata — u prvom redu njihove farmakološke osobine a u znatnoj mjeri i njihova skupoća — doveli do pobjede barijeva sulfata. Koloidalne torijeve soli se istina još i danas primjenjuju pri ispitivanju debelog crijeva, ali je i njihova upotreba ograničena na sasvim specijalne slučajeve, dijelom radi njihove visoke cijene, a dijelom radi komplikovanosti njihove primjene.

Barijev sulfat mora da je potpuno čist i bez primjese otrovnog karbonata. Najbolji su preparati oni koji sa što manje tuđih primjesa ostaju najduže u vodenoj suspenziji. Barijev sulfat se u rentgenološke svrhe upotrebljava bilo kao gotov fabrički produkt, bilo kao čisti barijev sulfat koji se tek neposredno prije upotrebe preparira na razne, manje više komplikovane načine, o čemu postoje mnogobrojni recepti. To prepariranje služi poboljšanju ukusa i stabilizaciji suspenzije.

Kod nas isključivo se upotrebljavaju gotovi preparati, koji su svi inostranog porijekla, pa i oni iz naše domaće farmaceutske industrije, koja taj inostrani barijev sulfat samo prerađuje i to većinom u smislu korekcije ukusa. To se postizava dodatkom kakao-a, saharina, eteričnih ulja i sličnih supstancija.



Rentgenski barij po pravilu ne treba da sadrži nikakve hranjive sastojke. Sredstva kao što su na pr. tragakant, gummi acacia, škrob i slično, pridonose istina znatno stabilnosti suspenzije, što je od prilične važnosti, međutim sva ta sredstva podliježu kvarenju. Takve se barijeve suspenzije ne mogu čuvati od jednog dana na drugi te se, u koliko preostanu iza pregleda, obično bacaju. To pretstavlja u velikim institutima priličan gubitak. Noviji barijevi preparati, koji se odlikuju izvjesnim osobinama, ostaju i bez primjese pomenutih supstancija u suspenziji, a to pretstavlja znatnu prednost pred miješanim preparatima. Većina rentgenoloških instituta daje prednost čistom barijevom sulfatu, jer isti daje najintenzivniji kontrast, što kod preparata sa primjesom organskih supstancija male atomne i specifične težine naravno nije slučaj.

Prema općenito prihvaćenim načelima, dobar preparat barijevog sulfata treba da ispuni izvjesne uslove koji su ovdje nabrojani:

1. **Suspenzija** mora da je dovoljno trajna i, ako je ista pripremljena u odgovarajućoj proporciji, mora da se održi barem jedan sat.

2. **Priprema** suspenzije mora da ide dosta lako i brzo. Neki barijevi preparati uslijed svoje »voluminoznosti« traže veoma male količine vode te su u rastvoru za čudo uvijek tanki. Obrnut je slučaj sa ljepljivim barijevim sulfatom, koji se teško miješa i uporno prijanja uz posude.

3. **Plastičnost.** Suspenzija treba da je jednolično i prisno priljubljena uz sluznicu a da pri tome ne stvara grudve. To je vezano uz svojstvo barijeva sulfata da se miješa sa slojem mucina kojim je prekrivena sluznica.

4. **Neprozračnost (Opacitet).** Rentgenološki barijev sulfat treba da je u tolikoj mjeri neprozračan za rentgenske zrake, da se o mekane dijelove oertava dovoljnim kontrastom. Međutim rasprostrt u tankom sloju po sluznici probavnog trakta, ne smije da zasjenjuje finu reljefnu strukturu i da prikrije pojedinosti unutrašnjeg crteža želuca odnosno crijeva.

5. **Otsustvo hranjivih tvari.** Te tvari usporavaju otvaranje pilorusa a time i punjenje dvanaestopalačnog crijeva te je time otežan pregled tog predjela. Radi toga je poželjno da barijev sulfat nije miješan sa škrobom, čokoladom i sličnim.

6. **Ukus** kaše barijeva sulfata ne smije biti odvratn.

7. **Mnogostruka upotrebljivost.** Barijev preparat treba da je podesan za ispitivanje raznih ostsjeka probavnog trakta.



8. **Toksičnost.** Preparat barija ne smije naravno da bude toksičan niti u ma kakvom pogledu štetan po bolesnika. Praktički to znači da ne smije da sadrži ni traga topljivih barijevih soli, a naročito ne barijev karbonat koji pretstavlja jak nervni otrov.

9. Konačno, što je u našem slučaju od velike važnosti, treba uzeti u obzir troškove proizvodnje rentgenološkog barijevog sulfata.

\*

Mada se barijev sulfat može industrijski proizvoditi u relativno čistom stanju, obzirom na sadržaj stranih sastojaka, za upotrebu kao kontrastno sredstvo u medicini takav barijev sulfat se ne može upotrebiti. Poznato je da su sve barijeve soli, koje su rastvorljive u vodi i u kiselinama, jaki otrovi za ljudski organizam te se zbog toga u svima farmakopejama propisuju stroga ispitivanja na čistoću barijevog sulfata.

Pošto je barijev sulfat skoro apsolutno nerastvorljiv u vodi izgledalo bi da ga je relativno lako dobiti u obliku slobodnom od rastvorljivih jedinjenja, što u praksi nije slučaj. Naime, prilikom taloženja barijevog sulfata iz rastvora drugih barijevih soli (obično iz barijevog hlorida) pomoću natrijeva ili magnezijeva sulfata ili pomoću sumporne kiseline, u talogu uvijek ostaju okludirane izvjesne količine tih rastvorljivih soli, naročito barijevog hlorida, koje se ne mogu ukloniti običnim pranjem. Takav barijev sulfat nije podesan za upotrebu u medicinske svrhe.

Postoje razni postupci za uklanjanje tih rastvorljivih ostataka. Neki od njih izbjegavaju taloženje barijevog sulfata iz rastvora time, što prirodni mineral barit drugim načinom očiste od sastojaka škodljivih za internu upotrebu. Međutim tako očišćeni barijev sulfat teško se može dobiti u dovoljno usitnjenom stanju i onako voluminozan kako se on dobija taloženjem pod određenim uslovima.

Poznat je i postupak za dobijanje barijevog sulfata p. R. taloženjem iz rastvora barijevog hlorida, koji je prethodno bio očišćen od svih drugih jedinjenja primjenom komplikovanih, pa prema tome i skupih tretiranja. Eliminiranje okludiranih soli vrši se po specijalnim postupcima proizvođača medicinskog barijevog sulfata i pretstavlja najvažniju i najosjetljiviju fazu u proizvodnji.

Poznat je takođe i postupak prema kojem se barijev sulfat rastvara u koncentrisanoj sumpornoj kiselinu i odatle taloži razblaženjem. Međutim rastvorljivost barijevog sulfata u koncentrisanoj sumpornoj kiselinu vrlo je mala i ekonomičnost takvog postupka ostaje problematična.

\*



Kao logični zaključak od svega gore izloženog slijedi, da je kod proizvodnje barijevog sulfata pro Röntgen neophodno potrebno doći do barijevog hlorida u potpuno čistom stanju, zatim istog prevesti u barijev sulfat. Konačno ovaj posljednji očistiti od okludiranih primjesa rastvorljivih barijevih soli.

Prema domaćem postupku omogućeno je dobijanje čistog barijevog hlorida, koji je potpuno slobodan od sumpornih jedinjenja, preko barijevog karbonata.

U opreci stih, barijev hlorid proizveden po opšte poznatim postupcima kod kojih se polazi od barijevog sulfida, sadrži uvijek male količine nepoželjnih sumpornih jedinjenja (sulfida, sulfita, tiosulfata barijuma i drugih elemenata). Ova se mogu odstraniti tek uz veoma skupe procedure.

Kod domaćeg postupka je za razliku od uobičajenih postupaka, barijev sulfat taložen sa sumpornom kiselinom a ne natrijevim ili magnezijevim sulfatom. Upotrebom sumporne kiseline regeneriše se solna kiselina koja se u daljem procesu može opet iskoristiti. Stime se znatno smanjuju troškovi proizvodnje. Podešavanjem koncentracije rastvora, temperature i brzine miješanja, omogućeno je da se dobije barijev sulfat u voluminoznoj formi i dovoljnoj finoći. Uklanjanje okludiranih rastvorljivih soli postizava se tako, da se barijev sulfat izvjesno vrijeme tretira koncentrovanom sumpornom kiselinom kod povišene temperature.

Postupak proizvodnje barijevog sulfata p. R., a po domaćem postupku sastoji se u slijedećem:

Mljeveni barit se u mješavini sa kalciniranom sodom, u težinskom omjeru 1:1, rastali kod temperature od oko  $900^{\circ}\text{C}$ . Poslije ispuštanja iz peći ohlađena talina se samelje, zatim se izluži mlakom vodom i filtrira. Barijev karbonat kao netopiv izdvaja se i, u još vlažnom stanju sa dodatkom razblažene solne kiseline, pretvara u barijev hlorid. Filtriranjem rastvoru barijevog hlorida dodaje se uz miješanje ekvivalentna količina razređene sumporne kiseline, pri tom se solna kiselina regenerira, a barijev sulfat se taloži. Vodeći računa o uslovima taloženja dobiva se barijev sulfat potrebne finoće zrna i voluminoznosti. Nakon filtracije, pranja i sušenja samelje se suhi barijev sulfat i tretira izvjesno vrijeme koncentrovanom sumpornom kiselinom kod temperature iznad  $100^{\circ}\text{C}$ , pri tom se okludirani barijev hlorid, a eventualno i druge topljive barijeve soli, potpuno pretvaraju u barijev sulfat, a da se prvobitna finoća zrna barijevog sulfata pri tome ne menja. Tako dobiveni konačni produkt razredi se sa vodom, filtrira, ispira vodom do neutralnosti, suši i konačno melje.



Kod takvog procesa prerade barita u barijev sulfat p. R. upotrebljene su sirovine koje se proizvode u zemlji, a to su kalcinirana soda (Lukavac), solna kiselina (Jajce) i tehnička sumporna kiselina (Šabac). Ta činjenica bez sumnje upliviše na ekonomičnost i jeftinoću proizvodnje.

\*

Izvjerna količina barijevog sulfata, proizvedena laboratorijski u Zavodu za industrijska istraživanja NRBiH po gornjem postupku, predana je Institutu za rentgenologiju Klinične bolnice u Sarajevu, da ga klinički ispituje. Rezultati ispitivanja objavljeni su u »Medicinskom arhivu NRBiH«, 1953, broj 3, pod naslovom »Rentgenološka primjena barijevog sulfata domaće proizvodnje«.

Preparat kod ispitivanja na čistoću po farmakopeji FNRJ iz 1951 g. (PH. Jug. II 158) dala je slijedeće rezultate:

a) Vodena suspenzija: neutralna, ne menja se uz sumporovodik (dokaz o odsustvu olovnog sulfata).

b) Ispitivanja na sadržinu fosfata, sulfita i reduktivnih materija i arsena: negativno.

c) Sulfidi, teški metali, rastvorljive barijeve soli: negativno.

d) Rastvorljivih primjesa: 1,5 mg na 2 gr preparata.

e) Ispitivanje vrijednosti: 2 gr preparata na 20 ccm vode poslije mućkanja kroz 1 minut, nakon četvrt sata stajanja ostavlja stub barijevog sulfata visok 10 cm (u menzuri).

#### Tok sedimentacije upoređen sa inostranim proizvodom:

U suspenziji: 1 Ba-sulfat u 10 vode (po težini)			1 Ba-sulfat u 3 vode (po težini)		
Minuta	Visina stuba BaSO <sub>4</sub> u suspenziji		Sati	Visina stuba BaSO <sub>4</sub> u suspenziji	
	naš proizvod	strani		naš proizvod	strani
0	20,0	20,0	0	25,0	25,0
2	18,6	14,0	2	24,0	20,5
5	13,0	8,2	4	23,2	17,6
10	10,8	7,0	6	22,5	16,7
15	10,0	6,5	8	22,0	16,0
			24	21,0	14,8

Rezultati kliničnog ispitivanja objavljeni su u vidu ovdje citiranog zaključka:

»Ispitivanje barija domaće proizvodnje, koji je zasada izrađen po naročitom postupku samo u laboratoriji, pokazalo je da isti odgovara u prvom redu zahtjevima jugoslovenske farmakopeje a njegova klinična



primjena dala je rezultate, koji se mogu mjeriti sa kvalitetnim proizvodima inostranstva. Pored toga je ukazano na to da su kod dobrih preparata barija izlišne sve primjese koje služe stabilizaciji suspenzije. Eventualnom popravljaju ukusa sa malim primjesama korigencija, koje ne smiju imati hranljive vrijednosti, ne stoji ništa na putu.«

\*

Svi rentgenološki instituti u zemlji služe se barijevim preparatima inostranog porijekla, dijelom koji je direktno uvezen a dijelom sa preparatima koji su prerađeni u našoj farmaceutskoj industriji.

I ako naša država, a naročito Republika Bosna i Hercegovina obiluje baritovom rudačom, kod nas rentgenski barijev sulfat još nije u industrijskim razmjerama izrađivan. Vjerovatni razlog tome leži u činjenici da je proizvodnja barijevog sulfata p. R. u industrijskim razmjerama, a naročito postupak njegovog pročišćavanja po poznatim postupcima i suviše nerentabilan.

Domaći postupak koji je opisan u ovom članku izgleda nije opterećen tim nedostatkom, jer je prema proračunu rentabiliteta proizvodnje znatno jeftiniji nego inostrani postupak. Prema tome proračunu ukupni troškovi materijala izrađenog barijevog sulfata p. R. iznašaju tek jednu četvrtinu današnje prodajne cijene uveženog barijevog sulfata p. R.

Radi toga ne postoji razlog zašto naša domaća hemijska farmaceutska industrija, koja svakim danom donosi na tržište nove i vrijedne proizvode — ne bi proizvodila i jedan produkt koji se zasada uvozi u znatnoj količini i čija potrošnja sve više raste.

Stime se ne bi samo uštedila dragocjena devizna sredstva, nego bi šta više postojala mogućnost izvoza i ostvarenja znatnog deviznog prihoda.

Iz Zavoda za industriska istraživanja — Sarajevo



## PERSPEKTIVNI RAZVOJ KOKSARE »BORIS KIDRIČ« U LUKAVCU

Ernest Tramer

Koksara »Boris Kidrič« u Lukavcu, koja je dovršena i puštena u pogon krajem 1952 godine, predstavlja jedan od najkrupnijih objekata naše privrede, i to ne samo obzirom na teritoriju NR Bosne i Hercegovine, nego također za cijelu Jugoslaviju. Izgradnjom koksare u Lukavcu osvojila je naša industrija čitav niz novih i veoma važnih produkata, te se je time osposobila za daljnji, još uspješniji razvoj.

Koksara u Lukavcu kao svaka druga koksara predstavlja zapravo pogon hemijske industrije, jer osnovni tehnološki proces, tj. proces koksovanja, spada u procese hemijske tehnologije, a također što znatan dio proizvoda svake koksare ima karakter hemijskih međufaznih ili finalnih proizvoda.

Iz analize strukture vrijednosti prosječnih doprinosa koksara iz USA i zemalja zapadne Evrope (prema tabeli 1) proizlazi, da vrijednost hemijskih proizvoda iznosi oko 28—29% od ukupne vrijednosti proizvoda. Iz daljnjih podataka stručne literature može se razabrati, da je taj odnos u stalnom porastu, što svjedoči o činjenici, da koksare u sve jačoj mjeri poprimaju karakter izrazitih hemijskih pogona.

Tabela 1

Iz 1 (jedne) tone kamenog uglja u vrijednosti od \$ 13 dobije se:

Naziv proizvoda	količina u tonama	vrijednost po toni u \$	ukupna vrijednost u USA \$
Koksa ukupno	0,760	21	15,96
Katrana	0,030	20	0,60
Benzol sirovi	0,008	125	1,00
Azota vezanog	0,0045	80	0,34
Koksnog plina Nm <sup>3</sup>	300	0,015	4,50
		u k u p n o	22,40 \$



U gornjem iznosu ukupne vrijednosti sudjeluju hemijski proizvodi sa 28,65%, dok sam koksni plin predstavlja vrijednost od oko 20%.

Pošto cijena koksa, koji predstavlja važnu sirovinu za proizvodnju sirovog željeza, veoma osjetno utiče na cijenu željeza, to je topioničarska industrija nastojala da cijenu koksa svede na minimum i da racionalnim korišćenjem svih hemijskih produkata od koksovanja postigne potreban rentabilitet onog dijela kapitala, koji je investiran u koksare.

Analizirajući vrijednosti iz tabele 1 vidimo, da vrijednost hemijskih proizvoda iznosi 6,44 \$, ali da u tom iznosu koksni plin učestvuje sa 4,50 \$ ili sa 70%. Iz ovog odnosa vrijednosti jasno proizlazi, da se problemu racionalnog korišćenja koksnog plina mora posvetiti najveća pažnja, jer povoljno rješenje tog problema predstavlja istovremeno i rješenje rentabiliteta koksare uopšte. Ostali hemijski proizvodi i pored najracionalnijeg korišćenja ne mogu znatno uticati na konačni rezultat.

Kao racionalan način korišćenja koksnog plina smatra se onaj način, koji dozvoljava realizaciju u visini od USA \$ 0,015 —0,020 po Nm<sup>3</sup>. Takva realizacija omogućena je u glavnome na tri načina:

a) ako se koksara nalazi u sastavu neke željezare, te se plin upotrebljava kao visoko-vrijedno gorivo u metalurškom procesu;

b) ako se koksara nalazi u neposrednoj blizini rudnika kamenog uglja i koksni plin daje u dalekovod za široku potrošnju;

c) ako se koksara nalazi u sastavu hemijskih fabrika, što omogućava daljnju hemijsku preradu plina.

Pošto su naše koksare uslijed visokih podvoznih troškova za ugali još opterećene dodatnim troškovima, to se problem najracionalnijeg korišćenja hemijskih proizvoda postavlja u još oštrijem obliku, nego što je to slučaj kod drugih, svjetskih koksara, jer se samo na taj način mogu kompenzirati dodatni troškovi podvoza i proizvodnje.

Primjenjujući ove zaključke na naše prilike, i to konkretno na koksare u Zenici i u Lukavcu, proizlazi da je lokacija koksare u Zenici povoljna, jer dozvoljava racionalnu upotrebu koksnog plina u metalurškom procesu, ali da je koksara u Lukavcu u nepovoljnom položaju, jer ne postoji nijedan od navedenih načina za racionalno korišćenje tako važnog produkta, kao što je koksni plin.

Iz napred navedenog jasno proizlazi da se mora radi postizavanja maksimalnog rentabiliteta koksara u Lukavcu bezuvjetno pronaći mogućnost pravilne upotrebe svih hemijskih proizvoda, a u prvom redu koksnog plina. Prerada drugih hemijskih produkata, kao što su katran, naftalin, sirovi benzol, amonijak i eventualno sumpor rješen je kroz osnovnu kapitalnu izgradnju, jer postoji već čitav niz specijalnih uređaja za izdvajanje i daljnju hemijsku preradu tih proizvoda. U



nekim se slučajevima koksara zadovoljava sa preradom do prvog međufaznog stepena, ali time naša privreda nije pretrpila nikakvu štetu, jer se preradu do finalnih proizvoda obavlja u drugim preduzećima.

Pošto koksni plin sadrži oko 55% vodonika i 25% metana to principijelno postoje dvije mogućnosti hemijske prerade i to:

- a) sinteza tečnih goriva po postupku Fišer—Tropš i
- b) sinteza amonijaka odnosno azotnih gnojiva.

a) Sinteza tečnih goriva po Fišer—Tropš-u:

Dnevna proizvodnja koksnog plina iznosi prosječno 400—420.000 Nm<sup>3</sup> ili godišnje oko  $150 \times 10^6$  Nm<sup>3</sup>. Ovaj plin ima prosječno sljedeći sastav:

Tabela 2

Sastojak	formula	% volum.	dnevna količina
ugljeni dioksid i sumporovodik	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	3,0	12.000 Nm <sup>3</sup>
ugljeno-vodonici	C H	2,5	10.000 „
ugljeni monooksid	CO	5,0	20.000 „
vodonik	H <sub>2</sub>	55,0	220.000 „
metan	CH <sub>4</sub>	25,0	100.000 „
azot	N <sub>2</sub>	9,5	38.000 „
u k u p n o		100,0	400.000 Nm <sup>3</sup>

Iz koksnog plina gore navedenog sastava može termičkim cijepanjem metana nastati plin, koji poslije odstranjivanja H<sub>2</sub>S i primarnog CO<sub>2</sub> ima sljedeći sastav:

Tabela 3

CO <sub>2</sub> (nastalo kod cijepanja) . . . . .	2,3% vol.
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> (u glavnome etilen) . . . . .	1,8% vol.
CO . . . . .	19,8% vol.
H <sub>2</sub> . . . . .	68,2% vol.
CH <sub>4</sub> . . . . .	0,3% vol.
N <sub>2</sub> . . . . .	7,6% vol.

Godišnja količina tako termički pripremljenog plina iznosi oko  $200 \times 10^6$  Nm<sup>3</sup>.

Uzimajući u obzir, da za sintezu tečnih goriva dolazi u obzir samo sadržaj ugljenog monooksida i pripadni dio vodonika u omjeru 1:2, i računajući sa doprinosom od 140 grama tečnih produkata po Nm<sup>3</sup> mješavine za sintezu, proizlazi, da godišnji doprinos sirovih tečnih



goriva iznosi oko 24.000 tona. Kod prosječne prodajne cijene od 30.000 dinara po toni iznaša ukupna vrijednost proizvoda  $24.000 \times 30.000 = 720.000.000$  dinara.

#### b) Sinteza amonijaka i azotnih gnojiva

Za sintezu amonijaka iz koksnog plina postoje dvije mogućnosti i to:

1) korišćenje samo onih 55% vodonika, koji se nalaze u preformiranome obliku i vraćanje plinskog ostatka kao goriva u tehnološki proces;

2) korišćenje preformiranog vodonika i vodonika koji nastaje termičnim cijepanjem i naknadnom konverzijom metana. U tom slučaju nema znatnih količina plinskog ostatka.

U perspektivnom planu izgradnje hemijske prerade plina uzeta je u obzir i prva i druga mogućnost, ali ćemo se kod ovog upoređenja ograničiti samo na prvu alternativu.

Od dnevne proizvodnje od 220.000 Nm<sup>3</sup> vodonika mogu se koristiti oko 210.000 Nm<sup>3</sup>. Za proizvodnju od 1 (jednog) kg amonijaka NH<sub>3</sub> potrebno je 2,05 Nm<sup>3</sup> vodonika. Računajući sa doprinosom kod sinteze amonijaka od 97%, to dnevna proizvodnja iznosi:  $(210.000 \times 0,97) : 2,05 = 100$  tona amonijaka (NH<sub>3</sub>), ili kod 330 radnih dana u godini:  $330 \times 100 = \underline{\underline{33.000 \text{ tona amonijaka godišnje.}}}$

Ova proizvodnja amonijaka odgovara **krečnom amon-nitratu** sa 20% azota, i to:

dnevno 370 tona, godišnje 122.000 tona krečnog amon-nitrata sa 20% N<sub>2</sub>.

Kod prodajne cijene od 15.000 dinara po toni krečnog amon-nitrata ukupna vrijednost proizvodnje iznosi:

$$122.000 \times 15.000 = \underline{\underline{1.830.000.000 \text{ dinara godišnje.}}}$$

Ovaj iznos je za 1,110.000.000 dinara ili za 154% veći nego doprinos kod proizvodnje tečnih goriva po Fišer—Tropš-u.

Iz ovog kratkog upoređenja jasno proizlazi, da je proizvodnja sintetičnog amonijaka i azotnih gnojiva najrentabilniji način hemijske prerade koksnog plina i da ujedno predstavlja jedini put za postizavanje maksimalnog rentabiliteta cjelokupnog pogona.

Investicije za predloženu hemijsku preradu mogle bi se izvesti u dvije etape ili faze, od kojih prva faza predviđa samo korišćenje već preformiranog vodonika u koksnom plinu, dok druga faza predviđa dopunsko termično cijepanje i konverziju metana iz originalnog plina. Druga faza izgradnje dozvoljava znatno povišenje proizvodnje azotnih gnojiva i obradiće se u posebnom odlomku ovog izvještaja.



## Prva faza izgradnje

Kratak opis postupka — Koksni plin iz gazometra sadrži još manje količine  $H_2S$  i  $CO_2$ , koje nepovoljno utiču na katalizator za sintezu amonijaka.  $H_2S$  se odstranjuje pomoću suhe mase za otsumporavanje, dok se  $CO_2$  odstranjuje pranjem pod pritiskom i sa rastvorom kaustične sode. U tu svrhu plin se poslije otsumporavanja komprimira na 13—14 atmosfera i pod pritiskom pere najprije sa čistom vodom, a poslije sa blagim rastvorom kaustične sode. Ovim postupkom odstranjuje se ne samo sav  $CO_2$ , nego također i ostaci  $H_2S$ , koji su preostali u plinu poslije suhog otsumporavanja. Tako pripremljen plin podvrgava se frakcionaciji po Linde-u kod niskih temperatura, radi odvajanja svih sastojaka osim vodonika i azota. U izdvojenoj mješavini vodonika preostaje manja količina ugljenog monooksida, koja se odstranjuje pranjem sa tekućim i duboko hlađenim azotom. Taj se azot proizvodi u posebnom uređaju za likvefakciju i frakcioniranje zraka. Za vrijeme pranja vodonika tekućim azotom povisuje se udio azota do 25 vol. % tako, da konačna mješavina odgovara sastavu, koji je potreban za sintezu amonijaka.

Tako pripremljena plinska mješavina, koja sadrži oko 75% vodonika i 25% azota i koja je podesna za sintezu, kompromira se do 300—350 atm. i vodi u peć za sintezu. Nakon sinteze odvoji se amonijak putem hlađenja, dok se ostatak plinske mješavine vrati ponovno u sintezu. Polovina proizvedenog amonijaka pretvori se po postupku Frank—Caro u azotnu kiselinu, koja se naknadno neutralizira za preostalom polovinom amonijaka i na taj način pretvori u nitrat amonijaka, koji se nalazi u vodenom rastvoru. Rastvor amon-nitrata ukuhavanjem dovede se do kristalizacije. Potrebna toplinska energija za koncentriranje rastvora amon-nitrata dobije se iz reakcione toplote sinteze amonijaka, i nije potreban nikakav drugi izvor toplote.

Pri kraju kristalizacije amon-nitrata dodaje se potrebna količina sitnog samljevenog krečnjaka radi stabilizacije gotovog produkta. Dodavanje samljevenog kamenog krečnjaka reguliše se tako, da konačni produkt sadrži 20—21% aktivnog vezanog dušika (azota). Tako pripremljeni amon-nitrat, koji ima krupno-zrnasti oblik, predstavlja odlično azotno gnojivo naročito za naša kisela zemljišta, i njegovo rukovanje kao i uskladištenje potpuno je bezopasno, za razliku od kristaliničnog amon-nitrata, koji naginje na zraku na raspadanje i često i na eksplozije.

Krečni amon-nitrat u zrnastom obliku može se uskladištiti u nepakovanom obliku, jer ostane u zrnastom rastresitom stanju i pri uskladištenju u debelom sloju, i može se pakovati u papirne vreće tek



prije otpreme. Ova činjenica od velike je važnosti za manipulaciju ovim proizvodom i pruža mogućnost znatnih ušteda u pogledu materijala i troškova za pakovanje.

Prema ovom kratkom opisu tehnološkog postupka cjelokupni uređaj sastoji se od sljedećih djelova:

- 1) stanica za prijem koksnog plina;
- 2) suho otsumporavanje;
- 3) prethodno komprimiranje;
- 4) otstranjivanje benzola (po potrebi);
- 5) pranje plina pod pritiskom;
- 6) regeneracija utrošenog NaOH;
- 7) frakcioniranje pročišćenog plina;
- 8) pripremanje mješavine za sintezu;
- 9) uređaj za cijepanje zraka;
- 10) sinteza amonijaka;
- 11) sinteza azotne kiseline;
- 12) proizvodnja amon-nitrata.

Iz dnevne količine koksnog plina od 400.00 Nm<sup>3</sup> sa sastavom tab. 2 otstranjuje se pranjem oko 12.000 Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S, te oko 10.000 Nm<sup>3</sup> vodonika tako, da preostaje 378.000 Nm<sup>3</sup> prečišćenog plina sljedećeg sastava:

Tabela 4

CO . . . . .	2,57 vol.‰ . . . . .	10.000 Nm <sup>3</sup>
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . .	5,13 vol.‰ . . . . .	20.000 Nm <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> . . . . .	57,00 vol.‰ . . . . .	210.000 Nm <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub> . . . . .	25,70 vol.‰ . . . . .	100.000 Nm <sup>3</sup>
N <sub>2</sub> . . . . .	9,60 vol.‰ . . . . .	38.000 Nm <sup>3</sup>
u k u p n o . . . . .	100,00 vol.‰ . . . . .	378.000 Nm <sup>3</sup>

Iz ove količine prečišćenog plina dobije se frakcioniranjem i pranjem sa tekućim i duboko hlađenim azotom konačna mješavina za sintezu i to:

Tabela 5

H <sub>2</sub> . . . . .	75 vol.‰ . . . . .	203.000 Nm <sup>3</sup>
N <sub>2</sub> . . . . .	25 vol.‰ . . . . .	72.000 Nm <sup>3</sup>
u k u p n o . . . . .	100 vol.‰ . . . . .	275.000 Nm <sup>3</sup>



Prilikom frakcioniranja gore navedenih 378.000 Nm<sup>3</sup> prečišćenog koksno g plina preostaje još oko 195.000 Nm<sup>3</sup> plinskog ostatka sa sljedećim sastavom:

Tabela 6

C <sub>n</sub> F <sub>m</sub> . . . . .	5,10 vol.‰ . . . . .	10.000 Nm <sup>3</sup>
CO . . . . .	10,20 vol.‰ . . . . .	20.000 Nm <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> . . . . .	3,70 vol.‰ . . . . .	7.000 Nm <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub> . . . . .	51,20 vol.‰ . . . . .	100.000 Nm <sup>3</sup>
N <sub>2</sub> . . . . .	29,80 vol.‰ . . . . .	58.000 Nm <sup>3</sup>
u k u p n o . . . . .	100,00 vol.‰ . . . . .	195.000 Nm <sup>3</sup>

Ovaj plinski ostatak ima kaloričnu vrijednost po Nm<sup>3</sup> od 6.075 Kcal, te prema tome ukupan kaloričan sadržaj dnevne proizvodnje iznosi: 195.000 × 6.075 = 1184,6 × 10<sup>6</sup> Kcal ili 65‰ kaloričnog sadržaja prvobitnog koksno g plina. Ovaj ostatak dovoljan je za podmirenje svih termičnih potreba pogona koksovanja.

Za izgradnju postrojenja za proizvodnju od 122.000 tona krečnog amon-nitrata godišnje prema opisanom postupku prve faze potrebna su sljedeća novčana sredstva:

Naziv	USA \$	Dinara
Oprema iz uvoza	7,952.150	
Oprema domaća		400,000.000
Montaža sa inostranom radnom snagom	598.570	
Montaža sa domaćom radnom snagom		457,900.000
Građevinski objekti kapitalne izgradnje		800,000.000
Građevinski objekti društvenog standarta		120,000.000
U k u p n o	8,550.720	1.777,900.000

Preračunato po zvaničnom tečaju za 1 USA \$ = 300 dinara, ukupna investiciona izgradnja pretstavlja vrijednost od **4.343,116.000 dinara.**

Među građevinskim objektima kapitalne izgradnje ima ukupno 9.915 m<sup>2</sup> izgrađenog prostora prosječne visine od 16 metara i ugrađenih 5.510 m<sup>3</sup> i 11.600 m<sup>3</sup> armiranog betona.

Vrijednost godišnjeg amortizacionog fonda iznosi 191,156.000 din.  
 Vrijednost godišnjeg investicionog održavanja iznosi . 118,694.000 din.  
 Ukupno amortizacioni otpis + održavanje . . . . 309,850.000 din.

Ukupan broj radnika zaposlenih u proizvodnim pogonima i na režijskim radovima iznosi svega 120, tome se ima dodati još 15 službe-



nika inženjersko-tehničke odnosno administrativne struke tako, da ukupan broj iznosi 135.

Platni fond radnika i službenika iznosi . . .	Dinara 37,070.000
odgovarajući dio socijalnog osiguranja . . .	Dinara 16,690.000
u k u p n o . . .	Dinara 53,760.000

### Struktura troškova proizvodnje

Glavne stavke troškova materijala jesu:

pripadni dio koksnog plina	340,000.000 din. ili 36,5% troškova mater.
industrijska i napojna voda	115,418.000 din. ili 12,3% troškova mater.
električna energija . . . . .	315,810.000 din. ili 33,8% troškova mater.
ostale pomoćne sirovine i materijal upravno-prodajne i pogonske režije . . . . .	163,284.000 din. ili 17,4% troškova mater.

Proizvodnja od godišnje 122.000 tona krečnog amon-nitrata sa 20% azota iziskuje sljedeće troškove:

Naziv	Količina godišnje	Pojedinačna cijena u din.	Ukupno u 1000 din.
pripadni dio koksnog plina	72,560.000 Nm <sup>3</sup>	4,70	340.000
tehnička i napojna voda	20,000.000 m <sup>3</sup>	5,78	115.418
električna energija	78,952.500 kWh	4 —	315.810
pomoćne sirovine	—	—	80.784
materijal upravno-prodajne i pogonske režije	—	—	82.500
ukupni troškovi materijala			934.512
Troškovi radničko-službeničke zarade i ostali troškovi			
amortizacioni otpis	191.156		53.760
invest. održavanje	118.694		
kamate osnov. sredst.	251.271		
kamate obrt. sredst.	40.000		601.121
ukupno			1,589.393

Prema tome 1 (jedna) tona krečnog amon-nitrata košta

$$1.589,393.000 : 122.000 = 13.030 \text{ dinara}$$

U gornjim troškovima učestvuje materijal sa 58,8, radna snaga sa 3,4 a ostali troškovi sa 37,8%.



Prodajna cijena po toni predviđena je sa 15.000 dinara tako, da ukupna prodajna vrijednost od 122.000 tona iznosi 1.830.000.000 dinara, što odgovara dodatnoj dobiti od oko 240.000.000 dinara godišnje.

Projadna cijena od 15.000 dinara po toni posvema je realna i opravdana jer se cijene za krečni amon-nitrat na svjetskom tržištu kreću po toni od 13.900 do 16.500 dinara (računato po zvaničnom tečaju dinara). Navedenom kalkulacijom dokazano je, da se putem hemijske prerade koksnog plina može postići znatan rentabilitet i da je predloženi postupak dovoljno jeftin, da bi sa gotovim proizvodima mogli konkurisati na svjetskom tržištu.

Kako je već napred naglašeno postoji daljnja mogućnost povećanja proizvodnje, i to na bazi termičkog cijepanja i konverzije metana.

### Druga faza izgradnje

Karakteristika druge faze izgradnje sastoji se u daljnjoj mobilizaciji vodonika, koji se u koksnom plinu nalazi u vezanom obliku kao  $\text{CH}_4$  t. j. u obliku metana. Termičkim cijepanjem, ili bolje rečeno parcijalnim izgaranjem metana, dobije se slobodan vodonik pored ekvivalentne količine CO (ugljenmonoksid). Konverzijom tog ugljenog monooksida stvaraju se nove količine vodonika tako da ukupna količina vodonika iznosi tri puta od količine metana. Ovaj faktor je u praktičnom radu nešto niži i iznosi oko 2,5.

Opis tehnološkog postupka u II fazi.

Metanska frakcija koksnog plina, koja je izdvojena prilikom frakcionisanja prečišćenog koksnog plina, i to u količinama od  $100.000 \text{ Nm}^3$ , podvrgava se termičnom cijepanju po sistemu »Montekatini« bez upotrebe katalizatora i vodene pare. Poslije cijepanja dobiva se  $265.000 \text{ Nm}^3$  plina sljedećeg sastava:

Tabela 7

$\text{CO}_2$	. . . . .	4,8 vol.‰	. . . . .	12.700 $\text{Nm}^3$
CO	. . . . .	33,0 vol.‰	. . . . .	87.300 $\text{Nm}^3$
$\text{H}_2$	. . . . .	60,3 vol.‰	. . . . .	160.000 $\text{Nm}^3$
$\text{CH}_4$	. . . . .	0,6 vol.‰	. . . . .	1.600 $\text{Nm}^3$
$\text{N}_2$	. . . . .	1,3 vol.‰	. . . . .	3.400 $\text{Nm}^3$
u k u p n o	. . . . .	100,0 vol.‰	. . . . .	265.000 $\text{Nm}^3$

Za termičko cijepanje metana predložen je postupak »Montekatini« bez katalizatora i bez vodene pare. Iako taj postupak daje manji doprinos vodonika, mnogo je jeftiniji i sigurniji u pogonu. Drugi postupak, koji je uveden u industriji, upotrebljava metalni nikel kao katalizator



i radi u prisutnosti vodene pare tako, da je doprinos vodonika oko 30% veći, ali je taj doprinos samo prividan, jer je reakcija cijepanja metana u prisutnosti vodene pare endotermična i postignuti višak vodonika odgovara utrošenoj toplinskoj energiji za izvođenje te reakcije. Stvarno se za cijepanje metana u prisutnosti vodene pare utroše znatne količine nekog ogrjevnog plina, dok cijepanje bez vodene pare odvija se bez utroška goriva, čak rezultira osjetan višak toplinske energije koja služi za tehnološki postupak.

Poslije termičkog cijepanja plin prelazi izravno u aparaturu za konverziju, gdje se pod djelovanjem podesnog katalizatora i u prisutnosti vodene pare ugljeni monoksid pretvara u ugljenodioksid oslobađajući istovremeno nove količine vodonika. Tek poslije konverzije podvrgava se plinska mješavina postupku čišćenja od CO<sub>2</sub>, i to kao u prvoj fazi pomoću pranja pod pritiskom i sa rastvorom kaustične sode. Nakon odstranjenja CO<sub>2</sub> preostaje plin sljedećeg sastava:

Tabela 8

CO . . . . .	3,95 vol.0%	. . . . .	10.200 Nm <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> . . . . .	94,05 vol.0%	. . . . .	243.300 Nm <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub> . . . . .	0,60 vol.0%	. . . . .	1.600 Nm <sup>3</sup>
N <sub>2</sub> . . . . .	1,40 vol.0%	. . . . .	3.400 Nm <sup>3</sup>
<hr/>			
u k u p n o . . . . .	100,00 vol.0%	. . . . .	258.500 Nm <sup>3</sup>

Ovu količinu od dnevno 258.500 Nm<sup>3</sup> prerađuje se putem frakcioniranja i pranja sa tekućim azotom (dobiven od posebnog Linde-uređaja) u mješavinu za sintezu, te se dobiju 318.000 Nm<sup>3</sup> sljedećeg sastava:

Tabela 9

H <sub>2</sub> . . . . .	oko 75 vol.0%	. . . . .	234.800 Nm <sup>3</sup>
N <sub>2</sub> . . . . .	oko 25 vol.0%	. . . . .	83.200 Nm <sup>3</sup>
<hr/>			
u k u p n o . . . . .	100 vol.0%	. . . . .	318.000 Nm <sup>3</sup>

Prema sadržaju vodonika u ovoj mješavini i na osnovu ranije navedenih normativa proizlazi, da produkcija amonijaka u drugoj fazi iznosi

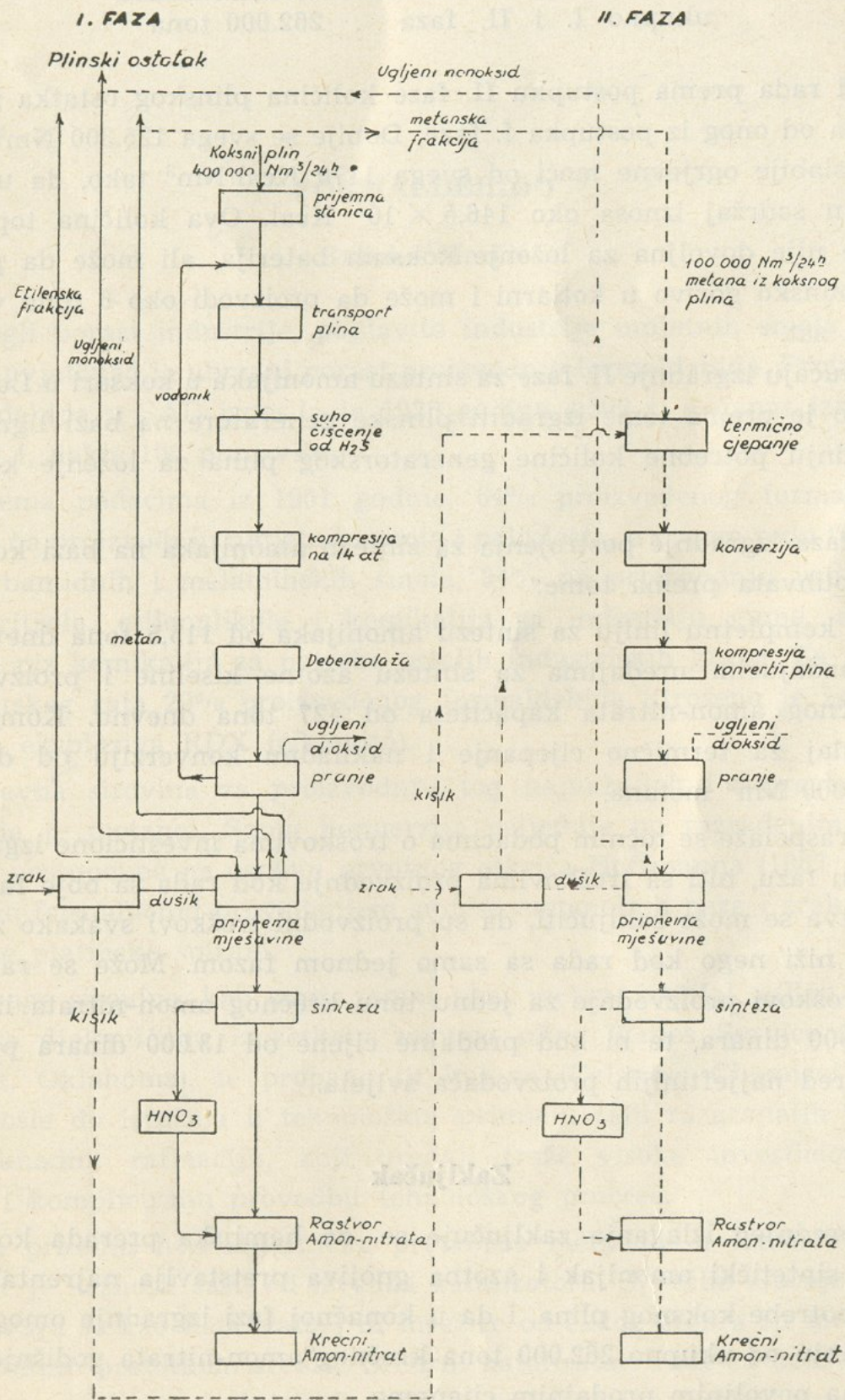
$$(243.300 \times 0,97) : 2,05 = 115,5 \text{ tona amonijaka dnevno}$$

što odgovara dnevnoj produkciji od 427 tona krečnog amon-nitrata za 24 h. Kod 330 radnih dana u godini iznosi produkcija 38.100 tona amonijaka ili

$$140.000 \text{ tona krečnog amon-nitrata}$$



# PROIZVODNJA SINTETIČNOG AMONIJAKA IZ KOKSNOG PLINA U KOKSARI „BORIS KIDRIČ“ U LUKAVCU.





Ukupna moguća produkcija krečnog amon-nitrata godišnje iznosi

u I. fazi . . . . .	122.000 tona
u II. fazi . . . . .	140.000 tona
<hr/>	
ukupno I. i II. faza .	262.000 tona

Kod rada prema postupku II. faze količina plinskog ostatka znatno je manja od onog iz postupka I. faze. Dobije se svega  $125.300 \text{ Nm}^3$  plina znatno slabije ogrjevne moći od svega  $1170 \text{ Kcal/Nm}^3$  tako, da ukupan kaloričan sadržaj iznosi oko  $146,5 \times 10^6 \text{ Kcal}$ . Ova količina toplinske energije nije dovoljna za loženje koksnih baterija, ali može da posluži kao dopunsko gorivo u kotlarni i može da proizvodi oko 6 tona vodene pare na sat.

U slučaju izgradnje II. faze za sintezu amonijaka u koksari u Lukavcu potrebno je prema tome izgraditi plinske generatore na bazi lignita za proizvodnju potrebne količine generatorskog plina za loženje koksnih komora.

II. faza izgradnje postrojenja za sintezu amonijaka na bazi koksnog plina obuhvata prema tome:

kompletnu liniju za sintezu amonijaka od 115,5 tona dnevno sa pripadajućim uređajima za sintezu azotne kiseline i proizvodnju krečnog amon-nitrata kapaciteta od 427 tona dnevno. Kompletan uređaj za termično cijepanje i naknadnu konverziju od dnevno  $100.000 \text{ Nm}^3$  metana.

Ne raspolaže se točnim podacima o troškovima investicione izgradnje za drugu fazu, niti sa troškovima proizvodnje kod rada sa obje faze, ali iz iskustva se može zaključiti, da su proizvodni troškovi svakako za oko 8—10% niži nego kod rada sa samo jednom fazom. Može se računati da će troškovi proizvodnje za jednu tonu krečnog amon-nitrata iznositi oko 11.900 dinara, te bi kod prodajne cijene od 13.000 dinara po toni došli u red najjeftinijih proizvođača svijeta.

### Zaključak

Iz prednjeg izlaganja zaključuje se, da hemijska prerada koksnog plina u sintetički amonijak i azotna gnojiva pretstavlja najrentabilniji način upotrebe koksnog plina, i da u konačnoj fazi izgradnje omogućuje proizvodnju od ukupno 262.000 tona krečnog amon-nitrata godišnje, i to po veoma povoljnim prodajnim cijenama.

Hemijska prerada drugih nuzprodukata, kao što su katranska ulja, naftalin itd. drugorazrednog je značaja i može se vršiti u drugim pogonima hemijske industrije.



## FORMALDEHID\*)

Branko Marčić

Nagli porast industrije, poglavito industrije umjetnih smola i poliplasta, uvjetovao je ubrzani porast proizvodnje formaldehida. Proizvodnja formaldehida u SAD iznosila je 1920 godine 4.500 t, a danas iznosi cca 470.000 t, dakle 100 puta više.

Prema podacima iz 1951 godine, 64% proizvedenog formaldehida otpada na proizvodnju umjetnih smola i poliplasta, u prvom redu fenolnih, pa karbamidnih i melaminskih smola, 34% na proizvodnju urotropina, pentaeritrola, etilenglikola i kemikalija za industriju gume, a svega 2% na niz kemikalija za potrebe ostalih industriskih grana. Za vrijeme II svjetskog rata 20% proizvedenog formaldehida utrošeno je za proizvodnju eksploziva RDX (ciklonita).

Glavna sirovina za proizvodnju tog najvažnijeg i najreaktivnijeg aldehida je metanol. Sama konverzija usljeđuje po razrađenim tehnološkim postupcima na osnovu prvotnog otkrića Hoffmanna (1867 g.), koji je dobio formaldehid provođanjem smjese metanolnih para i zraka preko užarene platinske spirale.

Druge sirovine, kao napr. zemni plin, metan, metilal, etilen, vodeni plin, sa djelomičnim izuzetkom zemnog plina (Cities Service Oil Co., Fallant, Oklahoma), te propana ili butana (Celanese Chemical Corp.), nisu došle do izražaja u tehnološkoj primjeni radi razgranatih uređaja za naknadnu rafinaciju, koji uređaji traže visoke investicione troškove i kompliciranu provedbu tehnološkog procesa.

Za pravilni hod katalitičke pretvorbe metanola u formaldehid od najveće je važnosti sastav i izvedba katalizatora. U većini slučajeva upotrebljavaju se kao katalizatori ili mrežice od čistog srebra ili mrežice sa varijabilnim postotkom srebra. Srebrni katalizatori rade sa dobrom konverzijom, ali imaju nedostatak što se uslijed visoke temperature u sre-

---

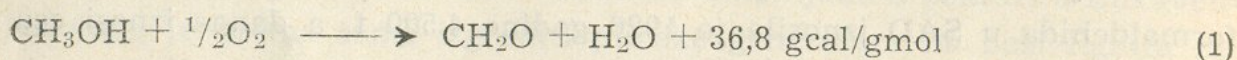
\*) Izvadak iz referata održanog 16 oktobra 1952 g. na Sastanku kemičara FNRRJ u Zagrebu.



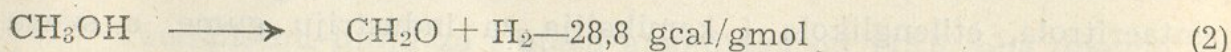
dišnoj zoni kontakta (550—600° C) srazmjerno lako oksidiraju, i ubrzano truju. Radi toga se sve više u zadnje vrijeme zamjenjuju specijalno aktiviranim molibdenskim oksidima, koji su mnogo otporniji na kontaktne otrove, rade kod znatno niže reakcione temperature (350—400° C) sa 90% konverzijom.

Formaldehid dolazi u trgovinu u obliku otopina različitih jakosti. Otopine »starog« tipa, mahom 40 vol.%, sadržavale su do 20% metanola, koji je inhibitor jake polimerizacije formaldehida. Ovaj postotak, u svakom slučaju previsok, smatrao se normalnim za pravilno odvijanje katalitičke reakcije, koja se sprovodila tako, da je u izlaznim plinovima bilo 30—36% formaldehida, 20—24% vode i 45—55% metanola — dakle praktički polovična konverzija.

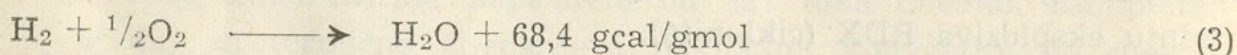
Shodno tome samu tvorbu formaldehida tretiralo se kao egzotermnu oksidaciju prema jednadžbi:



Međutim, stalnim istraživanjem zakonitosti katalitičke pretvorbe metanola u formaldehid, došlo se do zaključka, da tvorba formaldehida nije egzotermna oksidacija, već endotermna dehidrogenizacija:



koja uslijed oksidacije oslobođenog vodika u vodu



djeluje kao ekzotermna reakcija (1).

Stalnom kontrolom smjese para metanola i zraka (Thomas 30—41 vol.% metanola), konstantnim podržavanjem optimalne temperature kontakta, dotjerivanjem tehničke izvedbe konvertera i ostalih djelova aparature, konverzija metanola u formaldehid tako je poboljšana, da izlazni plinovi sa kontakta sadrže do 55% formaldehida, do 35% vode i najviše 15% metanola — tj. blisko idealnoj konverziji (63% formaldehida i 37% vode).

S druge pak strane riješen je i problem sprječavanja polimerizacije formaldehidnih otopina na taj način, da se otopine formaldehida propuste kroz iono-izmjenjivače i time ukloni mravlja kiselina, octena kiselina i druga polarna onečišćenja, koja nastaju kao sekundarni proizvodi katalitičke pretvorbe, a za koja je utvrđeno, da katalitički pospješuju polimerizaciju formaldehidnih otopina.

Danas velika poduzeća kao Hayden Chemical Co., Solvay Sales Division, Spencer Chemical Corp., i dr. reklamiraju svoje formaldehidne otopine raznih jakosti kao 30 utez.% 37 utez.% i 45 utez.% »bez meta-



nola« i »inhibirane sa 7% metanola« (otopine za duže uskladištavanje), kao standardne tipove 37 : 1, 37 : 7 i 45 : 1.

Prema tome moderniziranjem proizvodnje formaldehida riješen je i problem inhibiranja formaldehidnih otopina i time oborena tvrdnja o potrebi veće količine metanola u istima radi sprečavanja polimerizacije. De facto sav metanol u »starim« otopinama beskoristan je za potrošača, a ujedno poskupljuje sam proizvod.

Moderna postrojenja za proizvodnju formaldehida sastoje se iz sljedećih dijelova: rezervoari, isparivač metanola, uređaj za čišćenje zraka, mješača, pregrijača smjese, konvertera, apsorbera, kolone za demetiliranje, iono-izmjenjivača i automatskih kontrolnih uređaja za svaki dio postrojenja.

\*

Kod nas se proizvodi formaldehid iz metanola u Destilaciji drva u Tesliću i Belišću u uređajima starijeg tipa i malog kapaciteta (oko 800 t godišnje). Jedan dio se preraduje u heskamentilentetramin. Ostatak je minimalan za potrebe naše industrije plastmasa. Postrojenje za formaldehid D. D. Teslić radi sa 80—85% iskorištenjem i konverzijom od 66—70% sa sezonskim sadržajem metanola od 15—20%. Kako se time gubi veliki postotak »nereagiranog« metanola potrebno bi bilo našu proizvodnju modernizirati i povećati.

Zavod za industrijska istraživanja NRBiH u nastojanju da poboljša proizvodnju formaldehida u Destilaciji drva, Teslić, predložio je preorijentaciju proizvodnje na 30 utez.% formaldehid, čime bi se riješilo pitanje »nereagiranog« metanola u proizvodu.

Na osnovu ranijih radova Auerbacha i novijih radova E. L. Pireta i M. W. Halla, koji su istraživali destilacione zakonitosti formaldehidnih otopina, predložen je postupak dobivanja formaldehida na principu frakcione kondenzacije, obzirom da azeotropna smjesa formaldehid — voda (vrelište 99—100° C) posjeduje znatno više vrelište od metanola (64,5° C).

Tehnički je to provedivo u jednoj koloni, koja istodobno igra ulogu i apsorbera i rektifikatora. Kolona se grije toplinom reakcionih plinova sa kontakta. Najveći dio formaldehida sa dijelom vode kaplje na dno kolone, a metanol sa djelovima vode i formaldehida prolazi kroz reflegmator zagrijan tako, da propušta pare metanola, a vraća formaldehid i vodu u kolonu. Pare metanola i metilala prolaze kroz duboko hladeni kondenzator, u kojem se ukapljaju pare metanola. Ukapljeni metanol se vraća u rezervoar. Ostatak formaldehida se apsorbera u jednoj manjoj koloni sa destiliranom vodom. Takva voda se tokom procesa postepeno upušta u glavnu kolonu i razrijeđuje proizvod na željenu jakost.



Ovaj pokus je potpuno uspio u laboratorijskom mjerilu u specijalno izrađenoj staklenoj aparaturi sa srebrnom mrežicom kao katalizatorom. Dobiven je 30,5 utez. % formaldehid sa 4% metanola i specif. težinom 1,085 kod 15° C.

Na osnovu laboratorijskih rezultata predložena je gradnja male polu-industrijske aparature, na kojoj bi se istraživanja nastavila. Usprkos raznim teškoćama tehničke i financijske naravi, izrađena je poluindustrijska aparatura u mehaničkoj radionici Destilacije drva Teslić i montirana u proizvodnom odjelu za formaldehid.

Aparatura se sastoji iz slijedećih dijelova: rezervoara, zmiastog isparivača (istodobno mješača), kontakta, kolone sa kuhačem, deflegmatorom i hladnjakom, kolone za pranje i absorpciju, rezervoara za vodu i 3 prijenosne sklopke.

Na ovom postrojenju vršio sam ispitivanja u razmjerno kratkom roku od mjesec dana (maj 1952) i dobio sam prilikom 3. pokusa formaldehid jakosti 30,5 utez. % sa 1% metanola i specif. težinom 1,095 kod 15° C. Izvršio sam takođe pokus u cilju dobivanja produkta jače koncentracije, ali uslijed tehničkih grešaka na aparaturi, a naročito zbog niske temperature glavne kolone i visoke temperature rashladne vode, nisam u 37 utez. % formaldehidu postigao niži sadržaj metanola od prosječnog 11,8% u završnom proizvodu.

Kod 5. pokusa postigao sam max. koncentraciju od 51,2 vol. % formaldehida sa spec. težinom proizvoda 1,114 kod 15° C, pa sam tom prilikom zabilježio i slučaj ubrzane polimerizacije, jer uređaj za doziranje vode iz absorpcione kolone nije pravilno funkcionirao.

Usprkos tehničkih manjkavosti i poteškoća objektivne naravi, provedeni pokusi su dali pozitivne rezultate barem utoliko, što su potvrdili realnost principa frakcione kondenzacije i mogućnosti njegove tehnološke provedbe. Pozitivno je kod ovih istraživanja, da su to prva ispitivanja na polju organske katalize provedena u NRBiH, uz suradnju naučno-istraživačke ustanove i proizvodnog pogona.

Ova istraživanja bi trebalo nastaviti na taj način, da se prethodno izvrši detaljna reparatura pomenute aparature, prema prijedlozima, koje sam dao Zavodu za ind. istraživanja i Destilaciji drva Teslić, odnosno nakon rješenja problema finansiranja i koordinacije, tj. problema, čije je pravilno rješenje od interesa za uspješan rad i razvoj naše mlade industrijsko-istraživačke službe uopće.

Na kraju izražavam zahvalnost direktijama i kolektivu Zavoda za ind. istraživanja, Sarajevo i Destilacije drva Teslić, koji su aktivno nastojali i radili na problemu gradnje i montaže aparature i pomagali pri istraživanju.

Iz Zavoda za industrijska istraživanja, Sarajevo



## LITERATURA

- Dr. Ing. H. G. Wahrenholz: 30% formaldehid (neobjelodanjeno).
- Inž. S. C. Skvorcev: Proizvodstvo formalina i urotropina, G. L. I. Moskva, 1947. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, I. 561.
- R. Hader, D. Wallace, W. McKinney: Formaldehyd from methanol, Ind. and Eng. Chemistry, july 1952, 1508—1518.
- Ing. B. Marčić: 30 ili 40% formaldehid — poluindustrijsko ispitivanje u D. D. Teslić (neobjelodanjeno).



## **ORGANIZACIJA I NASTAVNI PLAN U TEKSTILNIM TEHNIČKIM ŠKOLAMA**

**Konstantin Kosmaenko**

Srednje tehničke tekstilne škole čine zasebnu vrstu srednjih tehničkih škola. Skoro u svim zemljama te škole su potpuno odvojene od ostalih stručnih škola. Po svojoj organizacionoj strukturi, one predstavljaju također poseban tip škole, u koje se moraju investirati velika materijalna sredstva za uređenje i održavanje školskih radionica. Radionice tih škola zapravo su mali tvornički pogoni snabdjeveni svim savremenim tipovima tekstilnih mašina. Prema tome bile bi dovoljne kod nas najviše 2 do 3 srednje tehničke tekstilne škole. Ove bi trebalo kompletirati potrebnim školskim radionicama, laboratorijama i dobrim nastavničkim kadrom. Napredak trikotaže kod nas zahtijeva da se pitanju uzdizanja trikotažnih kadrova posveti posebna pažnja. U tom cilju potrebno je u državi organizirati posebnu srednju stručnu školu za trikotažu, koja bi imala dvije sekcije: odsjek za obično pletenje i odsjek za pletenje po osnovi. Odlično i potpuno kompletirana radionica ukinute industrijske tekstilne škole u Sarajevu za trikotažu mogla bi dobro poslužiti za organizovanje jedne škole ove vrste. Takva organizacija srednjih tehničko-tekstilnih škola najbolje bi odgovarala našim potrebama.

Odabiranjem novog i usavršavanju starog tj. postojećeg nastavnog kadra treba isto tako posvetiti dužnu pažnju. U novi kadar nastavnika treba birati najспособnije inženjere, tekstilne tehničare i majstore, koji imaju dobru pogonsku praksu. Tako na primjer sposobne mlađe mašinske inženjere poslije nekoliko godina industrijske prakse u naprednim preduzećima, trebalo bi slati na dužu specijalizaciju u inostranstvo za tkanje, predenje i pletenje, kako bismo zaista mogli dobiti vrsne snage za te discipline u našim tekstilnim školama. Isto bi trebalo učiniti i sa mlađim inženjerima tehnolozima, u svrhu njihove specijalizacije iz bojenja i apreture. Za odabiranje novih nastavnika za ostale stručne



predmete i praktičnu nastavu treba uzeti dobre tekstilne tehničare sa dužom pogonskom praksom u većim, modernijim preduzećima.

Postojeći nastavnički kadar treba usavršavati u struci tako da se izvode sistematske ekskurzije nastavnika u naprednija preduzeća i da se nastavnici upućuju povremeno za vrijeme velikog školskog odmora na praksu, zatim na sajmove, a također i ponekad na usavršavanje u inostranstvo. Od nastavnika srednjih tehničkih tekstilnih škola treba bezuslovno zahtijevati da vole i da dobro poznaju svoju struku, da budu dobri pedagozi i metodičari i da donekle imaju smisla i za naučni rad. Zato u srednjim tehničkim tekstilnim školama ne treba oštro postavljati pitanje nastavne obaveze, odnosno broj nedjeljnih časova nastavnika. Za dobro ovladavanje predmeta, nastavnici treba da predaju samo po jedan predmet ili najviše dvije discipline. Na primjer: specijalizirani mašinski inženjer-profesor za tkanje, ili tekstilni tehničar tkačke struke treba da predaje samo tehnologiju tkanja, dok drugi, tekstilni tehničar tkačke struke, treba da predaje samo analizu tkanina (dokompoziciju) i nauku o prepletajima.

Smatram da bi srednje tehničke tekstilne škole trebale biti u mjestima po mogućnosti republičkim centrima ili u najvećim industrijskim centrima tekstilne industrije. U tim mjestima se najlakše i najbrže dolazi do dobrog stručnog nastavničkog kadra. Kako su školske radionice tekstilnih tehničkih škola u stvari manji pogoni tekstilne industrije, trebalo bi nastavnike stručnih predmeta izravnati u priпадnostima sa pogonskim tehničkim osobljem u preduzećima.

Spremanje tekstilnih tehničara u našim srednjim tehničkim školama vrši se uglavnom po ovim smjerovima: tkači, predioničari, tekstilni hemičari i pletači. Svršeni absolventi se redovno primaju u pogone kao pomoćnici majstora u odjeljenja osnovne proizvodnje a trebalo bi ih upućivati na druga mjesta. Tokom daljnjeg napredovanja u struci tehničari trebaju da zauzimaju dužnosti majstora, šefova odjeljenja i čak glavnih tehničkih rukovodioca glavnih inženjera. Treba reći da jedan dio absolvenata radije zauzima različita administrativna mjesta u preduzećima i ustručava se od preuzimanja poslova u pogonu. Praktičan rad absolvenata u proizvodnji još uvijek ima i nedostataka i zato poboljšanju kvaliteta nastave u tekstilnim školama treba posvetiti više vremena. Smatram da je osnovni nedostatak u obuci mladih specijalista slaba koordinacija između njihovog teoretskog znanja i prakse. Tehničari, može se reći, uglavnom dobijaju dobru opštu i tehničku naobrazbu, ali slabije vladaju praktičnim znanjem.

U dodiru sa mnogim absolventima opazio sam da se teže snalaze u organizacionim pitanjima, u pitanjima organizacije tvorničkog transporta, u pitanjima grijanja i provjetravanja, jer taj predmet ne slušaju



u školama, kao i u pitanjima pomoćnog materijala i održanja pogona. Posljednjih godina bili su opšti predmeti zastupljeni sa potrebnim brojem časova, no stručni su predmeti imali manji broj časova u prosjeku od škola u inostranstvu.

Na osnovu svega izloženog, a da bismo poboljšali kvalitet srednjeg stručnog kadra tekstilne struke, smatram da bi trebalo školovanje u srednjim tehničkim školama produžiti na pet (5) godina. Pri dosadašnjem trajanju školovanja od 4 godine, učenici su previše opterećeni velikim brojem časova nedjeljno (42—46). Također i nastavni plan za ove škole ima veliki broj predmeta (26—30 i više). Pojedini stručni teoretski predmeti zastupljeni su sa malim brojem časova. Školovanje je još otežano time što ne postoji dovoljno udžbenika za većinu stručnih teoretskih predmeta.

Izdavanje udžbenika za stručne predmete u tehničkim tekstilnim školama nije jednostavna stvar iz ovih razloga:

1) Broj učenika u svim srednjim tehničkim tekstilnim školama u državi nije tako velik da bi se izdavačkim preduzećima rentirao tako mali tiraž knjiga.

2) Da bi učenici ipak došli do dobrih skripta potrebno je postaviti zadatak iskusnim starijim nastavnicima da napišu svoja predavanja.

3) Tekstilnim tehničkim školama treba postaviti zadatak da bar u dvije škole u zemlji organizuju litografije za izdavanje skripta.

Prijelazom na petogodišnje školovanje u srednjim tehničkim tekstilnim školama moglo bi se postići ovo:

1) Tehnička tekstilna škola bi se podijelila u dvije sekcije: mehaničko tekstilnu (tkačku i radioničku) i hemisku tekstilnu (bojenje i apretura). Pri ovoj podjeli prve dvije godine učenje bi bilo zajedničko odnosno opšte za sve odsjeke, a počev od trećeg razreda bilo bi diferenciranje po odsjecima;

2) Pri petogodišnjem školovanju opšte obrazovnim predmetima moglo bi se dati još nešto više časova u prve dvije godine i tako bi otpao »vječiti« prigrvor da tehničarima manjka opšta obrazovanost;

3) Samo pri ovoj podjeli tehničke tekstilne škole i produženju školovanja može se izvršiti smanjenje broja nedjeljnih časova na 32 u prvoj, 34 u drugoj, 36 u trećoj, četvrtoj i petoj godini. Na ovaj način učenici bi bili manje opterećeni i imali bi više vremena za spremanje i usavršavanje u struci. Osim toga s pedagoške strane prijelaz iz niže srednje škole u srednju stručnu školu u pogledu opterećenja učenika sa brojem nedjeljnih časova u I godini bio bi postepeniji;

4) Kod ovakve podjele može se izvršiti razumna koncentracija nastavnih predmeta tako da broj predmeta ne bude veći od 24—26 kako



je to u drugim srednjim stručnim školama (učiteljska škola gdje je školovanje isto pet godina).

5) Na ovaj način mogli bi se dobro uskladiti programi pojedinih predmeta naročito stručnih sa opštim predmetima. Mogao bi se dati dobar redoslijed svih predmeta u nastavnom planu;

6) Po ovom načinu školovanja i postavljanja odnosa stručnih predmeta prema opštim stručnim kao 2:1 u III razredu, 2:1 u IV razredu i 2,5:1 u V razredu, postigla bi se bolja specijalizacija tekstilnih tehničara;

7) Pri ovakvom postavljanju stvari bilo bi bolje omogućeno povezivanje stručnih predmeta sa privredom;

8) Bilo bi omogućeno formiranje specijalističke nastave kod učenika u toku školovanja i tako bi se unio u nastavu novi vaspitni i obrazovni sadržaj.

Smatram da bi na ovaj način dobili dobre tekstilne tehničare svake specijalizacije, koji bi bili korisni našoj socijalističkoj domovini.

Iz Više pedagoške škole — Sarajevo



## PROBLEM ŠKOLOVANJA NASTAVNIČKIH KADROVA ZA NIŽE STRUČNE ŠKOLE

Konstantin Kosmaenko

Niže stručne škole (škole sa praktičnom obukom za učenike u privredi) u našoj Republici i u cijeloj našoj zemlji mnogo su se konsolidovale i u znanju svojih učenika i u materijalnom pogledu. Ali ipak te škole nisu takve, kakve bi trebale biti. Veći broj nižih stručnih škola nemaju solidnu materijalnu osnovu, naime nemaju ponekad neophodnih sredstava za organizovanje stručne nastave, niti imaju organizovane školske radionice, laboratorije i kabinete.

Problem stručno-pedagoških kadrova za te škole pretstavlja posebno pitanje o kojem bih htio govoriti. Što se tiče nastavnika za stručne teoretske predmete, znamo da te predmete u ovim školama mahom predaju nedovoljno stručno i pedagoški obrazovani nastavnici. U tim školama te predmete u većini slučajeva predavaju tehničari-početnici, zatim učitelji osnovnih škola i nastavnici praktične nastave u dotičnim školama. Prema tome pitanje spremne nastavnika ovih vrsta stručnih škola još je nesređeno, jer se za njihovo postavljenje ne traži specijalno položen ispit osposobljenja. Ne treba mnogo govoriti o tome šta znače za ove škole nastavnici sa solidnom stručnom i pedagoškom spremom, jer ti nastavnici predstavljaju osnovni faktor u vaspitanju generacija radničke klase.

Tehničari-početnici koji rade u ovim školama, a po završenoj srednjoj stručnoj školi, ne osposobljavaju se za zvanje nastavnika stručnih predmeta u tim školama, ne poznaju metodiku nastave i nemaju širine u struci koju predaju, kao ni dovoljno praktičnih navika. Učitelji osnovnih škola, koji silom prilika predaju stručne teoretske predmete u tim školama, i pored toga što poznaju opštu metodiku nastave ne poznaju struku i pored svog zalaganja i učenja ne mogu da ovladaju materijom, što je razumljivo.

Stariji nastavnici praktične nastave pri predavanju stručnih teoretskih predmeta postižu izgleda najbolje rezultate, ali i oni nemaju dubljeg



uvida u struku i donekle im manjkaju izvjesni principi metodike. Obzirom na činjenicu da se u mnoge odsjeke nižih stručnih škola primaju sada učenici sa nižim tečajnim ispitom, kao i važnost svestranog opšteg i stručnog obrazovanja stručnih radničkih kadrova, nužno je uzeti u pretres način uzdizanja nastavničkih kadrova za niže stručne škole, jer je to neophodna i važna državna potreba.

Da bi se to postiglo, potrebno je uzeti u pretres preuređenje Više pedagoške škole otvaranjem pojedinih odsjeka, koji bi osposobljavali nastavnike stručnih teoretskih predmeta za niže stručne škole. Težište ove izmjene, kada se sagleda u nastavni plan nižih stručnih škola, leži u uvođenju takvih predmeta u Višu pedagošku školu, koji znače primjenu nauke na probleme praktičnog života — narodne privrede. Takvi su predmeti mehanička i hemiska tehnologija, mašinstvo sa elektrotehnikom i tehničko crtanje. Samim ovim otvara se i pitanje da slušaoci tih odsjeka Više pedagoške škole budu osposobljeni da i te predmete predaju u nižim stručnim školama. Uvođenjem tih predmeta u nastavni plan Više pedagoške škole bile bi u potpunosti zastupljene sve struke koje se predaju u nižim stručnim školama. Ovakvo preuređenje tehnički je potpuno izvodivo na taj način što bi se na Višoj pedagoškoj školi otvorio odsjek — grupa za mehaničku i hemisku tehnologiju na kojoj bi se pored ovih glavnih stručnih predmeta predavala i fizika uz ostale opšte pedagoške predmete.

Zatim bi trebalo takođe pristupiti formiranju odsjeka — grupe za mašinstvo sa elektrotehnikom kao glavnim predmetima i tehničkim crtanjem kao sporednim predmetom. Ovakvim formiranjem postigli bi to da bi svršeni studenti imali u školi upravo onoliki broj časova, koliko im po zakonu pripada.

U ove odsjeke trebalo bi primati svršene učenike srednjih tehničkih škola sa najmanje dvije godine stručne prakse i na taj način bi došli do kvalitetnih stručnih nastavnika za te discipline u našim stručnim školama.

Viša pedagoška škola izvršila bi prema ovim slušaocima trostruki zadatak: dala bi im pedagoško-metodsku, naučno-teoretsku i praktičnu spremu. Naše niže stručne škole dobile bi pak stručni nastavnički kadar koji bi bio zaista dobar vaspitni faktor pokoljenja radničke klase.

Iz Više pedagoške škole — Sarajevo



## PROBLEM ŠKOLOVANJA NASTAVNIČKIH KADROVA ZA NIŽE STRUČNE ŠKOLE

Konstantin Kosmaenko

Niže stručne škole (škole sa praktičnom obukom za učenike u privredi) u našoj Republici i u cijeloj našoj zemlji mnogo su se konsolidovale i u znanju svojih učenika i u materijalnom pogledu. Ali ipak te škole nisu takve, kakve bi trebale biti. Veći broj nižih stručnih škola nemaju solidnu materijalnu osnovu, naime nemaju ponekad neophodnih sredstava za organizovanje stručne nastave, niti imaju organizovane školske radionice, laboratorije i kabinete.

Problem stručno-pedagoških kadrova za te škole pretstavlja posebno pitanje o kojem bih htio govoriti. Što se tiče nastavnika za stručne teoretske predmete, znamo da te predmete u ovim školama mahom predaju nedovoljno stručno i pedagoški obrazovani nastavnici. U tim školama te predmete u većini slučajeva predavaju tehničari-početnici, zatim učitelji osnovnih škola i nastavnici praktične nastave u dotičnim školama. Prema tome pitanje spremne nastavnika ovih vrsta stručnih škola još je nesređeno, jer se za njihovo postavljenje ne traži specijalno položen ispit osposobljenja. Ne treba mnogo govoriti o tome šta znače za ove škole nastavnici sa solidnom stručnom i pedagoškom spremom, jer ti nastavnici pretstavljaju osnovni faktor u vaspitanju generacija radničke klase.

Tehničari-početnici koji rade u ovim školama, a po završenoj srednjoj stručnoj školi, ne osposobljavaju se za zvanje nastavnika stručnih predmeta u tim školama, ne poznaju metodiku nastave i nemaju širine u struci koju predaju, kao ni dovoljno praktičnih navika. Učitelji osnovnih škola, koji silom prilika predaju stručne teoretske predmete u tim školama, i pored toga što poznaju opštu metodiku nastave ne poznaju struku i pored svog zalaganja i učenja ne mogu da ovladaju materijom, što je razumljivo.

Stariji nastavnici praktične nastave pri predavanju stručnih teoretskih predmeta postižu izgleda najbolje rezultate, ali i oni nemaju dubljeg



uvida u struku i donekle im manjkaju izvjesni principi metodike. Obzirom na činjenicu da se u mnoge odsjeke nižih stručnih škola primaju sada učenici sa nižim tečajnim ispitom, kao i važnost svestranog opšteg i stručnog obrazovanja stručnih radničkih kadrova, nužno je uzeti u pretres način uzdizanja nastavnčkih kadrova za niže stručne škole, jer je to neophodna i važna državna potreba.

Da bi se to postiglo, potrebno je uzeti u pretres preuređenje Više pedagoške škole otvaranjem pojedinih odsjeka, koji bi osposobljavali nastavnike stručnih teoretskih predmeta za niže stručne škole. Težište ove izmjene, kada se sagleda u nastavni plan nižih stručnih škola, leži u uvođenju takvih predmeta u Višu pedagošku školu, koji znače primjenu nauke na probleme praktičnog života — narodne privrede. Takvi su predmeti mehanička i hemiska tehnologija, mašinstvo sa elektrotehnikom i tehničko crtanje. Samim ovim otvara se i pitanje da slušaoci tih odsjeka Više pedagoške škole budu osposobljeni da i te predmete predaju u nižim stručnim školama. Uvođenjem tih predmeta u nastavni plan Više pedagoške škole bile bi u potpunosti zastupljene sve struke koje se predaju u nižim stručnim školama. Ovakvo preuređenje tehnički je potpuno izvodivo na taj način što bi se na Višoj pedagoškoj školi otvorio odsjek — grupa za mehaničku i hemisku tehnologiju na kojoj bi se pored ovih glavnih stručnih predmeta predavala i fizika uz ostale opšte pedagoške predmete.

Zatim bi trebalo takođe pristupiti formiranju odsjeka — grupe za mašinstvo sa elektrotehnikom kao glavnim predmetima i tehničkim crtanjem kao sporednim predmetom. Ovakvim formiranjem postigli bi to da bi svršeni studenti imali u školi upravo onoliki broj časova, koliko im po zakonu pripada.

U ove odsjeke trebalo bi primati svršene učenike srednjih tehničkih škola sa najmanje dvije godine stručne prakse i na taj način bi došli do kvalitetnih stručnih nastavnika za te discipline u našim stručnim školama.

Viša pedagoška škola izvršila bi prema ovim slušaocima trostruki zadatak: dala bi im pedagoško-metodsku, naučno-teoretsku i praktičnu spremu. Naše niže stručne škole dobile bi pak stručni nastavnički kadar koji bi bio zaista dobar vaspitni faktor pokoljenja radničke klase.

Iz Više pedagoške škole — Sarajevo



na kapacitet Tvornice celuloze u Prijedoru i na ekonomsko-istraživački štab za »Viskozu«.

Diskusije o naučno-istraživačkoj službi u NRBiH. Društvo je u toku 1952 godine povelu širu diskusiju o problematici naučno-istraživačke službe u NRBiH, i to na traženje Privrednog savjeta Vlade NRBiH. U vezi s time Društvo je podnijelo Privrednom savjetu svoje prijedloge u obliku zaključaka diskusije. Prema tim zaključcima trebalo bi što prije pristupiti izgradnji planiranog Centralnog Instituta za hemiju u Sarajevu. Nadalje bi trebalo postojeći Zavod za industrijska istraživanja u Sarajevu proširiti tako, da može rješavati kompleksnu problematiku hemijske industrije u NRBiH. S obzirom na matične sirovine koje se nalaze u našoj Republici: ugalj, kuhinjska sol i drvo, Društvo je predložilo da se organiziraju još tri naučno-istraživačka laboratorija, koja bi s vremenom mogla prerasti u institute za koks, plin i katran, zatim anorgansku kemijsku tehnologiju i kemijsku preradu drveta. Društvo bi ujedno dalo prikaz razvoja naučno-istraživačke službe u NRBiH, koji vidno zaostaje za industrijskim razvojem naše Republike. S obzirom na proizvodnju, kapacitete i sirovinsku bazu u našoj Republici trebalo bi naučno-istraživačkoj službi posvetiti više pažnje. U tom pogledu znatno zaostajemo za bratskim republikama Slovenijom, Hrvatskom i Srbijom. Društvo hemičara NRBiH konstatira, da prijedlozi učinjeni Privrednom savjetu i bivšim republikanskim savjetima nisu do danas sprovedeni u djelo.

Savjetovanja i kongresi. U toku 1952 godine pretstavnici Društva hemičara NRBiH prisustvovali su slijedećim savjetovanjima i kongresima:

1. Prvom referatnom skupu hemisko-tehnološke problematike NRS u Beogradu od 19 do 21 IX 1952 sa 12 pretstavnika;
2. Drugom savjetovanju hemičara NRS održanom u Beogradu 6 do 9 X 1952 sa 2 pretstavnika;
3. Sastanku hemičara FNRJ i I. kongresu za čistu i primijenjenu kemiju NRH u Zagrebu od 13 do 17 X 1952 sa 40 pretstavnika. Na tom su sastanku aktivno učestvovali članovi našeg društva u sekciji za primijenjenu kemiju sa referatima: Ing. O. Honus: O predpokusima prečišćavanja sone sole; Ing. B. Marčić: Formaldehid, osvrt na poluindustrijsko ispitivanje u Destilaciji drva Teslić i Ing. S. Demirdžić: O ruju.
4. Trećem kongresu DIT-a održanom u Beogradu od 21 do 23 XI 1952 sa 2 pretstavnika.

Koordinacioni odbor kemijskih društava. Društvo hemičara NRBiH uzelo je učešća u radu Koordinacionog odbora kemijskih društava FNRJ na IV zasjedanju 18 i 19 II 1952 sa 2 pretstavnika i na V zasjedanju 18 X 1952 u Zagrebu sa 3 pretstavnika. Na V. zasjedanju donesen je zaključak o osnivanju jedinstvenog Savjeta svih kemijskih društava u državi, koji bi obuhvatio republička društva, republičke DIT-ove i sekcije DIT-a, te sekcije kemičara prirodoslovnih društava u onim republikama, koje nemaju samostalno hemijsko društvo. Naše je Društvo dostavilo prvo primjedbe na nacrt Statuta, koji je izradilo Slovensko hemijsko društvo, Koordinacionom odboru.



Glasnik Društva hemičara NRBiH. U 1952 godini izdalo je naše Društvo prvi broj svoga Glasnika, uz finansijsku pomoć Savjeta za prosvjetu, nauku i kulturu Vlade NRBiH. Na toj pomoći i na ovome mjestu ponovno zahvaljujemo. Mnogi naši kemičari na Sastanku kemičara FNRJ u Zagrebu izrazili su svoje priznanje s obzirom na opremu i stručnu obradu »Glasnika«. Druga knjiga »Glasnika nalazi se u pripremi. Vjerujemo, da ćemo uspjeti da ga izdamo u tom 1953 godine, ukoliko nam naša privredna preduzeća pruže pomoć. O »Glasniku« izvjestiće još glavni urednik.

Predavanja. Naše je društvo priredilo u prošloj godini za svoje članove pet predavanja po Društvenom planu, o kojima je već izvješteno, i pet predavanja na Medicinskom fakultetu, odnosno u prostorijama DIT-a, i to:

1. Ing. L. Likar: Vitamin C u plodu, čaju i marmeladi šipuraka iz okoline Sarajeva;
2. Mr. ph. M. Jančić: O luminolu;
3. Ing. I. Lipković: Ultrazvuk i njegova primjena;
4. Dr. M. Deželić: Postanak modernih lijekova, uz prikazivanje filma iz Vel. Britanije;
5. Prof. H. Kurt: Sintetske organske boje, uz prikazivanje filma iz Vel. Britanije.

Članovi društva sudjelovali su sa predavanjima u Narodnom univerzitetu. Naše društvo je učestvovalo i pri osnivanju Radničkog univerziteta u Sarajevu, te je Zemaljskom sindikalnom vijeću ponudilo pomoć. Razrađen je ciklus od 10 predavanja za Radnički univerzitet.

Socijalna briga o članstvu. Društvo je poduzelo korake kod Savjeta za zakonodavstvo i izgradnju narodne vlasti i u Sekretarijatu za personalne poslove pri Pretsjedništvu Vlade NRBiH, da se kemičarima koji rade u laboratorijama i na mjestima skopčanim sa opasnošću po zdravlje i život, isplaćuje poseban dodatak, a čije je isplaćivanje obustavljeno 1 IV 1952. Uredbom o prevođenju službenika u nova zvanja i na nove plate. Izradili smo prijedlog u kojem je obuhvaćeno sve osoblje zaposleno u laboratorijama, zavodima i institutima grada Sarajeva i predali ga Sekretarijatu na rješavanje.

\*

Ovo bi bio kratki prikaz osnovne djelatnosti našeg Društva u proteklom razdoblju. Djelatnost koja se odvijala administrativnim putem i ličnim kontaktom bila je takođe vrlo obimna. Rad našeg Društva bio je plodonosniji i uspješniji od onog u 1951 g. Međutim moram naglasiti, da će naše Društvo moći raditi punim zamahom: 1) kada bude postavljeno na solidnu finansijsku osnovu, 2) kada se širi krug članova samoinicijativno uključi u mehanizam društvenog rada i pruži aktivnu pomoć glavnom uredniku i administraciji »Glasnika«, a ne kao do sada prepusti sav teret Upravnom odboru, i 3) kada se učlane svi kemičari naše Republike u Društvo hemičara NRBiH i organizira jaka mreža podružnica sposobna da pruži podršku Upravnom odboru u povezivanju sa kemijskom industrijom i kemijskim ustanovama u NRBiH.

Bilo je i propusta u našem radu, jer nismo uspjeli realizirati u potpunosti sve prijedloge sa I. redovne glavne skupštine. Ali s obzirom na kapa-



citet i kvalitet izvršenog posla i pomanjkanje finansijskih sredstava nismo mogli mnogo više ni učiniti.

Novi Upravni odbor, koji ćemo danas izabrati, imaće u toku 1953 god. veću i širu problematiku, nego što smo je imali do danas. Kao najosnovnije trebao bi uzeti u rad slijedeće:

1. poraditi na daljnjem organizacionom jačanju Društva učlanjivanjem kemičara iz unutrašnjosti, organiziranjem podružnica, agitacijom za rad u »Glasniku«;

2. vršiti i nadalje neumorno agitaciju za priliv kvalitetnog visokokvalifikovanog kemijskog kadra, jer i naše tvornice i naše škole oskudjevaju tim kadrom;

3. srediti kartoteku stručne literature, fizičko-kemijskih aparata i instrumenata, voditi brigu da se pravilno koriste i na taj način osposobljava članstvo da naučno misli i djeluje;

4. voditi brigu o koordinaciji rada Društva i podružnica, uspostaviti čvršću suradnju;

5. posvetiti punu pažnju razvoju istraživačkih snaga, organizaciji proizvodnje i unapređenju proizvodnje u našim preduzećima, naročito ukazivati na važnost održavanja standardnog kvaliteta proizvoda;

6. povezati naša preduzeća sa naučno-istraživačkim ustanovama u NRBiH;

7. održati uz suradnju Univerziteta i Više pedagoške škole eksperimentalni kurs za vrijeme ljetnog raspusta za srednjoškolske nastavnike i na taj način pomoći im u stručnom uzdizanju;

8. posvetiti naročitu brigu socijalnom položaju kemičara u ustanovama i preduzećima;

9. surađivati sa drugim kemijskim društvima u državi, izmjenjivati iskustva i podržavati kolegijalne veze;

10. učlaniti se u Savez kemijskih društava FNRJ, koji će se osnovati u 1953 godini;

11. nastaviti rad dosada utrtim putevima i boriti se da Društvo kemičara Bosne i Hercegovine zauzme stvarno ono mjesto u našem cjelokupnom životu, koje mu prema radu, dosadašnjim uspjesima i namjeni pripada.

Zatim glavni urednik »Glasnika« prof. dr. Mladen Deželić podnosi izvještaj.

#### Izvještaj glavnog urednika »Glasnika«

Na prošloj godišnjoj glavnoj skupštini zaključili smo, da izdajemo svoje glasilo. Upravni odbor povjerio je uredništvo meni i zaključio, da će naš »Glasnik« donositi uz originalne naučno-istraživačke radove i aktuelne referate i članke. Naročitu pažnju posvetiće problemima naše kemijske industrije u NRBiH, kao i u našoj kemijskoj nastavi. Kao društveno glasilo donosit će i društvene vijesti. U tom smislu uređen je prvi broj. Redakcija prve knjige »Glasnika« završena je 29 II 1952 godine, a štampanje je bilo gotovo u junu 1952 godine. Prvi broj (knjiga) »Glasnika« iznosi osam i pol štampanih araka (134 stranice). U prvoj knjizi ima 7 originalnih naučno-istraživačkih radova (71 stranica), 3 članka koji obrađuju probleme naše industrije (31 stranica), 1 članak o kemijskoj nastavi (4 stranice), 1 oveći referat (10 stranica) i društvene vijesti (14 stranica petitom).



Naš je prvi broj »Glasnika« mogao biti štampan potporom Savjeta za prosvjetu, nauku i kulturu Vlade NRBiH, koji je platio račun za štampanje u iznosu od Dinara 123.729.—. Glavni urednik zahvaljuje u ime Društva i na ovom mjestu na toj pomoći.

Slog, oprema i papir služe na čast kolektivu Štamparskog zavoda »Veselin Masleša« u Sarajevu. Glavni urednik izvijestio je nadalje o novom broju »Glasnika« za koji je već prikupio veći broj originalnih radova i članaka. »Glasnik« će predati u štampu čim se osiguraju materijalna sredstva za štampanje.

Poslije izvještaja glavnog urednika podnosi prof. Ljubica Zimonjić izvještaj o stanju blagajne.

### Blagajnički izvještaj

Stanje blagajne na dan 8 II 1953

#### Primici:

1. Prenijeto iz prošle godine . . . . .	Din	2.243.—
2. Prihod od upisnina . . . . .	Din	240.—
3. Prihod od članarina . . . . .	Din	8.350.—
4. Podignuto iz banke sa ček. rač. . . . .	Din	2.000.—
	<u>Svega</u>	<u>Din 12.833.—</u>

#### Izdaci:

1. Administrativni troškovi . . . . .	Din	3.285.—
2. Dnevnicu delegatu . . . . .	Din	600.—
3. Poštarina za »Glasnik« . . . . .	Din	4.618.—
4. Za oglase . . . . .	Din	2.640.—
	<u>Svega</u>	<u>Din 11.143.—</u>

#### Poslovanje čekovnim računom:

1. Prenos iz prošle godine . . . . .	Din	28.660.—
2. Uplaćene članarine . . . . .	Din	340.—
3. Za čekovne uplatnice . . . . .	Din	928.—
4. Doprinos od DD Teslić . . . . .	Din	5.000.—
5. Pretplata za »Glasnik« . . . . .	Din	3.000.—
6. Kamati . . . . .	Din	528.—
	<u>Svega</u>	<u>Din 38.456.—</u>

#### Izdaci:

1. Za ručnu blagajnu podignuto sa ček. rač. . . . .	Din	2.000.—
2. Za klišeje . . . . .	Din	7.024.—
3. Doprinos DIT-u . . . . .	Din	870.—
4. Manipulativni troškovi . . . . .	Din	1.058.—
	<u>Svega</u>	<u>Din 10.952.—</u>

#### Gotovina društva:

Na čekovnom računu kod Narodne banke . . . . .	Din	27.504.—
U ručnoj kasi nalazi se . . . . .	Din	1.690.—
	<u>Svega</u>	<u>Din 29.194.—</u>



Zatim podnosi izvještaj nadzornog odbora mr. ph. Miloš Jančić, u kojem konstatira, da je poslovanje blagajne vođeno uredno i da za sve primitke i izdatke postoje odgovarajući dokumenti.

Poslije kraće pauze razvila se diskusija.

Prof. Risto Đurić izvještava skupštinu o radu podružnice u Mostaru. Podružnica je nedavno osnovana, ima 12 članova. Dosad je održala 9 sastanaka sa 6 predavanja. Podružnica aktivno surađuje sa PAZ-om, gdje su njeni članovi održali preko 200 časova. Podružnica će organizovati kurseve iz metodike i didaktike da se oživi nastava iz hemije u Mostaru. Članovi su održali i nekoliko predavanja u frontovskim jedinicama.

Ing. Safet Hadžialić izvještava o radu podružnice u Vogošći, u kojoj je za sada učlanjeno 4 inženjera i 13 tehničara. Podružnica je nedavno osnovana, te radi na stručnom uzdizanju članova i učenju stranih jezika.

Ing. Ibrahim Muftić osvrće se na izvještaj sekretara i konstatuje da nije u njemu dan pregled o radu podružnica, što ukazuje na slabu povezanost sa matičnim odborom. Predlaže, da slijedeći odbor odredi kompetencije rada podružnica.

Ing. Predrag Radovanović izvještava o svom posjetu tuzlanskom bazenu. Tamo ima oko 300 inženjera i tehničara. Društva DIT-a, osim ekonomista, slabo rade. Smatra da nisu dobro povezana sa matičnim udruženjem u Sarajevu, a osim toga im smeta rascjepkanost na struke. Njihova problematika vezana je za problematiku preduzeća, koju pojedina stručna društva nisu u stanju da samostalno rješavaju. Predlaže da se diskutira o tome, da li treba da podružnica Društva hemičara bude vezana uz matično Društvo u Sarajevu ili kompleksno u DIT-u tuzlanskog bazena. Smatra da tamo treba da postoji centar DIT-a, koji bi koordinirao rad stručnih podružnica. Treba posvetiti veću pažnju organizaciji rasturanja »Glasnika« i apelirati na preduzeća da pomognu finansiranje »Glasnika«. Bilo bi poželjno, da se u našem listu još više tretira industrijska problematika.

Prof. Dojčin Jakšić smatra da je Upravni odbor učinio propust u odnosu na nastavnike srednjih škola, ali su tome djelimično krivi i sami nastavnici. Trebalo bi osnovati sekciju nastavnika, što bi doprinjelo boljem uspjehu nastave, bar u Sarajevu. Osvrće se na diskusiju ing. Radovanovića o osnivanju mješovitih sekcija DIT-a. Vjerovatno na terenu postoje bolji uslovi za funkcionisanje mješovitih društava radi kompleksne problematike. O tom će se raspravljati i na saveznoj skupštini DIT-a, gdje hemičari treba da daju svoje sugestije.

Ing. Borislav Jovanović misli da bi se osnivanjem mješovitih sekcija gubilo, te predlaže da bi trebalo naše podružnice održati. Što se tiče sekcija Društva, misli da bi trebalo Upravni odbor proširiti i podijeliti na sekcije: za privrednu problematiku, za nastavu, za organizaciona pitanja, te sekciju za naučno-istraživački rad i publikacije.

Ing. Branko Marčić predlaže, da se osnuju naše podružnice u Zenici, Jajcu, Tesliću, Prijedoru i Banja Luci. Podružnice u zapadnoj Bosni bile bi povezane sa matičnim Društvom preko podružnice u Banja Luci.



Prof. Husnija Kurt predlaže da se Skupština odmah izjasni o stvaranju mješovitih društava. Vraća se na prijedlog ing. Jovanovića o formiranju sekcija, i traži da se i o tome donese zaključak.

Skupština je prihvatila prijedlog o podjeli Upravnog odbora na sekcije. Dalje se vodila diskusija o mješovitim društvima i zaključeno je da se ovo pitanje prepusti na rješavanje novom Upravnom odboru.

Mr. ph. Miloš Jančić iznosi da članstvo nije dovoljno upoznato sa problematikom terena, te smatra da treba pozvati preduzeća, da iznesu svoje probleme pred Društvo. Misli, da bi naša preduzeća trebala dati oglase u »Glasnik« što bi pripomoglo njegovom finansiranju.

Dipl. chem. Ivan Furić konstatira veliki elan i aktivnost Društva. Smatra da bi se naučno-istraživački rad mogao još znatno bolje razvijati, da Društvo raspolaže sa starijom i novom kemijskom literaturom. Zbog toga treba Društvo da nastoji, da se stručna kemijska literatura nabavi što prije.

Prof. dr. Mladen Deželić misli da bi stručnu literaturu mogli prije nabaviti, ako se ne oslanjamo samo na budžetska sredstva nego i na industriju. Općenito nam je potreban bolji kontakt sa industrijom.

Sekretar ing. Branko Marčić čita zatim prijedlog Statuta budućeg Saveza hemijskih društava FNRJ. Skupština se slaže da Društvo pristupi u Savez, nadalje odobrava predloženu formulaciju Upravnog odbora o sjedištu Saveza, generalnog sekretara i pretsjednika.

Pretsjednik prof. Husnija Kurt u svojoj zaključnoj riječi apelira na pretstavnike privrednih preduzeća, da ubijede upravne odbore svojih preduzeća o važnosti našeg Društva za razvitak hemijske industrije NRBiH. Ujedno moli prisutne novinare, da u štampi iznose potrebu saradnje industrije sa Društvom hemičara. Naše će Društvo moći ispunjavati svoje obaveze ako bude subvencionirano od naših hemijskih preduzeća, kojima mora biti stalo do razvitka hemijske nauke i industrije u našoj Republici.

Zahvaljuje se prof. Deželiću na radu oko »Glasnika« i sekretaru ing. Marčiću na predanom radu u Društvu i pošto odlazi iz naše sredine, želi mu mnogo uspjeha u radu na novom mjestu.

Predlaže, da članarina i nadalje ostane 240 dinara godišnje za redovne članove. Od tih članarina davaće Društvo DIT-u 50%. Podružnice će slati matičnom Društvu 50% svoje članarine, koje će Upravni odbor predati DIT-u, a ostalih 50% upotrebiće za vlastite potrebe. Skupština prihvaća te prijedloge.

Nakon toga pretsjednik traži razrješnicu za stari Upravni odbor. Skupština daje apsolutorij starom odboru.

Prelazi se na biranje novog Upravnog odbora, Nadzornog odbora, Suda časti i Administracije »Glasnika«. Skupština je izabrala: Upravni odbor: Deželić Mladen, Furić Ivan, Hadžialić Safet, Hasanagić Omer, Hrustanović Kasim, Jaganjac Zaim, Jakšić Dojčin, Jovanović Bora, Kovačević Velimir, Kurt Husnija, Muftić Ibrahim, Radovanović Predrag, Savić Momir, Špicer Vilim, Tramer Ernest, Zimonjić Ljubica, a na prijedlog ing. Radovanovića ulaze u odbor i pretstavnici najvećih hemijskih preduzeća u Republici. Nadzorni odbor: Jančić Miloš, Likar Lidija i Najdanov Georgije. Sud



časti: Ljubović Fatima, Pokrajčić Milan i Stančić Bogdan. Administracija glasnika: Alagić Vera i Kosmaenko Konstantin.

Za pretstavnika u DIT-u izabran je ing. Radovanović Predrag, a za godišnju skupštinu DIT-a izabrana su 5 delegata: prof. Jakšić Dojčin, ing. Jovanović Bora, ing. Radovanović Predrag, ing. Muftić Ibrahim i ing. Hrustanović Kasim.

Nakon završene skupštine u 12 sati, održali su izabrani odbori kratke sjednice na kojima su se konstituirali. Za pretsjednika društva izabran je prof. Husnija Kurt, a za potpretsjednike ing. Bora Jovanović i ing. Predrag Radovanović. Za sekretara je izabran ing. Ibrahim Muftić, a njegovog zamjenika dipl. chem. Momir Savić. Za blagajnika prof. Ljubica Zimonjić, a za glavnog urednika »Glasnika« izabran je prof. dr. Mladen Deželić.

## **RAD DRUŠTVA POSLIJE DRUGE GODIŠNJE GLAVNE SKUPŠTINE ODRŽANE 8 II 1953 GODINE**

Upravni odbor, izabran na II. godišnjoj glavnoj skupštini Društva, često se sastajao. Održao je 22 odborske sjednice na kojima se raspravljalo o različitim problemima: o organizaciji društva, o problemima naše industrije i njenom perspektivnom razvoju, o mogućnosti podizanja nivoa nastave u srednjim i stručnim školama, kao i o uzdizanju i okupljanju stručnih kadrova u našoj Republici. Odbor je zastupao u svakoj zgodi i staleške interese svojih članova.

Kao veći uspjeh u organizaciji Društva treba napomenuti da je uspjelo učlaniti u Društvo preduzeća: Tvornicu celuloze — Prijedor, Fabriku sode — Lukavac, Solanu Kreka, Koksaru »Boris Kidrač« — Lukavac, Azotaru — Gorazde, »Elektrobosnu« — Jajce, Destilaciju drva Teslić i Željezaru — Zenica. Društvo je na taj način dobilo veliku materijalnu i moralnu podršku u daljnjem svom radu.

O problemima naše industrije i perspektivi njezine izgradnje često se raspravljalo na sjednicama Društva, a pojedini članovi stručnjaci pomagali su pri rješavanju privrednih problema u Sekretarijatu za privredu i Zavodu za planiranje. Donesen je zaključak, da u vezi izrada projekata za gradnju preduzeća ili ustanova hemijske struke i naše društvo ubuduće daje svoje mišljenje.

Uzdizanje nivoa hemijske nastave na srednjim i stručnim školama već je prošle godine postavljeno u program rada Društva kao vrlo važno pitanje. Do sada je na žalost malo učinjeno po predlaganim smjernicama. Upravni odbor Društva izradio je program za polaganje državnog i stručnog ispita za mladeg inženjera i tehničara i dostavio ga mjerodavnim na razmatranje. Predloženi su takođe članovi ispitivači hemijsko-tehnološke struke u Komisiji za polaganje spomenutih ispita. Predložene su, osim toga, i forme kako da se spremaju nastavnici za stručne predmete u nižim stručnim školama.

Društvo je organizovalo, u zajednici sa Društvom farmaceuta, prikazivanje filma o atomskoj energiji, a unutar Društva održana su dva stručna predavanja. Želja je članova i Upravnog odbora, da se bar jednom mjesečno održavaju predavanja, ali to još nismo mogli ostvariti zbog malog broja



članova, koji su suviše angažovani na raznim stranama. Usprkos toga naši su članovi bili aktivni u održavanju predavanja iz oblasti hemije na Narodnom univerzitetu i Radničkom univerzitetu. Upravni odbor razradio je i plan predavanja iz hemije za Radnički univerzitet, a pojedini članovi preuzeli su obavezu, da održe predavanja iz spomenutog programa.

Ranije započetu akciju Društva u zastupanju staleških interesa članova, Upravni je odbor nastavio sa puno aktivnosti, naročito se zauzeo, da se dodaje posebni dodaci hemičarima, koji rade poslove opasne po zdravlje i život. Još do sada čekamo, po tom pitanju, kompetentno rješenje Izvršnog vijeća FNRJ. Društvo se takođe angažovalo u slučajevima nepravilnog razvrstavanja nekih svojih članova. Osim toga, Društvo je razmatralo i ispitivalo mnoge slučajeve nepravilnog odnosa nekih preduzeća prema pojedinim stručnjacima i to usmeno preko svog pretsjednika i pismenim pretstavkama. Skrenulo je pažnju narodnim vlastima i zamolio da se ubuduće u takvim slučajevima konsultira i Društvo hemičara NRBiH.

Društvo se pobrinulo takođe, da se četvorici članova omogućiti posjet hemijske izložbe (Deuxième Salon de la Chimie), koja se održavala od 18 do 29 juna 1953 god. u Parizu.

Važan dio društvenog rada sastojao se u traženju finansijskih sredstava i postavljanju društva na solidne materijalne temelje. Učlanjivanjem spomenutih preduzeća u naše Društvo omogućeno je da društvo bolje ispunjava svoje zadatke, a takođe da može dalje izdavati svoj »Glasnik«.

Članovi društva prisustvovali su III savjetovanju hemičara NR Srbije u vremenu od 18—23 januara 1954 god. Savjetovanju je prisustvovalo 8 naših članova.

23 I 1954 naši delegati — profesori Kurt i Jakšić — prisustvovali su sastanku Koordinacionog odbora hemijskih društava FNRJ. 24 I 1954 isti delegati bili su i na plenumu Saveza DIT-a hemičara i tehničara FNRJ.

## RECENZIJE

**Mladenović Miloš: Organska hemija za medicinare**, Beograd 1952. »Naučna knjiga« str. 535, cijena 414 dinara.

Naša hemijska literatura obogaćena je još jednim vrijednim djelom, koje će odlično da posluži studentima medicine, iako je za njihove potrebe prilično opširno. Knjiga je napisana savremenim naučnim jezikom i, zahvaljujući lakom načinu izlaganja, pruža mogućnost čitaocu da se bez velikih teškoća uvede u osnove teoretske i specijalne organske hemije.

Knjiga je podijeljena na opšti i specijalni dio. U opštem dijelu obrađene su partije: Uvod u organsku hemiju, klasifikacija organskih jedinjenja, određivanje strukture organskog jedinjenja, opšte reakcije u organskoj hemiji, priroda organskih jedinjenja i izomerije. Zatim su izložene partije: ugljovodonici, halogenski derivati ugljovodonika, metalorganska jedinjenja, hidrosilni derivati ugljovodonika, etri, tioalkoholi i tioetri, aldehidi i ketoni, organske kiseline, derivati organskih kiselina, nitro-jedinjenja, amini, organska jedinjenja fosfora, arsena i antimona, jedinjenja cijana, derivati ugljene kiseline, supstituisane kiseline i heterociklična jedinjenja. U posebnom dijelu obrađeni su prirodni produkti masti, ulja i slični produkti (lipidi), zatim ugljeni hidrati, bjelančevine ili proteini, fermenti ili encimi, vitamini, hormoni, terpeni, alkaloidi i bojene materije.



Materijal knjige je pregledan, a sistematika je provedena prema funkcionalnim grupama. Autor je u tom djelu pokazao da je ne samo odličan poznavalac organske hemije i njenih novijih dostignuća, nego i vrstan pedagog.

B. M. St.

**Wiberg Egon: Anorganska kemija.** Preveli: H. Iveković, V. Seifert, V. Krajočan, I. Filipović, S. Ašperger i Ž. Štalcer. Zagreb 1952. (Izdanje »Školska knjiga), 8°, XXIV + 708 str., cijena 800 dinara.

Wibergov udžbenik anorganske kemije poznat je danas u svijetu kao jedan od najboljih. Njegove su prednosti, da je obrađen u skladu sa modernim razvitkom nauke, pa je na taj način interesantan, ne samo za studente, nego i za iskusne hemičare.

Knjiga je namijenjena studentima hemije, ali nije uvijek pisana lakim stilom i njezin visok nivo zahtjeva od studenta, da se udubi u predmet i da razmišlja o pročitanom. Za dobre studente to je od koristi. Autor je u svojim razlaganjima koncizan i pouzdan. Općem dijelu posvećeno je dovoljno prostora, naročito je dobro obrađen specijalni dio po skupinama periodskog sistema. Tehnološkim procesima dobivanja elemenata i anorganskih spojeva takođe je autor posvetio dosta pažnje. U knjizi nalazimo mnoge pojedinosti, koje inače moramo tražiti u većim priručnicima.

Kolektivu prevodioca treba dati priznanje, što nisu žalili truda, da to djelo prevedu.

D.

**Matijević Egon i Kesler Mirko: Kemija za VII razred gimnazije,** Zagreb 1953. »Školska knjiga«, 300 str., cijena 200 dinara.

Autori su pokušali da svojoj knjizi dadu moderni oblik, da se obaziru na novija otkrića, a da pri tom ostanu ipak u okviru nastavnog programa. Svakako je bilo potrebno, da se naše srednjoškolske kemijske knjige »moderniziraju«, a uz to da vode računa i o našim specifičnim potrebama. O knjizi znatno ovisi i interes đaka za pojedini predmet, a stim u vezi uspjeh i znanje učenika.

Opći dio, koji je napisao E. Matijević, uvodi đaka periodičkim sistemom elemenata u nauku o građi atoma, da nakon toga pređe na desintegraciju elemenata. Zatim se opisuju molekule i kemijski spojevi i njihove osobine u raznim agregatnim stanjima. Posebno su obrađene otopine neelektrolita i elektrolita. Ističu se poglavlje o kemijskoj kinetici i koloidnoj kemiji. U specijalnom dijelu, koji je obradio M. Kesler, opisane su najvažnije osobine metala, njihovo dobivanje i upotreba. Naročita pažnja posvećena je metalima i spojevima, koji su od značaja za naše prilike.

Autori su nastojali, da vanjskom licu i opremi knjige daju što privlačiviji oblik. Posvetili su mnogo pažnje slikama i tekstu, da đaka upozore na važnije partije i da mu tako olakšaju učenje. Knjiga ima i svojih nedostataka, suvišnih partija, a i nejasnoća, na što će nastavnici naići kod rada sa đacima. Autori će međutim te nedostatke lako ispraviti kod drugog izdanja. Novina je za naše srednjoškolske kemijske udžbenike, da je opći dio odijeljen od specijalnog. Praksa će pokazati, da li je taj način za srednju školu bolji od uobičajenog.

O jednom srednjoškolskom udžbeniku može se dati pravi sud istom kada se on afirmira kod nastave. Zbog toga mislim, da bi bilo preuranjeno govoriti o pravoj vrijednosti »Kemije« od Matijevića i Keslera. Recenzent smatra, da je ta knjiga korak naprijed i da će dobro poslužiti našoj kemiskoj nastavi.

Prof. J-1



**Glasnik hemiskog društva** — Izdaje Srpsko hemisko društvo u Beogradu. Objavljuje originalne radove naših naučnih radnika, a u prilogu važne naučne novine u inostranstvu. Glasnik hemiskog društva je jednovremeno naučni časopis Univerziteta i Velikih škola u Beogradu za teorisku i primjenjenu hemiju. Godišnja pretplata (za jednu knjigu, šest svezaka) 600 dinara. Cijena jednoj svesci 100 dinara. Izašlo je već 18 knjiga.

**Arhiv za kemiju** — Izdaje Hrvatsko kemijsko društvo u Zagrebu. Objavljuje originalne radove, kratka saopćenja, laboratorijske bilješke, skupne referate, prikaze, dopise, recenzije knjiga i vijesti. Izlazi godišnje u četiri broja. Pretplata godišnje 600 dinara. Do sada je izašlo 25 knjiga.

**Hemiski pregled**. Izdaje Srpsko hemisko društvo u Beogradu. Objavljuje opširne referate iz čiste i primijenjene hemije i prikaze djela hemijske struke, koja izlaze kod nas. Godišnja pretplata 480 dinara (za šest svezaka). Izlazi već petu godinu.

**Kemija u industriji** — Časopis hemičara i tehnologa Jugoslavije. Izlazi mjesečno. Vlasnik i izdavač Društvo kemičara-tehnologa NRH u Zagrebu. Donosi stručne članke, studiozne radove, usavršavanja tehnoloških procesa, nove metode rada, referate itd. Uredništvo je uvelo za svoje pretplatnike službu hemijsko-tehničkih obavještenja. Godišnja pretplata 500 dinara. Izlazi već treću godinu.

**Recueil de Travaux de l'Institut de Recherches sur la structure de la matière** — Zbirka radova Instituta za ispitivanje strukture materije u Vinči, kojim upravlja akademik prof. Pavle Savić. Izašle su do sada dvije knjige (Vol. 1 i 2).

**Bulletin scientifique** — Conseil des Academies de la RPF Yougoslavie, Tome 1, No 1. Janvier 1953. — Tromjesečni časopis obavještava inostranstvo o naučno-istraživačkim radovima u Jugoslaviji, koji su objavljeni u domaćim časopisima te nisu bili pristupačni inostranstvu. Naročitu pažnju obraća prirodnim naukama, medicini i tehničkim naukama. Prva sveska donosi od hemijskih radova: J. Komar, Nova metoda elektroforeze na filter-hartiji; D. Hadži, B. Popović i M. Samec, Ispitivanja raznih supstancija koje imaju osobine koksovanja; B. Popović, Ispitivanje mehanizma procesa koksovanja pri hemiskoj promeni ugljene supstance; B. Popović i M. Samec, Ispitivanje mehanizma procesa koksovanja pri dodavanju izvesnih hemijskih jedinjenja uglju koji ne koksuje.



Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

(Redakcija završena 1 novembra 1953)

---

Izdaje: Društvo hemičara NRBiH — Odgovorni urednik: prof. Husnija Kurt — Glavni urednik: prof. dr. Mladen Deželić

Štamparski zavod »Veselin Masleša« Obala 43, Sarajevo