

YU ISSN 0367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

21/22

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1973 — 74.

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 21/22 1-80 A1-A7 B1-B3 C1-C19

27. 12. 1975.

YU ISSN 0367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

21/22

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1973 — 74.

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 21/22 1-80 A1-A7 B1-B3 C1-C19

27. 12. 1975.

BULETIN OF THE CHEMISTS AND TECHNOLOGISTS
SOCIETY OF BOSNIA AND HERZEGOVINA

Sarajevo, Yugoslavia

Volume 21/22 (1973—74)

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

REDAKCIONI ODBOR — EDITORIAL BOARD

Glavni urednik — Editor

Franjo Krleža

Pomoćni urednik — Assistant Editor

Krunoslava Dursun

Sekretar — Secretary

Dragutin Murko

Članovi redakcionog odbora — Members of the Editorial Board

**Stjepan Ivić, Zvonko Knežević, Milka Milenković, Vladimir Milićević,
Anica Nikolin, Mustafa Omanović, Zdravko Pujić, Branko Škundrić**

Članovi savjeta redakcije — Members of the Editorial Committee

M. Glavaš, M. Milenković, V. Milićević, A. Nikolin, T. Ribar, M. Savić

Adresa redakcije — Editorial Office

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

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Sarajevo,
Vojvode Putnika 43

Infrared Spectra of Metallochelates Containing *p*-Cumenoylacetone and 1,6-Dyaryl-1,3,4,6-Hexane Tetrone Ligands

M. Laćan and H. Džanić

Institute of Organic Chemistry, Department of Biotechnology, Technological Faculty, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, and »Sanitekst« Sanitary Materials Factory, Velika Kladuša, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Infrared spectra of previously undescribed representatives of known types of metallochelate complexes(I) and of novel types of metallochelates(II) were studied to obtain better knowledge of these structures. The particular compounds investigated were

(I) *p*-Cumenoylacetone chelates with Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(III), and

(II) 1,6-Diphenyl-1,3,4,6-hexane tetrone (a), and 1,6-di-*p*-cumenyl-1,3,4,6-hexane tetrone (b) chelates with Cu(II), Ni(II), Fe(II), and Fe(III).

Spectra of these compounds were compared to those of some known-diketone chelates. Particular notice was taken of structures comprising two, three, four, and six chelate rings. The number of chelate rings in a complex did not substantially affect its infrared absorption.

(1 table, 3 figures, 22 references, original in English)

A. NIKOLIN

Determination of Phenolic Glucosides in Plant Material

A. Nikolin, B. Nikolin and R. Knežević-Grujić

Laboratory of Organic Chemistry and Biochemistry, Institute of Chemistry Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

A method for determination of salicin, populin and tremuloidin in plant material is described. After the extraction and separation on thin-layer, phenolic glucosides were hydrolysed with hydrochloric acid and the obtained solution of phenolic aglucons were coupled with diazotised *p*-nitroaniline in alkaline solution.

The λ_{max} for the coupled saligenin aglycone of salicin, populin and tremuloidin was found to be at 507 nm. The method is reproducible and the absorption values are directly proportional to the glucoside concentration from 10—160 μ g.

5 references, original in English)

K. DURSUN

541.65:547.56

Infrared Spectra of
Metallochelates
p-Cumenoylacetone
1,6-Diaryl-1,3,4,6-Hexane
Tetrone

GHTBH — 17

1. Infrared Spectra of Me-
tallochelates Containing
p-Cumenoylacetone and
1,6-Diaryl-1,3,4,6-Hexane-
Tetrone Ligands
I. M. Lacaň
II. H. Džanić
III. Institute of Organic Che-
mistry, Department of Bi-
otechnology, University of
Zagreb, Zagreb, Croatia
IV. »Sanitex« Sanitary Ma-
terials Factory, Velika
Kladuša, Bosnia and Her-
zegovina, Yugoslavia

547.918

Phenolic Glucosides of
Determination of
Plant material

GHTBH — 18

1. Determination of Pheno-
lic Glucosides in Plant
Material
I. A. Nikolin
II. B. Nikolin
III. R. Knežević-Gruić
IV. Laboratory of Organic
Chemistry and Biochemi-
stry, Institute of Chemi-
stry Faculty of Science,
University of Sarajevo,
Sarajevo, Bosnia and
Herzegovina, Yugoslavia

Potentiometric Determination of Stability Constants of Methoxyacetate and Ethoxyacetate Complexes of Cobalt(II) and Nickel(II)

J. Savić and M. Savić

Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

The formation of methoxyacetate and ethoxyacetate complexes with cobalt(II) and nickel(II) has been studied in aqueous solutions by determining the concentration of free ligand in the complex solutions. The measurements have been performed in a perchlorate medium of a constant ionic strength $I=2.00$ and at a constant temperature of $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The stability constants have been obtained by Fronaeus' graphical method and refined using the least square procedure »Gauss Z« due to R. S. Tobias.
(5 tables, 17 references, original in English)

F. KRLEŽA

Potentiometric Determination of Stability Constants of Methoxyacetate and Ethoxyacetate Complexes of Indium(III)

J. Savić and M. Savić

Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Stability constants for methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of indium(III) were obtained from potentiometric data (»free ligand« method), in aqueous solutions of a constant ionic strength 2.00 (NaClO_4) and constant temperature of $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The stability constants were evaluated by Fronaeus' graphical method. Graphically determined values of the stability constants were refined by means of the Gauss Z program due to R. S. Tobias.
(2 figures, 6 tables, 13 references, original in English)

F. KRLEŽA

Metalochelates of Symetric-1,3,5-pentatione and Ethyl Ester of 2,4-di-oxy-4-(4-Hydroxy-6-Methyl-2H-Pyran-2-on-3-yl) Butiric Acid with Cu(II), Ni(II) and Co(II)

M. Laćan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski

Institute of Organic Chemistry, Department of Biotechnology, Technological Faculty, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, and College of Aeronautical Engineering, Zagreb, Yugoslavia

Metalochelates of Cu(II), Ni(II) and Co(II) with 1,5-di-p-to-lyl-1,3,5-pentatione (H_2TA), 1,5-di-biphenyl-1,3-pentatione (H_2BA) and ethyl ester of 2,4-di-oxy-4-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on-3-yl) butiric acid have been prepared.

The infrared, NMR and mass spectra of the prepared metalochelates have been investigated.

(1 figure, 1 tables, 13 references, original in German)

A. NIKOLIN

<p>545.37:541.127</p> <p>Cobalt(II) complexes of Nickel(II) complexes of Methoxyacetate complexes of Ethoxyacetate complexes of</p>	<p>GHTBH — 19</p> <p>1. Potentiometric Determination of Stability Constants of Methoxyacetate and Ethoxyacetate Complexes of Cobalt(II) and Nickel(II)</p> <p>I. J. Savic II. M. Savic III. Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	
<p>545.37:541.127</p> <p>Indium(III) complexes of Methoxyacetate complex of Ethoxyacetate complex of</p>	<p>GHTBH — 20</p> <p>1. Potentiometric Determination of Stability Constants of Methoxyacetate and Ethoxyacetate Complexes of Indium(III)</p> <p>I. J. Savic II. M. Savic III. Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	
<p>547.29</p> <p>Cobalt(II) methalocheilates of Copper(II) methalocheilates of Nickel(II) methalocheilates of 1,3-di-p-tolyl-1,3,5-pentatone 1,3-di-biphenyl-1,3-pentatone Ethyl ester of 2,4-di-oxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on-3-yl) butyric acid</p>	<p>GHTBH — 21</p> <p>1. Methalocheilates of Symetric 1,3,5-pentatone and Ethyl Ester of 2,4-di-oxo-4-(4-Hydroxy-6-Methyl-2H-Pyran-2-on-3-yl) Butric Acid with Cu(II) Ni(II) and Co(II)</p> <p>I. M. Laca II. S. Malazoglu III. H. Dzanic IV. I. Susnik-Rybarski V. Institute of Organic Chemistry, Department of Biotechnology, Technical Faculty, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, Yugoslavia</p>	

The Thermal Behaviour of Dimethylacetamid Complexes of Zinc and Cadmium Salts

M. Glavaš

Laboratory of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

The Thermal Analysis of $ZnCl_2 \cdot 2DMA$, $ZnBr_2 \cdot 2DMA$, $ZnJ_2 \cdot 2DMA$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 2DMA$, $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 0.5DMA$, $CdCl_2 \cdot 4DMA$, $CdCl_2 \cdot 2DMA$, $CdCl_2 \cdot DMA$, $CdBr_2 \cdot 3DMA$, $CdJ_2 \cdot 2DMA$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4DMA$ and $Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3DMA$ was studied.

(1 table, 2 figures, 7 references, original in Croato-Serbian-Serbo-Croatian)

V. DURKIN

Dissolution of Calcium Phosphate from Dentine and Enamel

T. Fetahagić, F. Krleža and B. Topić

Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry Faculty of Science, and Faculty of Stomatology University of Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Dissolution of calcium phosphate from dentine and enamel by complex formation between calcium and EDTA which concentration varied, and in the pH region near the neutral point, was investigated.

3 figures, 3 references, original in Croato-Serbian - Serbo-Croatian

V. DURKIN

<p>Thermogravimetric and differential thermal analysis of Zinccomplexes Cadmiumcomplexes</p> <p>545.8:541.486</p>	<p>1. The Thermal Behaviour of Dimethylacetamid Complexes of Zinc and Cadmium Salts</p> <p>I. M. Glavas</p> <p>II. Laboratory of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	
<p>Calc. Phosphate of Dentine Enamel Dissolution</p> <p>547.46:541.8</p>	<p>1. Dissolution of Calcium Phosphate from Dentine and Enamel</p> <p>I. T. Petahagic</p> <p>II. F. Križić</p> <p>III. B. Topić</p> <p>IV. Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p> <p>V. Faculty of Stomatology Sarajevo</p>	

Kinetics Precipitation of Strontium Carbonate in Sr(NO₃)₂ — Na₂CO₃ Aqueous Solution

M. Slovenc, N. Vasilčić and B. Težak

Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, University
of Zagreb, Zagreb, Croatia, Yugoslavia

The conditions of the precipitation of strontium carbonate from aqueous solutions were determined in a wide range of strontium nitrate (from 3.0×10^{-1} to 1.0×10^{-4} mol dm⁻³) and sodium carbonate (from 1.0×10^{-1} to 1.0×10^{-4} mol dm⁻³) concentrations.

The kinetics of the transition from the homogeneous dynamic system to the heterogeneous quasi static system has been investigated by the tyndalometric light scattering technique, potentiometric determination of hydrogen ion concentrations.

From the obtained data the general precipitation diagrams have been derived in which the boundary precipitate — clear solution, and the inner structure of the system determined.

(3 figures, 11 references, original in Croato-Serbian-Serbo-Croatian)

F. KRLEŽA

The Behaviour of Brenzcatechinviollett in Water-Glycerine and Water-Triethanolamine Systems

V. Durkin

Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry Faculty
of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herze-
govina, Yugoslavia

The behaviour of brenzcatechinviollett was investigated spectrophotometrically in mixed water-glycerine and water-triethanolamine (TEA) systems, in slightly acid (acetate buffer), slightly alkaline (phosphate buffer) and alkaline (ammonia buffer) media. The concentrations of glycerine and TEA in systems varied from 2,67 M to 10,67 M, and 0,3 M to 1,2 M, respectively.

It was found that in slightly acid medium glycerine and TEA have no influence on absorption spectra of brenzcatechinviollett. In slightly alkaline medium, in presence of glycerine and TEA, absorption maxima show a slight shift toward higher wave-lengths, and have higher optical densities. In alkaline medium, absorption spectra of brenzcatechinviollett in water-glycerine and water-TEA medium, have two maxima (in water medium only one) and optical density decreases with increasing concentrations of TEA and glycerine, specially.

(3 figures, 1 table, 4 references, original in Serbo-Croatian-Croato-Serbian)

F. KRLEŽA

1. The Behaviour of Brenzcatechinviololett in Water-Glycerine and Water-Triethanolamine Systems
- I. V. Durkin
- II. Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Behaviour
Brenzcatechinviololett of
Water-Glycerine
Water-Triethanolamine

1. Kinetics Precipitation of Strontium Carbonate in $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ Aqueous Solution
- I. M. Slovinc
- II. N. Vasilic
- III. B. Tezak
- IV. Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, Yugoslavia

Kinetics precipitation
Strontium carbonate of
Aqueous solution of
 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$

Hydrazones and Osazones of Theobromin-8-hydrazin with Monosacharides

K. Dursun, M. Hadžić, A. Hadžić

Laboratory of Organic Chemistry and Biochemistry, Institute of Chemistry Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Theobromin-8-hydrazin was converted into following hydrazones and osazones:

D-glucose-theobromin-8-osazone, $C_{20}H_{26}O_8N_{12}$, M.p. 303—4°;

D-mannose-theobromin-8-osazone, $C_{20}H_{26}O_8N_{12}$, M.p. 303°;

D-galactose-theobromin-8-osazone, $C_{20}H_{26}O_8N_{12}$, M.p. 320°;

D-arabinose-theobromin-8-osazone, $C_{19}H_{24}O_4N_{12}$, M.p. 314°;

D-glucose-theobromin-8-hydrazone,

D-mannose-theobromin-8-hydrazone,

D-galactose-theobromin-8-hydrazone,

D-arabinose-theobromin-8-hydrazone.

1 figure, 1 table, 3 references, original in Croato-Serbian-Serbo-Croatian)

A. NIKOLIN

Decarbonilation of Ethyl Formate and Formic Acid in H_2SO_4 of High Concentration

T. Ribar and A. Papo

Laboratory of Physical Chemistry, Institute of Chemistry Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

The kinetics of decarbonilation of ethyl formate and formic acid in concentrated sulfuric acid solution has been investigated. Addition of H_2SO_4 causes lowering of the rates of formic acid decarbonilation.

(1 figure, 3 tables, 8 references, original in Serbo-Croatian-Croato-Serbian)

V. MILIČEVIĆ

Dissocitaion Constants of Formic Acid in the Mixed Solvents

T. Ribar, B. Škundrić, N. Čegar and J. Penavin

Laboratory of Physical Chemistry, Institute of Chemistry Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, and Laboratory of Physical Chemistry, Technological Faculty, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Dissociation constants of formic acid in mixed solvents, ethanol — water and dimethylformamide — water have been determined by conductometric method.

(1 table, 6 references, original in Serbo-Croatian-Croato-Serbian)

V. MILIČEVIĆ

<p>547.94</p> <p>Thebromin-8-osazone Thebromin-8-hydrazone prepared</p>	<p>GHTBH — 26</p> <p>1. Hydrazones and Ozones of Thebromin-8-hydra- zin with Monosaccharides</p> <p>I. K. Dursun II. M. Hadzić III. A. Hadzić IV. Laboratory of Organic Chemistry and Biochemi- stry, Institute of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	
<p>541.132:547.29</p> <p>Ethyl formate of Formic acid of H_2SO_4 Decarbonilation</p>	<p>GHTBH — 27</p> <p>1. Decarbonilation of Ethyl Formate and Formic Acid in H_2SO_4 of High Con- centration</p> <p>I. T. Ribar II. A. Papo III. Laboratory of Physical Chemistry, Institute of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bos- nia and Herzegovina, Yu- goslavia</p>	
<p>541.124:547.29</p> <p>Dissociation constants of Formic Acid Mixed Solvents</p>	<p>GHTBH — 28</p> <p>1. Dissociation Constants of Formic Acid in the Mi- xed Solvents</p> <p>I. T. Ribar II. B. Skundrić III. N. Čegar IV. J. Penavrn V. Laboratory of Physical Chemistry, Institute of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, La- boratory of Physical Che- mistry, Technological Fa- culty Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, Yugo- slavia</p>	

INFRARED SPECTRA OF METALLOCHELATES CONTAINING p-CUMENOYLACETONE AND 1,6-DIARYL-1, 3, 4, 6-HEXANE TETRO- NE LIGANDS

M. Laćan and H. Džanić

Received January 10, 1974.

Institute of Organic Chemistry, Department of Biotechnology, Technological Faculty,
University of Zagreb, Croatia, and »Saniteks«, Sanitary Materials Factory, Velika
Kladuša, Bosnia and Hercegovina, Yugoslavia

Infrared spectra of previously undescribed representa-
tives of known types of metalochelate complexes(I) and of
novel types of metalochelates(II) were studied to obtain bet-
ter knowledge of these structures. The particular compo-
unds investigated were

(I) p-Cumenoylacetone chelates with Cu(II), Ni(II), Co(II)
and Fe(III), and

(II) 1,6-Diphenyl-1,3,4,6-hexane tetrone (a), and 1,6-di-p-
cumenyl-1,3,4,6-hexane tetrone (b) chelates with Cu(II),
Ni(II), Fe(II), and Fe(III).

Spectra of these compounds were compared to those of
some known β -diketone chelates. Particular notice was
taken of structures comprising two, three, four, and six
chelate rings. The number of chelate rings in a complex
did not substantially affect its infrared absorption.

During the past two decades much attention was devoted to the
study of preparation and structural properties of metalochelates formed
by β -diketones¹⁻¹⁷ and other polyoxo-compounds such as 1, 3, 5-pentane
triones¹⁸, and 1, 3, 5, 7-heptane tetrone¹⁹. Interest in these complexes was
warranted by their manifold potential usefulness, e. g. as catalysts, ti-
tration indicators, and as energy acceptors in energy-transfer processes.

Metallochelates obtained with polyoxo-ligands may form one or
several chelate rings, thus giving complexes such as on Fig. 1.

Infrared spectra of various acetylacetone (acac) chelates have been
studied by several authors. K. Nakamoto³ investigated the Zn(II), Co(II),
Ni(II), Cu(II), Pd(II), Be(II), Cr(III), Fe(III), and Al(III) complexes. R.
Merke and E. Funk⁴ studied those with Li(I), Na(I), and K(I). Complexes
with Al(III), Ga(III), and In(III) were studied by R. A. Plane⁵ and C.
Đorđević⁶, such with U(IV), Th(IV), and Ce(IV) by T. Yoshida⁹, and again,
Cu(II) and Hg(II) complexes were studied by H. Musso¹³⁻¹⁵. Interestingly,
the different groups of authors sometimes assign specific ir-bands to
vibrations of different bonds^{3, 4, 15}.

This paper is concerned with the synthesis of *p*-cumenoylacetone chelates with Cu(II), Ni(II), Co(II), and Fe(III) of known general β -diketone chelate type but individually hitherto undescribed, and novel-type metallochelates of 1, 6-diaryl-1, 3, 4, 6-hexane tetrones with Cu(II), Ni(II), Fe(II), and Fe(III), with phenyl or *p*-cumenyl groups as the aryl rests — prepared and studied here for the first time. The structural types obtained are summarized on Scheme I.

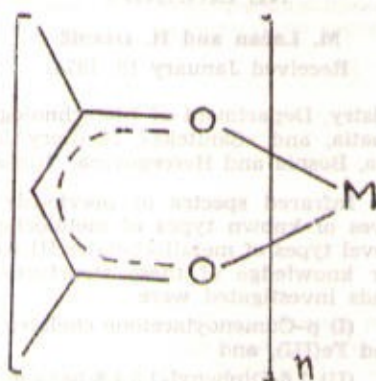


Fig. 1

EXPERIMENTAL

All mp's (Kofler block) uncorrected. Mass spectra were recorded at 70 ev by means of a Atlas CH4 mass spectrometer. Ir spectra were recorded with KBr pellets on a Perkin Elmer Infracord 221 spectrophotometer.

p-Cumenoylacetone and its copper(II) chelate, 1,6-diphenyl-1,3,4,6-hexanetetrone²¹ and 1,6-di-*p*-cumenyl-1,3,4,6-hexane tetrone²² were prepared by previously reported procedures.

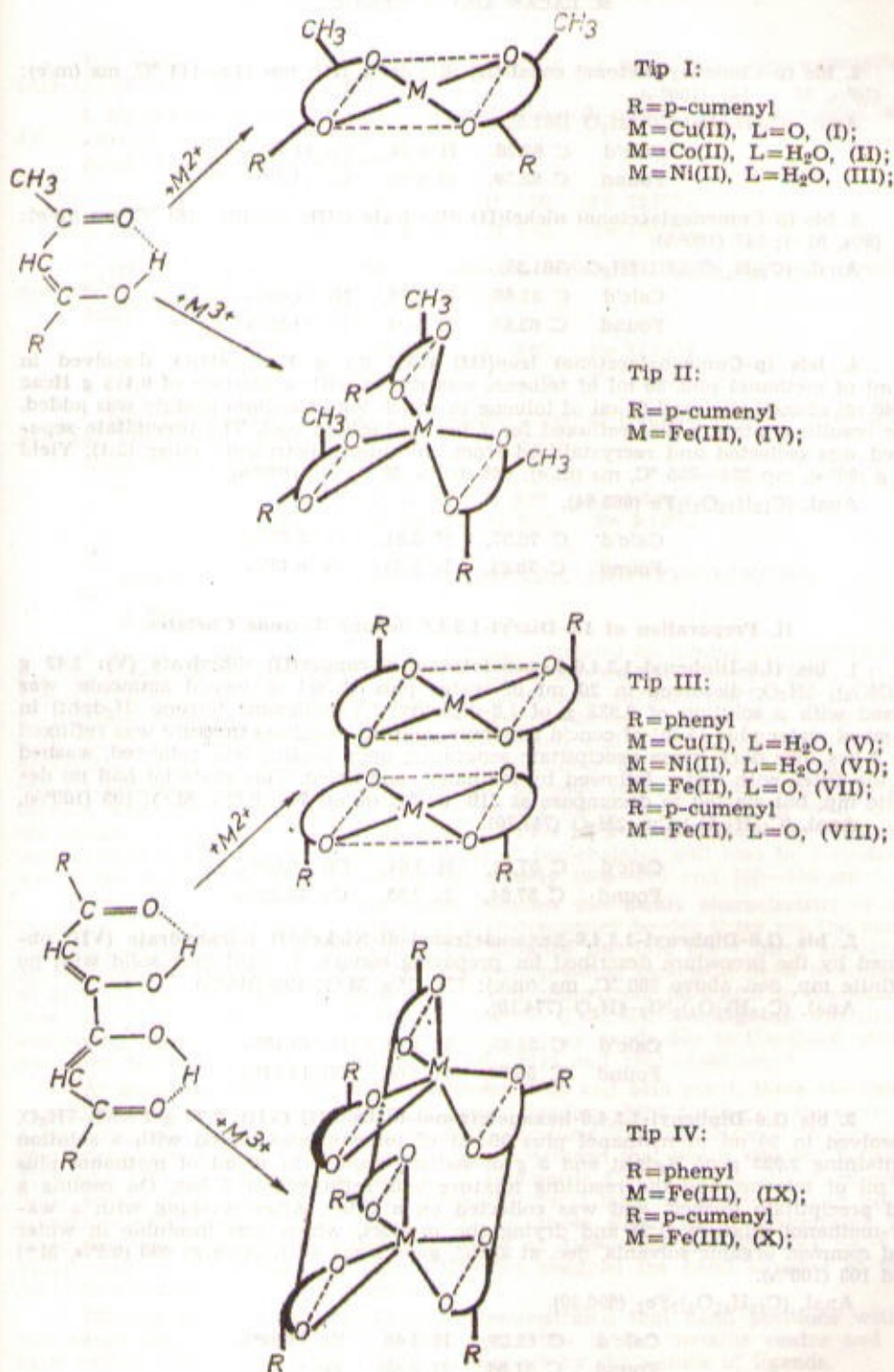
I. Preparation of *p*-Cumenoylacetone Chelates

1. bis (*p*-Cumenoylacetono) copper(II) (I): 2.41 g Cu(NO₃)₂·3H₂O was dissolved in 25 ml of water plus 25 ml of conc'd ammonia and mixed with a solution of 4.09 g *p*-cumenoylacetone (Hcac) in 25 ml of water plus 10 ml of conc'd ammonia. The resulting mixture was refluxed for 1 hr and the light-green product separating upon cooling was collected and recrystallized from chloroform-petroleum ether (2:1). Yield 4.2 g (84%). Mp 227–228°C. ms (m/e): 469 (3%, M⁺); 147 (100%).

Anal. (C₁₃H₁₅O₂)₂Cu·2H₂O (501.52).

Calc'd	C 66.43,	H 6.43,	Cu 13.51%.
Found	C 66.48,	H 6.72,	Cu 13.49%.

The next two preparations were carried out in the same way using the appropriate amounts of salts.



Scheme I — A summary of chelates formed by p-cumenoylaceton and 1,6-diaryl-1,3,4,6-hexane tetrones

2. bis (p-Cumenoylacetone) cobalt(II) dihydrate (II): mp 112—114 °C, ms (m/e): 501 (10%, M⁺); 147 (100%).

Anal. (C ₁₃ H ₁₅ O ₂) ₂ Co·2H ₂ O (501.52):			
Calc'd	C 62.26,	H 6.84,	Co 11.75%.
Found	C 62.39,	H 6.70,	Co 11.70%.

3. bis (p-Cumenoylacetone) nickel(II) dihydrate (III): mp 180—181 °C, ms (m/e): 501 (5%, M⁺); 147 (100%).

Anal. (C ₁₃ H ₁₅ O ₂) ₂ Ni·2H ₂ O (501.35):			
Calc'd	C 62.66,	H 6.78,	Ni 11.60%.
Found	C 62.89,	H 6.93,	Ni 11.90%.

4. tris (p-Cumenoylacetone) iron(III) (IV): 2.7 g FeCl₃·6H₂O, dissolved in 20 ml of methanol plus 30 ml of toluene, was mixed with a solution of 6.415 g Hcac in 40 ml of methanol and 60 ml of toluene to which 5 g of sodium acetate was added. The resulting mixture was refluxed for 2 hrs and left to cool. The precipitate separated was collected and recrystallized from chloroform-petroleum ether (2:1). Yield 6.5 g (96%), mp 254—255 °C, ms (m/e): 665 (0.5%, M⁺); 147 (100%).

Anal. (C ₁₃ H ₁₅ O ₂) ₃ Fe (665.64):			
Calc'd	C 70.37,	H 6.81,	Fe 8.37%.
Found	C 70.27,	H 6.63,	Fe 8.42%.

II. Preparation of 1,6-Diaryl-1,3,4,6-hexane Tetrone Chelates

1. bis (1,6-Diphenyl-1,3,4,6-hexanetetrono)-di-copper(II) dihydrate (V): 2.42 g Cu(NO₃)₂·3H₂O, dissolved in 20 ml of water plus 15 ml of conc'd ammonia, was mixed with a solution of 2.923 g of 1,6-diphenyl-1,3,4,6-hexane tetrone (H₂dpht) in 20 ml of water plus 15 ml of conc'd ammonia, and the resulting mixture was refluxed for 2 hrs. The dark-green precipitate separating upon cooling was collected, washed on the filter with water followed by methanol, and dried. This material had no definite mp, but started to decompose at 310 °C. Ms (m/e): 746 (0.5%, M⁺); 105 (100%).

Anal. (C ₁₈ H ₁₂ O ₄) ₂ Cu ₂ ·2H ₂ O (747.70):			
Calc'd	C 57.82,	H 3.64,	Cu 16.98%.
Found	C 57.64,	H 3.55,	Cu 16.62%.

2. bis (1,6-Diphenyl-1,3,4,6-hexanetetrono)-di-Nickel(II) tetrahydrate (VI): obtained by the procedure described for preparing comp'd V, light-blue solid with no definite mp, dec. above 280 °C, ms (m/e): 774 (1%, M⁺); 105 (100%).

Anal. (C ₁₈ H ₂₄ O ₄) ₂ Ni ₂ ·4H ₂ O (774.10):			
Calc'd	C 55.85,	H 4.18,	Ni 15.18%.
Found	C 55.90,	H 4.08,	Ni 15.11%.

3. bis (1,6-Diphenyl-1,3,4,6-hexanetetrono)-di-iron(II) (VII): 2.77 g FeSO₄·7H₂O, dissolved in 20 ml of methanol plus 30 ml of toluene, was mixed with a solution containing 2.923 g of H₂dpht and 5 g of sodium acetate in 40 ml of methanol plus 60 ml of toluene, and the resulting mixture was refluxed for 2 hrs. On cooling a red precipitate formed, and was collected on a filter. After washing with a water-methanol mixture (1:2) and drying the product, which was insoluble in water and common organic solvents, dec. at 225°C, gave a ms with m/e's at 696 (0.5%, M⁺) and 105 (100%).

Anal. (C ₁₈ H ₁₂ O ₄) ₂ Fe ₂ (696.30):			
Calc'd	C 62.09,	H 3.48,	Fe 16.04%.
Found	C 61.98,	H 3.40,	Fe 15.75%.

The following preparations were prepared in the same way using appropriate amounts of iron salts and ligands.

4. bis (1,6-di-p-Cumenyl-1,3,4,6-hexanetetrono)-di-iron(II) (VIII): red solid, dec. 320 °C, ms (m/e): 618 (1% M⁺); 147 (100%).

Anal. (C₂₄H₂₄O₄)₂Fe₂ (864.46).

Calc'd	C 66.67,	H 5.60,	Fe 12.92%.
--------	----------	---------	------------

Found	C 66.60,	H 5.45,	Fe 12.72%.
-------	----------	---------	------------

5. tris (1,6-Diphenyl-1,3,4,6-hexanetetrono)-di-iron(III) (IX): dark-red powder, dec. 205 °C, ms (m/e): 292 (2% M⁺); 105 (100%).

Anal. (C₁₈H₁₂O₄)₃Fe₂ (988.60).

Calc'd	C 65.59,	H 3.67,	Fe 11.29%.
--------	----------	---------	------------

Found	C 65.37,	H 3.70,	Fe 11.40%.
-------	----------	---------	------------

6. tris (1,6-di-p-Cumenyl-1,3,4,6-hexanetetrono)-di-iron(III) (X): dark-red powder, dec. 340 °C, ms (m/e): 984 (1% M⁺), 147 (100%).

Anal. (C₂₄H₂₄O₄)₃Fe₂ (1241.14).

Calc'd	C 69.67,	H 5.86,	Fe 9.99%.
--------	----------	---------	-----------

Found	C 69.53,	H 5.70,	Fe 9.12%.
-------	----------	---------	-----------

DISCUSSION OF INFRARED SPECTRA AND CONCLUSIONS

p-Cumenoylacetone Chelates

It is well known that ir spectra of metallochelates containing acac-ligands²⁻¹⁰ are characterized by absorption bands in the 1600—200 cm⁻¹ range. Some of the bands appearing between 1600 and 900 cm⁻¹ have been attributed to O ↔ C ↔ C ↔ O bond-group vibrations, whereas bands in the 900—400 cm⁻¹ range were assigned to such bonds and bond-groups as M—O (M=metal) and C ↔ C ↔ O. Literature data demonstrate that the position of bands corresponding to M—O bond vibrations in these complexes depends on the magnitudes of ionic radii, charges, ionization potentials, and crystal structure parameters of the metal component⁷, as well as on the nature of ligands²). Since ir absorption bands of β-diketone chelates obviously belong to two distinct subranges, the bands of cac-chelates will also be considered within the framework of two sub-ranges, namely 1600—700 and 700—400 cm⁻¹.

1600—700 cm⁻¹ Range: this range contains the bands characteristic of the chelate ring in general (Fig. 1). Near the high-frequency border there are the bands reflecting symmetric C ↔ O vibrations, for instance the 1578 cm⁻¹ band appearing on the (cac)₂Cu spectrum (Fig. 1, I). The corresponding (acac)₂Cu band is situated at 1570 cm⁻¹¹³. A similar up-scale shift when going from (acac)₂Cu to (cac)₂Cu is observed with bands produced by asymmetric C ↔ C ↔ C bond-group vibrations, situated at 1520 and 1527 cm⁻¹, respectively. Further bands due to C ↔ C ↔ C vibrations are distributed over the intervals 1530—1515 and 1505—1495 cm⁻¹.

At somewhat lower frequencies, between 1420 and 1410 cm⁻¹, there are bands possibly produced by symmetric C—H bond vibration. Still further down-scale lie some bands that can be assigned to specific vibrations by comparison with reported frequencies^{3, 4, 6-9, 13-15}. On this basis it was concluded that bands situated between 1280 and 1270 cm⁻¹ correspond, again, to symmetric C ↔ C ↔ C vibrations, whereas those within intervals 1186—1160 and 815—770 cm⁻¹ may be due to δ- and γ(CH) vibrations. Such assignments rest chiefly on those made by K Nakamoto³ for (acac)₂Cu, who ascribed the bands appearing at 1199—1185 and 800—764 cm⁻¹ to γ(CH), and by H. Musso¹⁴ for (acac)₂Hg, who assigned the band situated at 1281 cm⁻¹ to symmetric C ↔ C ↔ C vibration.

700—400 cm⁻¹ Range: K. Lawson⁷ demonstrated that band positions within this range depend almost solely on the properties of the metallic centre and its ionic radius, while being only slightly influenced by the nature of ligands.

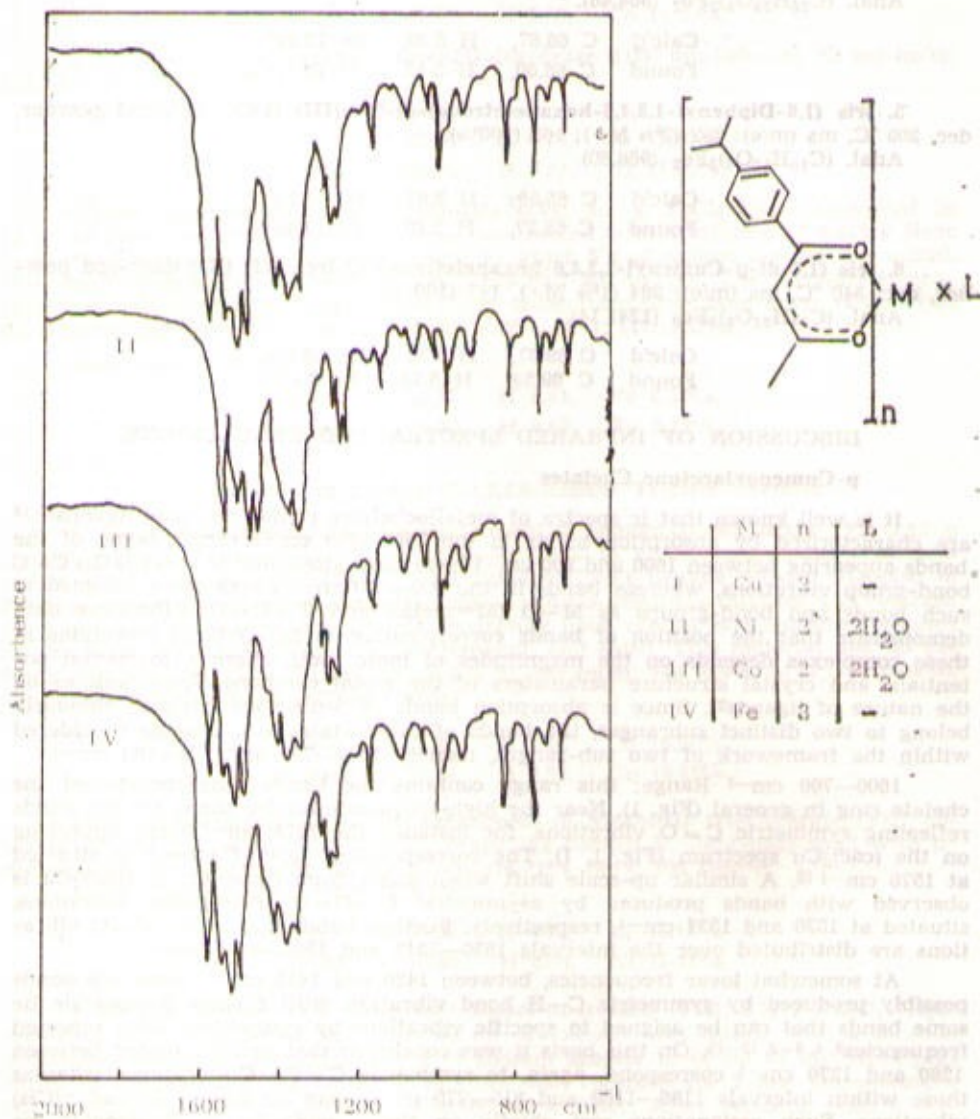


Figure 1. Infrared spectra of p-cumenoylacetone complexes.

However, disagreeing band assignments have been put forward in this range. H. Musso¹⁴, for instance, attributed the band appearing at 685 cm^{-1} on the $(\text{acac})_2\text{Hg}$ spectrum to ring deformation. K. Nakamoto³, in contrast, attributed the bands occurring between 697 and 673 cm^{-1} on the $(\text{acac})_2\text{Cu}$ spectrum to M—O vibrations. Therefore, we decided to refer, for comparison, to other reported data⁴⁻⁶. The ir absorption bands between 700 and 400 cm^{-1} on the spectra of *p*-cumenoylacetone chelates [Cu(II), Ni(II), Co(II), and Fe(III), I—IV] are thus assigned as shown on Table I: bands between 595 and 589 cm^{-1} are assumed to originate from $\text{C}=\text{C}$ and M—O vibrations, those between 555 and 535 cm^{-1} from $\text{C}=\text{C}$ and $\text{C}=\text{O}$, and finally those between 476 and 470 cm^{-1} from symmetric M—O vibrations.

1,6-Diaryl-1,3,4,6-Hexane Tetrone Chelates

In attempting ir-band assignments for this novel type of chelate we had to depend on those made for the *p*-cumenoylacetone chelates (preceding Section), since no suitable clues were available in the literature. The discussion of ir spectra will be based on the same sub-regions as before.

1600—700 cm^{-1} Range: With both, diphenyl- and di-(*p*-cumenyl) chelates, ir bands near the high-frequency border of this sub-range, namely those between 1590—1576 and 1555—1520 cm^{-1} , may correspond to $\text{C}=\text{O}$ vibrations, while the medium-strong bands between 1285 and 1265 cm^{-1} may be due to symmetric $\text{C}=\text{C}$ vibrations (Fig. 2, V—X). The bands between 1185 and 1175 cm^{-1} may reflect $\delta(\text{CH})$ overtone vibrations.

Band positions within the 1600—700 cm^{-1} sub-range are sensitive to the oxidation state of the central metal, as was observed with iron chelates where shifts of 15 cm^{-1} occur on passing from Fe(II) to Fe(III):

Band positions (cm^{-1})
for
1,6-Diaryl-1,3,4,6-Hexanetetrone
Ligands

	Diphenyl	Di-(<i>p</i> -Cumenyl)
Fe(II)	1060	1045
Fe(III)	1075	1060

Finally, the bands between 812 and 770 cm^{-1} are attributed to $\gamma(\text{CH})$ vibrations.

700—400 cm^{-1} Range: Absorption bands with frequencies in the upper part of this sub-range (700—660 cm^{-1}) reflect chelate-ring deformations, regardless of particular ligands (Fig. 3, V—X).

Aromatic-ring deformation in parent 1,6-diphenyl- and 1,6-di-(*p*-cumenyl)-1,3,4,6-hexane tetrone was formerly claimed to produce ir bands between 633 and 549 cm^{-1} ²². Spectra of chelates containing these compounds as ligands (shown on Fig. 3) exhibit corresponding bands between 595—590 and 555—535 cm^{-1} . Since these bands are shifted downscale with respect to non-chelated rings, and have low intensities, chelation may be assumed to weaken aromatic-ring deformations.

The 475—450 cm^{-1} interval comprises the bands corresponding to M—O vibrations, characteristic of the chelate type in question.

As *p*-cumenoylacetone-type chelates may contain two or three chelate rings, whereas those of 1,6-diaryl-1,3,4,6-hexanetetrone-type may form four or six rings, a comparison of their ir spectra should decide whether the number of rings is capable of affecting infrared absorption in these chelates. The obvious conclusion from such comparisons is that infrared absorption of chelates investigated in this paper is unaffected by the number of chelate rings in a complex.

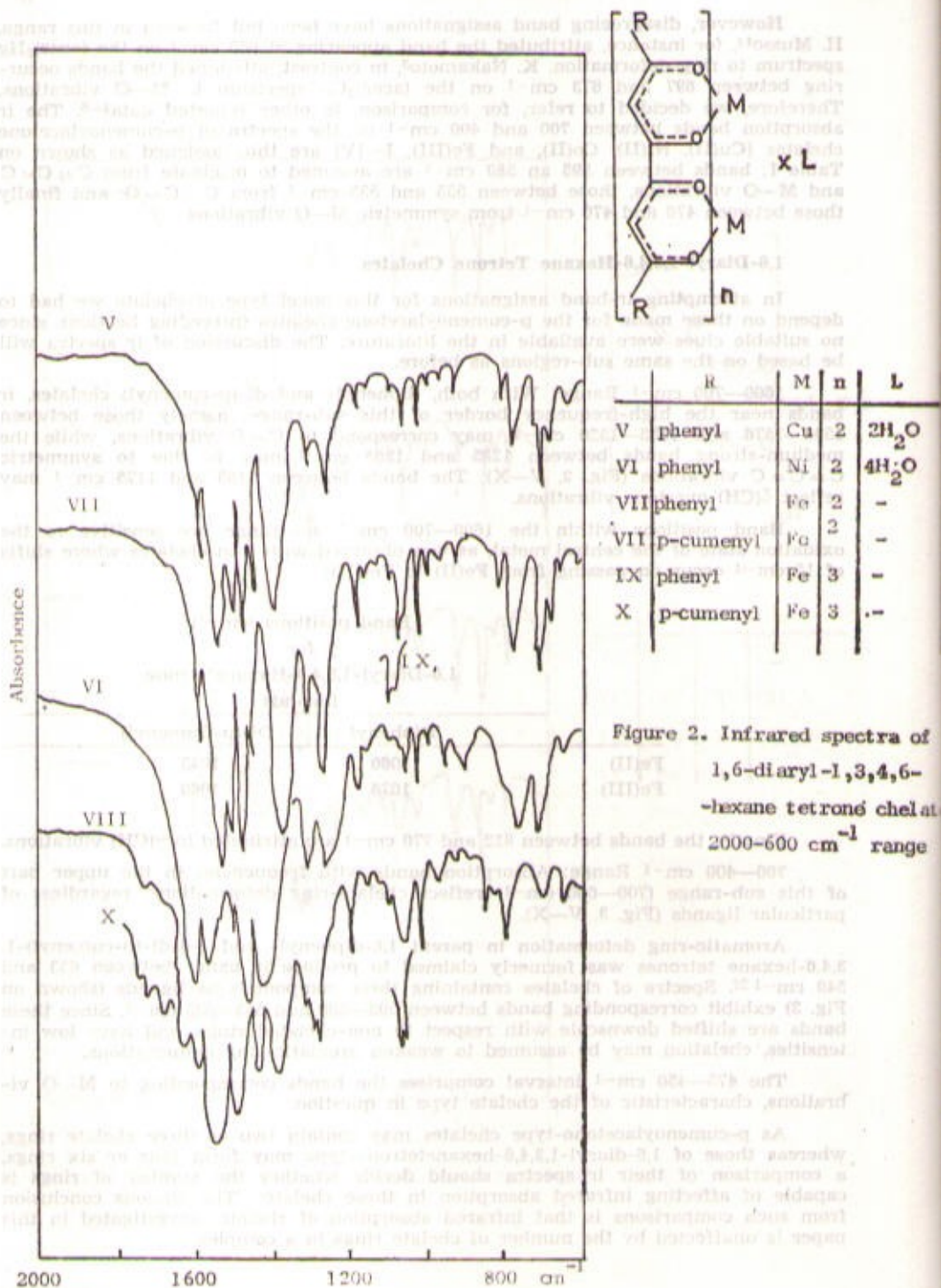
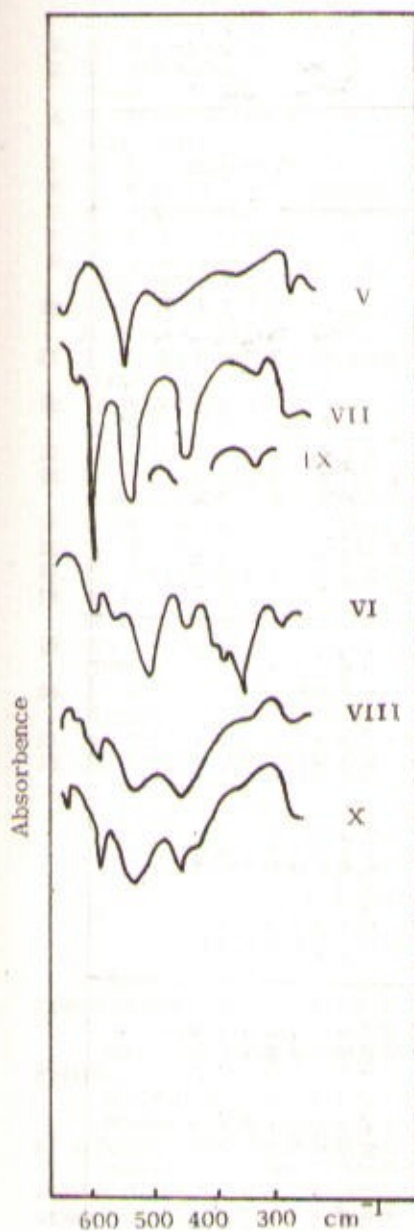


Figure 2. Infrared spectra of
1,6-diaryl-1,3,4,6-
hexane tetronol chelates
2000-600 cm^{-1} range



	R	M	n	L
V	phenyl	Cu	2	2H ₂ O
VI	phenyl	Ni	2	4H ₂ O
VII	phenyl	Fe	2	-
VIII	p-cumenyl	Fe	2	-
IX	phenyl	Fe	3	-
X	p-cumenyl	Fe	3	-

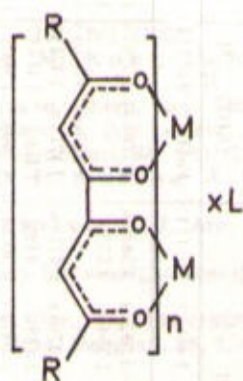


Figure 3. Infrared spectra of 1,6-diaryl-1,3,4,6-hexanetetronate chelates:
700 - 300 cm⁻¹ range

TABLE I. Band positions (cm^{-1}) and intensity of metalated esters p-cumenoyl acetone (p-HKac), 1,6-di-phenyl-1,3,4,6-hexane tetraone (H₂DH1) and 1,6-di-p-cumenyl-1,3,4,6-hexane tetraone (H₂KH1), [M-Ni-gal1]

(p-Kac) ₂ M		(DH1) ₂ M		F		K.NAKAMOTO ³		H ₂ MUSSO ¹¹⁻¹³	
Ni(II)	Co(II)	Ni(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	(acac) ₂ Alq	Assignment
1370s	1590s	1590s	1590s	1582s	1588s	1576s	1570s	1601-1570 ν_{as} (C=C)	ν_{as} (C=C)
1340m	1553m	1554vs	1554w	1554w	1555w	1520s	1520s	1601-1521 ν_{as} (C=O)	ν_{as} (C=C)
1520vs	1530s	1515s	1520vs			1480s	1471vs	1523-1455 ν_{as} (C-O)	ν_{as} (C=C)
1505s	1495s	1502vs	1502s	1470s	1471vs	1471vs	1471vs	1415-1385 ν_{as} (CH)	ν_{as} (C=C)
1410m	1420vs	1418vs	1420vs	1448w	1448w	1416s	1416s	1387-1356 ν_{as} (CH)	ν_{as} (CH)
1300w	1308w	1302w	1304w	1300w	1305w	1360s	1360s	1298-1261 ν_{as} (C=C)	ν_{as} (C=C)
1280m	1290m	1285m	1290m	1255m	1265m	1265s	1265s		ν_{as} (C=C)
1273m	1270m	1280m	1280m						δ (CH)
1186w	1182w	1185w	1185m	1178w	1180s	1185s	1185s	1199-1185 ν (CH)	
1075w	1108s	1100s	1102w	1060w	1075w	1095w	1095w		
1030w	1015s	1040s	1051s			1045s	1065s		
960w	1020w	1018w	1020w			1025w	1025w		
	960w	953w	960w			930w	963w		
	855s	853s				805s	800s	800-764 ν (CH)	
780m	778m	778s	780s			780m	770m		
710m	710s	710s	708s			708s	708s		
595w	589w	595w	595w			590s	590s	697-663 ν (M-O)	685
535s	543s	543s	535s			535m	535m	676-654 ν (C-CH ₃) + (M-O)	652
475w	475w	476w	470w			462m	465m	633-549 δ (C-C-O)	611
						462m	465m	500-422 ν (M-O)	455
								386-289 ν (M-O)	
								278-176	

REFERENCES

1. K. Nakamoto, P. J. McCarthy, S. J., Spectroscopy and structure of metal chelate compounds, John Wiley New York, London, Sydney, 216—282 (1968).
2. K. Nakamoto, P. J. McCarthy, A. E. Martell, *Nature*, **183**, 459 (1959).
3. K. Nakamoto, A. E. Martell, *J. Chem. Phys.*, **32**, 588 (1960); *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1066 (1961) and 1272 (1961).
4. R. Mecke, E. Funk, *Z. Electrochem. Ber. Bunsengesel. phys. Chem.*, **60**, 1124 (1956).
5. R. E. Hester, R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, **3**, 13 (1964).
6. C. Đorđević, *Spektrochim. Acta*, **17**, 448 (1961).
7. K. Lawson, *Spektrochim. Acta*, **17**, 248 (1961).
8. R. D. Gillard, H. G. Silver, J. Wood, *Spektrochim. Acta*, **20**, 63 (1964).
9. T. Joshimura, C. Miyake, S. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2096 (1973).
10. C-H, S. Yu, G. R. Rossman, H. B. Gray, G. S. Hammond, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.*, **11**, 5990 (1972).
11. I. Yoshida, Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2768 (1972).
12. W. D. Courrier, C. J. L. Lock, G. Turner, *Can J. Chem.*, **50**, 1797 (1972).
13. H. Musso, H. Jungo, *Chem. Ber.*, **101**, 801 (1968).
14. B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. Musso, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **10**, 4, 225 (1971).
15. R. Allmann, K. Flatau, H. Musso, *Chem. Ber.*, **105**, 3067 (1972).
16. H. F. Holtzclaw, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3318 (1957).
17. E. Danilezuk, *Ann. Soc. Chim. Polonorum*, **46**, 999 (1972).
18. R. L. Lintvedt, L. L. Borer, D. P. Murtha, J. M. Kuszaj, M. D. Glick, *Inorg. Chem.*, **13**, 18 (1974).
19. Bornice Andrelezyk, R. L. Lintvedt, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8633 (1972).
20. J. Harvud, *Promišlenoe primenenie Metaloorganičeskij soedinenij, prevod, Himija, Leningrad*, (1970).
21. E. Brömmel, L. Claisen, *Chem. Ber.*, **21**, 1134 (1888).
22. M. Laćan, H. Džanić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **38**, 7, 475 (1973).

SAŽETAK

**Infracrveni spektri metalohelata p-kumenoilacetaona i
1, 6-diaril-1, 3, 4, 6-heksantetrona**

M. Laćan i H. Džanić

Radi izučavanja grade metalohelatnih molekula novih spojeva (1) i novih tipova spojeva (2) proučavani su infracrveni spektri:

(1) p-Kumenoilacetaona, (p-HKac) sa Cu(II), Ni(II), Co(II) i Fe(III).

(2) a. 1,6-Difenil-1,3,4,6-heksantetrona, (H₂DHT) sa Cu(II), Ni(II), Fe(II) i Fe(III).

b. 1,6-Di-p-kumenil-1,3,4,6-heksantetrona, (H₂KHT) sa Fe(II) i Fe(III).

Izvršena je komparacija vrpca infracrvenih spektara metalohelata novog tipa sa vrpca poznatih metalohelata tipa β-diketona.

Posvećena je pažnja strukturi metalohelata sa dva, tri, četiri ili šest pseudoaromatiziranih prstenova. Utvrđeno je, da broj helatnih prstenova znatnije ne utječe na apsorbciju u infracrvenom spektru.

ZAVOD ZA ORGANSKU KEMIJU BIOTEHNOLOŠKOG ODJELA,
TEHNOLOŠKOG FAKULTETA, SVEUČILIŠTA, ZAGREB,
HRVATSKA I TVORNICA SANITETSKOG MATERIJALA
»SANITEKS« VELIKA Kladusa, BOSNA I HERCEGOVINA

Primljeno 10. januara 1974.

DETERMINATION OF PHENOLIC GLUCOSIDES IN PLANT MATERIAL

547.918

Original Scientific Paper

A Nikolin, B. Nikolin, and R. Knežević-Grujić

Received November 24, 1974.

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo,
Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

A method for the determination of salicin, populin and tremuloidin in plant material is described. After extraction and separation on a thinlayer, the phenolic glucosides were hydrolysed with hydrochloric acid and the obtained solution of phenolic aglycones was coupled in alkaline solution with diazotised p-nitroaniline.

Method for the determination of micro quantities of phenolic glucosides in plant material are of great importance in phytochemistry and pharmacognosy. Phenolic glucosides of the salicin group are present in the bark of various *Populus* sorts. Glucoside salicin shows analgetic, antipyretic and antirheumatic effects and represent a pharmacologically very valuable substance. The determination of phenolic glucosides in plant material was mainly carried out by physical and biochemical methods^{1, 2, 3}. Using diazotised p-nitroaniline, Smith and King⁴ developed a method for colorimetric determination of steam volatile phenols in cigarette smoke condensate. Searching for a new method for determination of phenolic glucosides we applied Smith procedure.

Phenolic glucosides were isolated from bark of *Populus tremula* or *Salix alba* by extraction with ethanol and separated by means of thin layer chromatography using chloroform — methanol (4 : 1) solvent. The separated glucosides were located with sulphuric acid⁵. The bands corresponding to the individual glucosides were scraped off, treated with ethanol and the solution of glucosides hydrolysed with hydrochloric acid.

The hydrolysed phenolic glucosides were coupled with diazotised p-nitroaniline in alkaline solution at 5°C and the absorption maximum was determined. The λ_{max} for coupled saligenin obtained by hydrolysis of salicin (o-hydroxymethylphenyl- β -D-glucopyranosid), populin (6-benzoylsalicin) or tremuloidin (2-benzoylsalicin) was found to be at 507 nm. Using the same procedure, absorption maximum for unhydrolysed salireposid (2-hydroxypopulin) was determined and found to be at 520 nm.

This work was supported in part by the Republic community for research work, Sarajevo.

The effects of pH of solution and temperature on the intensity of the colour of the azo dye was examined. The pH range from 8—13 was covered by adding increasing volumes of 0.1N sodium hydroxide and the optical density of the prepared solutions was measured at 507 nm for salicin. The results show that the intensity of azo dye is constant over pH range of 9—12. To keep the pH of the solution within the limits previously described, a boric acid-potassium chloride-sodium hydroxide buffer was used. The optical density of the azo dye solution did not change during 24 hours.

EXPERIMENTAL

Extraction of phenolic glucosides from plant material

The powdered bark of *Populus tremula* or *Salix alba* was extracted in a Soxhlet apparatus with 96% ethanol for 3 hours and the ethanol extract concentrated to small volume.

Thin-layer chromatography

The known volumes of a solution of glucosides obtained by extraction from plant material and of ethanol solutions of reference glucosides were applied on silica-gel plates and developed in chloroform-methanol (4:1) solvent. The separated glucosides were located with 50% sulphuric acid in ethanol and identified by their R_f values (salicin 0.29; populin 0.60; tremuloidin 0.64; salirepoxid 0.44).

The bands corresponding to the individual glucosides were scraped off and transferred with great care to a 10 ml calibrated flask and filled to the mark with ethanol. After shaking, the contents of the flasks were poured into centrifuge tubes and centrifuged for 10 minutes. The clear supernatant solutions were submitted to acid hydrolysis.

Absorption maximum of the azo dyes produced by coupling of hydrolysed glucoside with diazotised p-nitroaniline.

The absorption spectrum of the red colour obtained with 100 μ g of hydrolysed salicine (populin or tremuloidin) after coupling with diazotised p-nitroaniline in alkaline solution was determined and found to be at 507 nm.

Reagents

p-Nitroaniline hydrochloride solution. Transfer 1 g of p-nitroaniline to 100 ml calibrated flask which contains 20 ml of hydrochloric acid ($D=1.18$) and dilute with water up to the mark.

Sodium nitrite 2.2% aqueous solution

Sodium hydroxide 0.2N and 0.1N

Hydrochloric acid 2N

Diazonium salt of p-nitroaniline

Solution I. Transfer with pipette 10 ml of p-nitroaniline solution to a 100 ml calibrated flask and dilute with water up to the mark.

Solution II. To another 100 ml calibrated flask transfer 10 ml sodium nitrite solution and dilute up to the mark. Cool the solution below 5°C before use.

Transfer with a pipette 45 ml of solution I to a dry beaker, immersed in ice-bath and add from the burette 10 ml solution II (until blue colour is obtained tested with starch-iodine paper). Diazonium salt solution is usable for several hours if kept on ice in dark.

Buffer solution. Dissolve 1.55 g of boric acid and 1.86 g of potassium chloride in 125 ml distilled water in 500 ml calibrated flask. Add 110 ml of 0,2N sodium hydroxide and dilute with water up to the mark. If the pH of buffer solution is lower than 9,8 adjust to this value by adding sodium hydroxide solution.

Stock solution of glucosides

Glucoside (salicin, populin or tremuloidin) 0,2% in ethanol (1 ml of solution contains 2 mg of glucoside). The standard solution of glucosides must be prepared before use.

Preparation of calibration graphs

Heat in covered test tube 1 ml of standard solution of glucoside with 0.7 ml of 2N hydrochloric acid, 20 minutes on 60°C. Cool the hydrolysed glucoside and transfer it to 10 ml calibrated flask and dilute with water. From the obtained solution transfer with mickropipette volumes of 0.1—0.8 ml (covering a range from 20—160 µg of glucoside) to the 100 ml calibrated flasks, add 20 ml of buffer solution, 10 ml of 0.1N sodium hydroxide and immerse the flasks in the ice-bath for 15 minutes. After cooling add 5.5 ml of diazonium salt and dilute with sodium hydroxide 0.2N up to the mark. Keep on ice for 15 minutes and read the optical density at 507 nm.

Deteremination of glucosides in plant material

Transfer to test tube 1 ml of supernatant solution, add 0.7 ml of 2N HCl and heat for 20 minutes on water bath at 60°C. After cooling to the room temperature transfer the hydrolysed glucoside to the 100 ml calibrated flask and treat as mentioned above.

DISCUSSION

The obtained results show that phenolic glucosides salicin, populin and tremuloidin can be determined after hydrolysis by coupling their aglycones with diazotised p-nitroaniline in alkaline solution. The λ_{max} for the coupled saligenin aglycone of salicin, populin and tremuloidin was found to be at 507 nm. The method is reproducible and the absorption values are directly proportional to the glucoside concentration from 10-160 µg. Ethanol was used as a solvent because of insolubility of populin and tremuloidin in water. The optical densities were measured with UNICAM SP 500 spectrophotometer.

REFERENCES

1. H. Thieme, *Pharmacie*, **19** (8) (1964) 535.
2. A. Persson, *J. Chromatog.*, **1** (1958) 269.
3. B. Dobrovol'ska, K. Twardowska, *Dissert, Pharm.*, **XVII**. 4 (1965) 537.
4. G. A. L. Smith, D. A. King, *Analyst*, **89** (1964) 305.
5. T. K. Estes, I. A. Pearl, *Tappi*, **50** (7) (1967) 318.

SAŽETAK

Određivanje fenolskih glikozida u biljnom materijalu

A. Nikolin, B. Nikolin i R. Knežević-Grujić

Razvijena je metoda za određivanje fenolskih glikozida salicina, populina i tremuloidina u biljnom materijalu. Nakon ekstrakcije i razdvajanja na tankom sloju fenolski glikozidi su hidrolizirani sa 2 N solnom kiselinom i dobiveni hidrolizirani

zati kuplovani sa diazotiranim p-nitroanilinom u alkalnoj sredini. Kako salicin, populin i tremuloidin sadrže saligenin kao aglucon, apsorpcioni spektri crveno obojenih kompleksa dobivenih kuplovanjem su identični. Apсорpcioni maksimum leži na 507 nm. Opštička gustoća je proporcionalna sa koncentracijom u granicama od 10—160 μg .

INSTITUT ZA HEMIJU,
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET,
UNIVERZITET SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 24. novembra 1974.

DISCUSSION

The obtained results show that phenolic glycosides salicin, populin and tremuloidin can be determined after hydrolysis by coupling their aglycones with diazotized p-nitroaniline in alkaline solution. The λ_{max} for the coupled saligenin aglycone of salicin, populin and tremuloidin was found to be at 507 nm. The method is reproducible and the absorption values are directly proportional to the glycoside concentration from 10–160 μg . Ethanol was used as a solvent because of insolubility of populin and tremuloidin in water. The optical densities were measured with UVICAM SP 500 spectrophotometer.

REFERENCES

1. H. Thierck, Pharmazie, 19 (1964) 323.
2. A. Perzon, J. Chromatogr. 1 (1958) 309.
3. B. Dobrovska, K. Twardowska, Diersch, Pharmaz. XVII (1962) 527.
4. G. A. L. Smith, J. A. King, Analyst, 89 (1964) 303.
5. W. K. Kiser, J. A. Pharm. Technol. 29 (1967) 318.

SAZETAK

Obradivanje fenolnih glikozida u njihovim materijalima

A. Nikolin, B. Nikolin i R. Knežević Grujić

U radu se opisuje postupak određivanja salicina, populina i tremuloidina u njihovim materijalima. Nakon etarifikacije i hidrolize u alkalnoj sredini, dobiveni saligenin, populin i tremuloidin su kuplovani sa diazotiranim p-nitroanilinom u alkalnoj sredini. Apсорpcioni spektri crveno obojenih kompleksa dobivenih kuplovanjem su identični. Apсорpcioni maksimum leži na 507 nm. Opštička gustoća je proporcionalna sa koncentracijom u granicama od 10—160 μg .

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF METHOXYACETATE AND ETHOXYACETATE COMPLEXES OF COBALT(II) AND NICKEL(II)

J. Savić and M. Savić

Received November 21, 1974.

Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

The formation of methoxyacetate and ethoxyacetate complexes with cobalt(II) and nickel(II) has been studied in aqueous solutions by determining the concentration of free ligand in the complex solutions. The measurements have been performed in a perchlorate medium of a constant ionic strength $I=2.00$ and at a constant temperature of $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The stability constants have been obtained by Fronaeus' graphical method and refined using the least square procedure »Gauss Z« due to R. S. Tobias.

Complexes of Co(II) and Ni(II) have been the subject of many investigations, but very little information about the methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of these metals is available in the literature. In general, the methoxyacetate and ethoxyacetate complexes with different metal ions have been investigated to a small extent, mainly in the last several years¹⁻⁷. The ethoxyacetates of nickel(II) were investigated potentiometrically with glass electrodes⁸, and the spectrophotometric method of corresponding solutions was used for the investigation of both methoxyacetates and ethoxyacetates of cobalt(II) and nickel(II)^{6,7}.

From the values of the stability constants given in the cited papers, it can be seen that the tendency of complex formation in the Co(II) and Ni(II) methoxyacetate and ethoxyacetate systems was rather weak. In such cases it is essential that the data upon which the calculations are based be subject to only small errors if reliable stability constants are to be obtained.

Moreover, to get the most reliable and comparable values of stability constants, it is very useful to examine the complex equilibria by two or more principally different experimental methods under the same experimental conditions.

We found it useful to examine the formation of methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of cobalt(II) and nickel(II) by potentiometric method, which is in principle different from the earlier used spectrophotometric method of corresponding solutions.

EXPERIMENTAL

Reagents

All chemicals were of analytical reagent grade, except methoxyacetic and ethoxyacetic acids (the products of »Fluka«, Buchs, Switzerland), which had the grade purum. These acids were purified by vacuum distillation¹. Aqueous solutions of the methoxyacetic and ethoxyacetic acids were standardized against a standard sodium hydroxide solution. The buffer solutions with a constant concentration of acid-to-salt ratio were made by partially neutralizing the standard solutions of the acids with sodium hydroxide. The metal perchlorates were prepared by adding a sufficient amount of perchloric acid to the nitrates of cobalt(II) and nickel(II). The solutions thus obtained were evaporated several times with perchloric acid until all the nitric acid and finally most of the perchloric acid were removed. The residual perchlorates were recrystallized twice from water. Metal concentrations in stock solutions were determined by electrolysis², while the remaining amount of perchloric acid was determined potentiometrically with a standard sodium hydroxide solution. Sodium perchlorate, »Fluka« puriss p. a., was used as obtained in adjusting the ionic strength of various solutions up to 2.0. The quinhydrone p. a. was a product of »Merck«, Germany.

Procedure

In the present investigation, the complex equilibria between Co(II) and Ni(II) and methoxyacetate and ethoxyacetate ions have been studied by means of indirect determination of the concentration of free ligand by measuring the hydrogen ion concentration in ligand buffer solutions. The Fronaeus' titration technique^{9,10} with 2 half-cell compartments was used. The potential differences E_{AB} and E_{AC} between the quinhydrone electrodes in the reference perchloric solutions in compartment A and respectively the metal-ligand solution in compartment B, and 2M sodium perchlorate solution in compartment C were determined by two separate titrations. The titrations were made with buffer solutions in which the concentrations of sodium alcoxyacetate and free alcoxyacetic acid were 1M and 1.5 M respectively (i. e. $\delta=1.5$).

For delivery of titrant the precision microburets »Metrohm« E 457 were used. During the titrations the solutions in the cell compartments were mixed magnetically. Potential differences were measured with a »Dynamco« DM 2022S digital voltmeter. The potentials attained their proper values almost instantly after addition of the buffer solution and were measured with a precision of 0.1 mV. Every titration series was repeated three times and the resulting electromotive forces E_{AB} and E_{AC} were reproducible usually within 0.2 mV. In later calculations the average values of E_{AB} and E_{AC} were used.

The equilibrium concentration of the alcoxyacetate ion ($[L]$) and the average number of ligands bound to a metal ion (\bar{n}) were calculated by a digital computer PDP8/E from the relations:

$$E_{AB} = 59.15 \log \frac{[H]_A}{[H]_B}$$

$$E_{AC} = 59.15 \log \frac{[H]_A}{[H]_C}$$

$$[L] = \frac{[H]_C}{[H]_B} \cdot \left[\frac{\delta C_L + C_M - [H]_B + [H]_C \cdot \left(\delta + \frac{C_M - [H]_B}{C_L} \right)}{\delta - \frac{[H]_C}{C_L}} \right]$$

$$\bar{n} = \frac{C_L + [H]_B - C_M - [L]}{C_M}$$

where $[H]_A$, $[H]_B$ and $[H]_C$ = hydrogen ion concentration respectively in compartment A, B and C;

C_L = stoichiometric concentration of the sodium alcoxyacetate in compartment B and C;

C_M = metal ion concentration in compartment B;

C_M = concentration of $HClO_4$ introduced with the metal ions;

$\delta = C_{M'}^0/C_L^0$ = ratio of stoichiometric concentrations of organic acid and its sodium salt in the buffer solution.

The titration arrangement as well as the notations and calculations used, have been described in earlier papers^{10, 11}.

RESULTS AND DISCUSSION

Tables 1—4 present the experimental values of E_{AB} and E_{AC} and the calculated values of $[L]$ and \bar{n} . The calculated \bar{n} and $[L]$ values were utilised for determination of stability constants by Fronaeus' graphical method¹². The values of stability constants obtained graphically, together with C_M , $\log [L]$ and \bar{n} values, were treated using Gauss Z program, devised by R. S. Tobias¹³ for non-linear least-squares refinement of equilibrium constants. Calculations were carried out with a »Honeywell« GE-120 digital computer. According to the program, the computer performed ten refinement cycles. The values of the stability constants and their standard errors obtained by both graphical and computational methods are given in Table 5.

The graphical and computational treatment of the experimental data show that in the $[L]$ -range covered by our measurements (up to about 350 mM), three mononuclear complexes were formed in all the investigated systems. However, in the nickel(II)-ethoxyacetate system, the value of the stability constant obtained for the third complex is very small (K_3 value is 0.7). The same situation was found by A. Sandell in the

ethoxyacetate systems of cadmium(II), nickel(II) and zinc(II)^{2, 3, 4}. Sandell pointed out that because the calculation of the stability constants had to be based on the differences between E_{AB} and E_{AC} values (E_{BC}), any systematic error in E_{AB} and E_{AC} values would have a great influence on the obtained values of the stability constants. This is especially the case when the differences between E_{AB} and E_{AC} values are small, as is the case in systems with a weak complexity, at higher $[L]$ values, where higher complexes are formed to a greater extent. Sandell pointed out that the determination of the stability constants of the higher complexes in these systems might be influenced by an unknown change in the liquid junction potential and in the activity coefficients caused by the exchange of a considerable part of the perchlorate ions by the ligand ions. So the significance of the obtained β_n values may therefore be much less than expressed by the stated limits of error. Besides that, it seems evident that in the systems where the complex formation is rather weak, i. e. where the differences between E_{AB} and E_{AC} values are very small, it would be better to use the Choppin's titration technique¹⁴ with 3 half-cells in series and measure this difference directly, as it has already been suggested by some authors¹⁰.

Table 1. Titration of Co^{2+} with methoxyacetate

$[H]_A = 9.78$ mM; $C_M^0 = 24.72$ mM; $C_H^0 = 1.92$ mM; $C_L^0 = 1000.0$ mM; $\delta = 1.500$; $V_s = 10.00$ ml

Volume/ml	E_{AB}/mV	E_{AC}/mV	$[L]/mM$	\bar{n}
0.10	68.07	82.06	6.64	0.084
0.15	70.00	81.64	10.38	0.129
0.20	71.07	81.44	14.14	0.174
0.25	71.73	81.44	17.78	0.221
0.30	72.27	81.20	21.67	0.257
0.35	72.67	81.14	25.44	0.298
0.40	73.07	81.10	29.27	0.333
0.45	73.37	81.06	33.07	0.369
0.50	73.63	81.00	36.90	0.401
0.60	74.03	81.00	44.32	0.472
0.70	74.37	80.96	51.80	0.535
0.80	74.67	80.92	59.27	0.593
0.90	75.00	80.90	66.83	0.640
1.00	75.20	80.90	74.02	0.697
1.20	75.67	80.90	88.62	0.785
1.40	76.00	80.90	102.7	0.873
1.60	76.33	80.90	116.7	0.944
1.80	76.63	80.90	130.4	1.003
2.00	76.87	80.90	143.7	1.062
2.50	77.37	80.90	175.5	1.184
3.00	77.73	80.94	204.8	1.310
3.50	78.13	81.00	233.0	1.380
4.00	78.37	81.06	258.5	1.492
4.50	78.63	81.08	283.2	1.539
5.50	79.05	81.20	327.4	1.668
6.50	79.40	81.25	367.6	1.708
7.00	79.50	81.35	384.2	1.849

Table 2. Titration of Ni²⁺ with methoxyacetate[H]_A=9.78 mM; C_M⁰=24.21 mM; C_N⁰=1.02 mM; C_L⁰=1000.0 mM; δ=1.500; V₀=10.00 ml

Volume/ml	E _{AS} /mV	E _{AC} /mV	[L]/mM	$\log \bar{n}$
0.10	70.25	82.06	6.85	0.111
0.15	71.00	81.64	10.40	0.167
0.20	71.50	81.44	13.97	0.221
0.25	71.85	81.30	17.55	0.272
0.30	72.20	81.20	21.20	0.320
0.35	72.50	81.14	24.85	0.366
0.40	72.75	81.10	28.49	0.411
0.45	72.95	81.06	32.11	0.455
0.50	73.20	81.00	35.86	0.492
0.60	73.55	81.00	43.08	0.574
0.70	73.95	80.96	50.53	0.640
0.80	74.25	80.92	57.88	0.705
0.90	74.55	80.90	65.23	0.762
1.00	74.80	80.90	72.45	0.821
1.20	75.25	80.90	86.75	0.925
1.40	75.70	80.90	101.1	1.005
1.60	76.00	80.90	114.8	1.093
1.80	76.30	80.90	128.3	1.163
2.00	76.60	80.90	141.8	1.217
2.50	77.15	80.90	173.6	1.345
3.00	77.60	80.94	203.4	1.453
3.50	77.95	81.00	231.0	1.560
4.00	78.25	81.06	256.9	1.653
5.50	78.95	81.20	325.8	1.845
6.00	79.15	81.25	346.3	1.884
6.50	79.30	81.25	365.9	1.901
7.00	79.45	81.33	383.1	2.000

If we compare the first stability constants obtained in this work with the corresponding constants obtained spectrophotometrically^{6,7}, as well as with the first stability constant for the nickel(II) ethoxyacetates obtained by A. Sandell potentiometrically⁹ at somewhat lower ionic strength ($I=1.0$), it may be concluded that there is a very good agreement between the different values, except the spectrophotometric value for nickel(II) ethoxyacetate which is a little higher (our value given in this work for this constant is 11.9, Sandell's value is 10.5, and the spectrophotometric value is 14.9).

With regard to the stability of the methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of Co(II) and Ni(II), it is seen that the methoxyacetate complexes are a little more stable, although the basicity of both ligands is nearly the same¹⁵.

Table 3. Titration of Co^{2+} with ethoxyacetate
 $[\text{H}]_x = 9.78 \text{ mM}$; $C_M^0 = 24.72 \text{ mM}$; $C_H^0 = 1.92 \text{ mM}$; $C_L^0 = 1000.0 \text{ mM}$; $\delta = 1.500$; $V_0 = 10.00 \text{ ml}$

Volume/ml	E_{AB}/mV	E_{AC}/mV	$[\text{L}]/\text{mM}$	\bar{n}
0.15	76.53	87.06	10.81	0.108
0.20	77.63	86.78	14.80	0.141
0.25	78.40	86.74	18.72	0.177
0.30	78.90	86.70	22.61	0.213
0.40	79.67	86.66	30.44	0.278
0.45	79.97	86.64	34.37	0.308
0.50	80.17	86.60	38.24	0.339
0.60	80.60	86.60	45.99	0.396
0.70	80.90	86.58	53.82	0.451
0.80	81.17	86.58	61.19	0.503
0.90	81.40	86.62	68.57	0.558
1.00	81.63	86.64	75.99	0.605
1.20	82.03	86.68	90.59	0.691
1.40	82.37	86.70	104.9	0.765
1.60	82.63	86.78	118.5	0.851
1.80	82.93	86.82	132.3	0.908
2.00	83.23	86.88	145.8	0.956
2.50	83.70	87.00	177.0	1.103
3.00	84.13	87.12	206.5	1.216
3.50	84.50	87.28	233.8	1.334
4.00	84.90	87.38	260.5	1.370
4.50	85.20	87.58	283.9	1.492
5.00	85.57	87.68	308.1	1.475
5.50	85.87	87.80	330.2	1.490
6.00	86.03	87.92	349.4	1.601
6.50	86.23	88.08	367.5	1.707
7.00	86.40	88.18	385.2	1.775

From the obtained values for the stability constants it is also seen, that the methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ are more stable than the corresponding complexes of these metals with the acetate ion^{16, 17}. The same stability relations are found between the methoxyacetate, ethoxyacetate, and acetate complexes of copper(II)^{1, 19}. Since alkoxyacetate ions are considerably weaker bases than acetate ion, this greater stability of the alkoxyacetate complexes is attributed to a certain degree of helatation through the ether oxygen in the alkoxyacetate ions.

Table 4. Titration of Ni²⁺ with ethoxyacetate

 [H]_A = 9.78 mM; C_M^o = 24.21 mM; C_N^o = 1.02 mM; C_L^o = 1000.0 mM; δ = 1.500; V_o = 10.00 ml

Volume/ml	E _M /mV	E _{AC} /mV	[L]/mM	\bar{n}
0.15	78.35	87.06	11.19	0.127
0.20	78.75	86.78	15.03	0.170
0.25	79.25	86.74	18.92	0.208
0.30	79.55	86.70	22.76	0.248
0.35	79.88	86.68	26.63	0.283
0.40	80.05	86.66	30.45	0.320
0.45	80.25	86.64	34.30	0.354
0.50	80.35	86.60	38.06	0.391
0.60	80.70	86.60	45.72	0.453
0.70	80.95	86.58	53.28	0.513
0.80	81.25	86.58	60.93	0.562
0.90	81.45	86.62	68.26	0.621
1.00	81.65	86.64	75.60	0.672
1.20	82.00	86.68	90.04	0.768
1.40	82.35	86.70	104.4	0.842
1.60	82.65	86.78	118.2	0.923
1.80	82.95	86.82	132.0	0.980
2.00	83.25	86.88	145.4	1.029
2.50	83.75	87.00	177.0	1.167
3.00	84.25	87.12	207.1	1.249
4.00	85.05	87.38	261.6	1.370
5.00	85.70	87.68	309.3	1.469
6.00	86.15	87.92	350.7	1.587

Table 5. Stability constants

Ligand	Metal ion	β_1		β_2		β_3	
		graph.	comp.	graph.	comp.	graph.	comp.
Methoxyacetate	Co ²⁺	13.5	14.5 ± 0.4	46	40 ± 2	55	73 ± 4
	Ni ²⁺	18.0	19.5 ± 0.4	77	67 ± 3	115	151 ± 5
Ethoxyacetate	Co ²⁺	10.2	11.1 ± 0.6	31	27 ± 4	38	49 ± 6
	Ni ²⁺	12.0	11.9 ± 0.2	45	46 ± 2	36	32 ± 6

Acknowledgement. The authors are indebted to the Republic Fund for Scientific Work of the SR of Bosnia and Herzegovina for the financial aid provided for this work. Also, they wish to express their gratitude to Dr. Vl. Simeon for supplying the computer program. Our special thanks are due to the Computer center of the firm »Sipad«, Sarajevo, for the permission to use their Honeywell GE-120 computing unit for our calculations.

REFERENCES

1. A. Sandell, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 190.
2. A. Sandell, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 478.
3. A. Sandell, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 1561.
4. A. Skandell, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 1718.
5. A. Sandell, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 3391.
6. D. Tuhtar, J. Savić, and J. Savić, *Glasnik hem. i teh. BiH* **19/20** (1971—72) 11.
7. D. Tuhtar, M. Savić, and J. Savić, *Glasnik hem. i teh. BiH* **19/20** (1971—72) 19.
8. A. I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, Third Edition, Longmans, London, 1966, pp. 608, 613.
9. S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 100.
10. H. Thun and F. Verbeek, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27** (1965) 1813.
11. J. Savić and M. Savić, *Glasnik hem. i teh. BiH* **19/20** (1971—72) 32.
12. S. Fronaeus, *Doctoral Dissertation*, Lund, Sweden, 1948.
13. R. S. Tobias and M. Yasuda, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 1307.
14. G. R. Choppin and J. A. Chopporian, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **22** (1961) 97.
15. L. G. Sillén, and A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication No. 17, The Chemical Society, London, 1964, Supplement No. 1, Special Publication No. 25, The Chemical Society, London, 1971.
16. S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 1200.
17. I. Filipović, T. Matusinović, B. Mayer, I. Piljac, B. Bach-Druginović, and A. Bujak, *Croat. Chem. Acta* **42** (1970) 541.

IZVOD

Potencimetrijsko određivanje konstanti stabilnosti metoksiacetato- i etoksiacetato-kompleksa kobalta(II) i nikla(II)

J. Savić i M. Savić

Određene su konstante stabilnosti metoksiacetatnih i etoksiacetatnih kompleksa Co(II) i Ni(II) potencimetrijskom metodom mjerenja koncentracije slobodnog liganda u rastvorima kompleksa. Mjerenja su vršena u rastvorima konstantne jonske sile $I=2.00$ (NaClO_4) i konstantne temperature $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Konstante stabilnosti su određene grafičkom metodom prema S. Fronaeus-u, a zatim rafinirane na elektronskom računaru koristeći Gauss Z program.

HEMIJSKI INSTITUT,
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET,
UNIVERZITET SARAJEVO, SARAJEVO
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 21. novembra 1974.

GHTBH 20

545.37:541.127

Original Scientific Paper

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF METHOXYACETATE AND ETHOXYACETATE COMPLEXES OF INDIUM(III)

J. Savić and M. Savić

Received November 28, 1974.

Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Stability constants for methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of indium(III) were obtained from potentiometric data («free ligand» method), in aqueous solutions of a constant ionic strength 2.00 (NaClO₄) and constant temperature of 25±0.1°C. The stability constants were evaluated by Fronaeus' graphical method. Graphically determined values of the stability constants were refined by means of the Gauss Z program due to R. S. Tobias. The following values of cumulative stability constants were obtained:

Methoxyacetates: $\log \beta_1 = 2.77$; $\log \beta_2 = 4.68$;
 $\log \beta_3 = 5.75$; $\log \beta_4 = 6.64$
Ethoxyacetates: $\log \beta_1 = 2.78$; $\log \beta_2 = 4.85$;
 $\log \beta_3 = 5.75$; $\log \beta_4 = 6.73$

Methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of indium(III) seems not to have been investigated before. We thought it interesting to investigate these complexes and relate their stabilities to the other indium(III) complexes, especially to the indium(III) acetates.

By examining the alcoxyacetate complexes with different metals it was found that some metal ions, for example copper(II)¹, form more stable complexes with methoxyacetate and ethoxyacetate ions than with acetate ion. Since the alcoxyacetate ions are weaker bases than the acetate ion, this higher stability of the copper(II) alcoxyacetate complexes was attributed to a certain chelate effect of the alcoxygroup. The same relation in the stabilities seems to exist in the alcoxyacetates and acetates of nickel(II) and cobalt(II)^{2,3}. Inspecting the ethoxyacetate⁴ and acetate^{5,6} complexes of cadmium(II) and zinc(II), it is hard to make a close comparison, since the values of the stability constants for the acetate complexes of these metals, found in the literature, remarkably differ between each other. On the other hand, in the lead(II) complexes the alcoxy-group does not seem to have the stabilizing influence, and the lead(II) ethoxyacetates are weaker than the corresponding acetates⁷.

The present work is concerned with an attempt to obtain comparable values for the stability constants of the methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of indium(III). On the bases of the stability constants obtained, as well as the stability constants for indium(III) acetates investigated by N. Sundén⁸, it should be possible to judge whether in the indium(III) alcoxyacetate system the alcoxyacetate ions act as monodentate ligands only, or if there is some degree of chelation through the ether oxygen of the alcoxy-group.

For the present investigations the potentiometric method was applied.

EXPERIMENTAL

All chemicals were analytically pure, except methoxyacetic and ethoxyacetic acids, which had the grade purum (the products of »Fluka«). These acids were purified by vacuum distillation¹ and their aqueous solutions were standardized with a standard sodium hydroxide solution. The other chemicals and reagent solutions were the same as described before^{5, 9}.

The values of $[L]$ and \bar{n} were calculated from electromotive force measurements using quinhydrone electrodes. The Fronaeus' titration arrangement¹⁰ was used. All apparatus, experimental conditions, notations and calculations were as previously described^{9, 11}. The emfs E_{AB} and E_{AC} were stable and reproducible in general within 0.2 mV. Every titration series was at least three times repeated and in the remaining calculations the averaged values of E_{AB} and E_{AC} were used.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to avoid the hydrolytic reactions of indium(III) ions, the titrations were made with buffer solutions with a high concentration of the monocarboxylic acid relative to the concentration of sodium monocarboxylate. Moreover, the titrations were performed with two and three different buffer solutions in which the concentration of the acid to the concentration of its sodium salt has been varied widely, from the relation 4:1 to 10:1. The experimental curves representing $\bar{n}/[L]$ values against the equilibrium concentration of free ligand $[L]$, obtained with buffers of different acidities (figures 1 and 2) coincide within the limits of accidental error, and we therefore were allowed to neglect the hydrolytic reactions of In(III) ions in the investigated systems.

The titrations were also performed at two different metal concentrations (the initial values were 0.01 M and 0.02 M) in order to judge whether polynuclear complexes were formed. As it may be seen from figures 1 and 2, the $\bar{n}/[L]$ vs. $[L]$ curves obtained for different metal concentrations agree between themselves, indicating that the formation of polynuclear complexes may also be neglected.

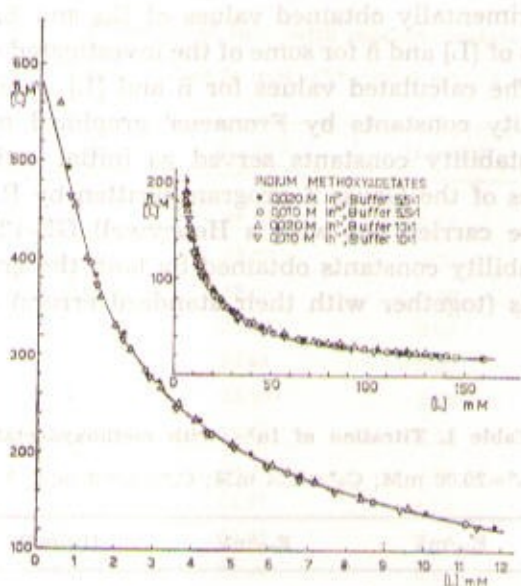


Fig. 1. $\frac{\bar{n}}{[L]}$ as a function of $[L]$ for the methoxyacetate system

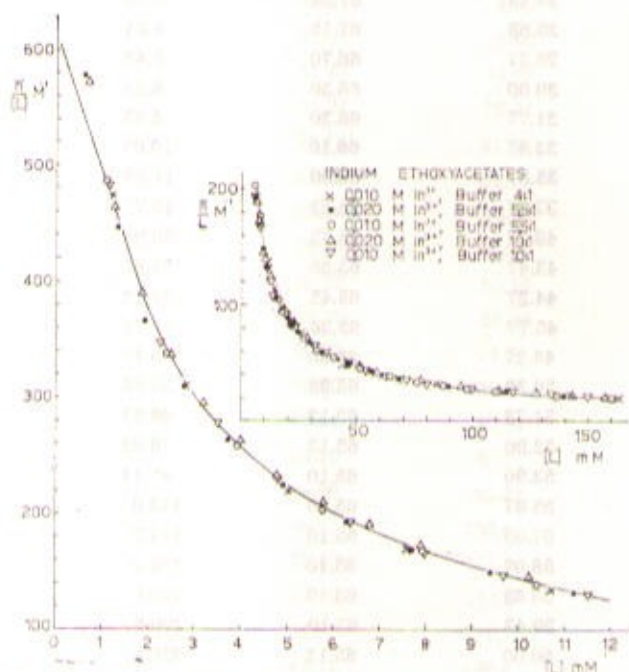


Fig. 2. $\frac{\bar{n}}{[L]}$ as a function of $[L]$ for the ethoxyacetate system

The experimentally obtained values of E_{AB} and E_{AC} , as well as the calculated values of $[L]$ and \bar{n} for some of the investigated systems are given in Table 1—5. The calculated values for \bar{n} and $[L]$ were then utilized to determine stability constants by Fronaeus' graphical method¹². Graphically obtained stability constants served as initial estimates and were refined by means of the Gauss Z program written by R. S. Tobias¹³. The calculations were carried out with a Honeywell GE-120 computer. The values of the stability constants obtained by both the graphical and computational methods (together with their standard errors) are presented on Table 6.

Table 1. Titration of In^{3+} with methoxyacetate

$[H]_A=20.19$ mM; $C_M^0=20.00$ mM; $C_M^0=3.24$ mM; $C_L^0=800.0$ mM; $\delta=5.500$; $V_0=10.00$ ml

Volume/ml	E_{AB}/mV	E_{AC}/mV	$[L]/mM$	\bar{n}
0.10	24.33	69.65	1.46	0.559
0.15	24.30	68.60	2.23	0.722
0.20	25.13	67.58	3.16	0.863
0.25	26.68	67.15	4.24	0.987
0.30	28.37	66.70	5.48	1.100
0.35	30.00	66.50	6.82	1.210
0.40	31.77	66.30	8.35	1.308
0.45	33.47	66.10	10.05	1.399
0.50	35.07	66.00	11.85	1.486
0.60	37.87	65.82	15.77	1.647
0.70	40.27	65.72	20.03	1.792
0.80	42.47	65.55	24.81	1.906
0.90	44.27	65.45	29.72	2.014
1.00	45.77	65.38	34.72	2.115
1.20	48.27	65.30	45.10	2.284
1.40	50.30	65.28	55.86	2.416
1.60	51.73	65.12	66.63	2.529
1.80	52.90	65.15	76.92	2.651
2.00	53.90	65.10	87.44	2.740
2.50	55.87	65.10	113.0	2.916
3.00	57.03	65.10	136.2	3.124
3.50	58.07	65.10	159.2	3.233
4.00	58.83	65.10	180.6	3.341
4.50	59.43	65.10	200.6	3.437
5.00	60.00	65.12	220.0	3.482
5.50	60.45	65.17	237.8	3.557

Table 2. Titration of In^{3+} with methoxyacetate

$[\text{H}]_A = 20.19 \text{ mM}$; $C_M^0 = 20.00 \text{ mM}$; $C_H^0 = 3.24 \text{ mM}$; $C_L^0 = 320.0 \text{ mM}$; $\delta = 10.00$; $V_0 = 10.00 \text{ ml}$

Volume/ml	E_{AB}/mV	E_{AC}/mV	$[\text{L}]/\text{mM}$	\bar{n}
0.10	21.60	62.77	0.87	0.394
0.15	19.30	59.90	1.24	0.498
0.20	18.03	58.07	1.62	0.585
0.25	17.30	56.90	2.00	0.663
0.30	16.90	55.93	2.40	0.733
0.35	16.77	55.33	2.79	0.797
0.40	16.77	54.77	3.21	0.857
0.45	16.97	54.33	3.65	0.912
0.50	17.27	53.97	4.10	0.963
0.60	17.97	53.43	5.06	1.061
0.70	18.87	52.93	6.11	1.149
0.80	19.77	52.63	7.20	1.234
0.90	20.77	52.37	8.37	1.311
1.00	21.77	52.13	9.62	1.384
1.20	23.93	51.80	12.40	1.509
1.40	25.57	51.43	15.27	1.632
1.60	27.27	51.27	18.34	1.739
1.80	28.70	51.13	21.48	1.840
2.00	30.00	51.00	24.72	1.931
2.50	32.80	50.70	33.25	2.111
3.00	34.93	50.50	41.81	2.257
3.50	36.53	50.33	50.15	2.381
4.00	37.90	50.20	58.43	2.471
5.00	39.80	50.07	73.47	2.649
5.50	40.50	50.00	80.47	2.724
6.00	41.13	49.97	87.14	2.791
6.50	41.70	49.90	93.76	2.831
7.00	42.20	49.90	99.83	2.884
7.50	42.60	49.87	105.6	2.936
8.00	43.00	49.80	111.4	2.950
8.50	43.30	49.80	116.5	3.011
9.00	43.63	49.77	121.7	3.027
9.50	43.90	49.77	126.4	3.068
10.00	44.10	49.73	130.9	3.110

Table 3. Titration of In^{3+} with ethoxyacetate

$[\text{H}]_A = 20.19 \text{ mM}$; $C_M^\circ = 10.00 \text{ mM}$; $C_R^\circ = 1.62 \text{ mM}$; $C_L^\circ = 1000.0 \text{ mM}$; $\delta = 4.000$; $V_0 = 10.00 \text{ ml}$

Volume/ml	E_{AB}/mV	E_{AC}/mV	$[\text{L}]/\text{mM}$	\bar{n}
0.10	47.87	81.83	2.81	0.870
0.15	51.80	80.97	5.00	1.103
0.20	55.17	80.57	7.63	1.300
0.25	58.27	80.33	10.74	1.450
0.30	60.43	80.17	13.98	1.595
0.35	62.40	80.07	17.53	1.707
0.40	64.00	79.90	21.30	1.797
0.45	65.23	79.87	24.98	1.894
0.50	66.37	79.87	28.82	1.972
0.60	68.13	79.77	36.71	2.097
0.70	69.43	79.77	44.52	2.219
0.80	70.50	79.73	52.53	2.304
0.90	71.37	79.73	60.48	2.382
1.00	72.07	79.73	68.34	2.454
1.20	73.17	79.80	83.68	2.596
1.40	74.00	79.83	98.82	2.702
1.60	74.67	79.93	113.4	2.816
1.80	75.27	80.00	127.9	2.876
2.00	75.77	80.10	141.8	2.948
2.50	76.73	80.35	174.9	3.108
3.00	77.43	80.53	205.5	3.245
3.50	78.07	80.80	234.1	3.360
4.00	78.60	81.00	261.2	3.396
4.50	79.07	81.27	285.9	3.520

Table 4. Titration of In^{3+} with ethoxyacetate

 $[\text{H}]_A = 20.19 \text{ mM}$; $C_M^0 = 10.00 \text{ mM}$; $C_H^0 = 1.62 \text{ mM}$; $C_L^0 = 800.0 \text{ mM}$; $\delta = 5.500$; $V_0 = 10.00 \text{ ml}$

Volume/ml	E_{AB}/mV	E_{AC}/mV	$[\text{L}]/\text{mM}$	\bar{n}
0.10	41.47	74.87	2.38	0.803
0.15	43.60	73.87	3.93	1.014
0.20	46.13	73.20	5.83	1.184
0.25	48.47	72.87	7.98	1.333
0.30	50.60	72.53	10.42	1.454
0.35	52.30	72.37	12.94	1.571
0.40	53.87	72.23	15.67	1.666
0.45	55.13	72.10	18.46	1.756
0.50	56.30	72.00	21.38	1.829
0.60	58.13	71.90	27.27	1.969
0.70	59.60	71.80	33.39	2.076
0.80	60.73	71.70	39.56	2.170
0.90	61.70	71.70	45.69	2.256
1.00	62.47	71.73	51.69	2.347
1.20	63.77	71.70	63.98	2.460
1.40	64.67	71.77	75.59	2.606
1.60	65.47	71.80	87.34	2.688
1.80	66.07	71.87	98.49	2.797
2.00	66.60	71.90	109.6	2.864
2.50	67.67	72.10	135.8	3.040
3.00	68.43	72.27	160.2	3.198
3.50	69.07	72.43	183.2	3.293
4.00	69.67	72.60	205.1	3.304
4.50	70.17	72.80	225.3	3.355
5.00	70.50	72.90	244.1	3.417

Table 5. Titration of In^{3+} with ethoxyacetate
 $[\text{H}]_A = 20.19 \text{ mM}$; $C_M^0 = 10.00 \text{ mM}$; $C_N^0 = 1.62 \text{ mM}$; $C_L^0 = 600.0 \text{ mM}$; $\delta = 10.00$; $V_0 = 10.00 \text{ ml}$

Volume/ml	E_{AB}/mV	E_{AC}/mV	$[\text{L}]/mM$	\bar{n}
0.10	32.30	62.60	2.27	0.788
0.15	32.43	60.30	3.47	0.965
0.20	33.33	59.70	4.81	1.103
0.25	34.53	59.00	6.35	1.226
0.30	35.73	58.50	7.99	1.332
0.35	36.83	58.13	9.71	1.431
0.40	37.93	57.90	11.53	1.518
0.45	38.90	57.70	13.41	1.600
0.50	39.83	57.50	15.40	1.670
0.60	41.43	57.27	19.48	1.799
0.70	42.80	57.07	23.76	1.903
0.80	43.90	56.97	28.03	2.004
0.90	44.80	56.87	32.34	2.096
1.00	45.63	56.77	36.79	2.166
1.20	47.00	56.70	45.61	2.292
1.40	48.00	56.67	54.19	2.415
1.60	48.90	56.63	62.93	2.486
1.80	49.60	56.60	71.43	2.557
2.00	50.20	56.67	79.50	2.640
2.50	51.33	56.77	98.94	2.812
3.00	52.20	56.90	117.2	2.946
3.50	52.90	57.03	134.4	3.045
4.00	53.43	57.17	150.1	3.171
4.50	53.93	57.27	165.5	3.203
5.00	54.33	57.40	179.4	3.286
5.50	54.63	57.50	192.4	3.392

Table 6. Stability constants of indium(III) complexes

Ligand	$\log \beta_1$		$\log \beta_2$		$\log \beta_3$		$\log \beta_4$		
	graph.	comp.	graph.	comp.	graph.	comp.	graph.	comp.	
Methoxyacetate	a	2.83	2.76 ± 0.01	4.62	4.67 ± 0.01	5.72	5.79 ± 0.02	6.55	6.61 ± 0.02
	b	2.79	2.77 ± 0.01	4.68	4.63 ± 0.01	5.69	5.75 ± 0.02	6.53	6.64 ± 0.02
Ethoxyacetate	c	2.88	2.78 ± 0.04	4.78	4.88 ± 0.02	5.83	5.56 ± 0.07	6.67	6.69 ± 0.02
	d	2.88	2.85 ± 0.04	4.78	4.83 ± 0.02	5.83	5.80 ± 0.04	6.67	6.67 ± 0.02
	e	2.88	2.78 ± 0.03	4.78	4.85 ± 0.02	5.83	5.75 ± 0.04	6.67	6.73 ± 0.02

a. $C_M = 20 \text{ mM}$; $\delta = 5.50$ b. $C_M = 20 \text{ mM}$; $\delta = 10.0$ c. $C_M = 10 \text{ mM}$; $\delta = 4.00$ d. $C_M = 10 \text{ mM}$; $\delta = 5.50$ e. $C_M = 10 \text{ mM}$; $\delta = 10.0$

In the investigated range of the ligand concentration, indium(III) ion forms four complexes with both methoxyacetate and ethoxyacetate ions. Some differences existing between the calculated values of the stability constants obtained separately in the buffer solutions of different acidities, can be attributed to experimental errors. The values calculated in the most acidic buffers (the values under b and e) seems to represent approximately the average values, so we consider them the most reliable.

Comparing the stability constants of the indium(III) methoxyacetates and ethoxyacetates, it is hard to say which complexes are more stable, because the differences existing between them are nearly within the limits of experimental errors. The stability of the methoxyacetate and ethoxyacetate complexes could be expected to be very alike, because the structure of the both ligands is very similar and their basicities are nearly the same.

In connection with the stability of the corresponding acetate complexes of indium(III)⁸, the methoxyacetates and ethoxyacetates are less stable. The same behavior was found with ethoxyacetate and acetate complexes of lead(II)⁷. This might signify, that the alcoxy-group in the indium(III) alcoxyacetate complexes does not show a noticeable tendency toward helatation. It seems that in regard to the stability of the methoxyacetate, ethoxyacetate and acetate complexes of indium(III), as well as the other indium(III) monocarboxylate complexes⁸, the basicity of the ligand has the predominant influence.

Acknowledgement. The authors express their thanks to the Republic Fund for Scientific Work of the SR of Bosnia and Herzegovina for the financial support for this work. We also wish to express our gratitude to Dr Vi. Simeon for supplying the computer program. Our special thanks are due to the Computer Center of the firm »Šipad«, Sarajevo, for their help at computer calculation of the stability constants.

REFERENCES

1. A. Sandell, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 190.
2. A. Sandell, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 1561.
3. D. Tuhtar, J. Savić and M. Savić, *Glasnik hem. i teh. BiH* **19/20** (1971—72) 11; **19/20** (1971—72) 19.
4. A. Sandell, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 478; **24** (1970) 1718.
5. L. G. Sillen, A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Special Publication No. 17, The Chemical Society, London, 1964; Supplement No. 1, Special Publication No. 25, The Chemical Society, London, 1971.
6. I. Filipović, T. Matusinović, B. Mayer, I. Piljac, B. Bach-Dragutinović, and Bujak, *Croat. Chem. Acta* **42** (1970) 541.
7. A. Sandell, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 3391.
8. N. Sunden, *Svens. Kem. Tidskr.* **65** (1953) 257.
9. J. Savić and M. Savić, *Glasnik hem. i teh. BiH* **19/20** (1971—72) 31.
10. S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 100.
11. J. Savić and M. Savić, *Glasnik hem. i teh. BiH* **21/22** (1973—74) 17.
12. S. Fronaeus, *Doctoral Dissertation*, Lund, Sweden (1948).
13. R. S. Tobias and M. Yasuda, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 1307.

IZVOD

Potenciometrijsko određivanje konstanti stabilnosti metoksiacetato- etoksiacetato-kompleksa indiuma(III)

J. Savić i M. Savić

Određene su konstante stabilnosti metoksiacetatnih i etoksiacetatnih kompleksa indiuma(III) primjenom potenciometrijske metode određivanja koncentracije slobodnog liganda. Konstante stabilnosti nagrađenih kompleksa određene su grafičkom metodom prema S. Fronaeus-u, a ovako dobijene vrijednosti poslužile su kao osnova za izračunavanje konstanti stabilnosti i njihovih standardnih grešaka pomoću digitalnog elektronskog računara, koristeći Gauss Z program prema R. S. Tobias-u.

HEMIJSKI INSTITUT,
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET,
UNIVERZITET SARAJEVO, SARAJEVO
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 23. novembra 1974.

1. A. Savelj, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1911 (1967).
2. A. Savelj, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1817 (1970).
3. D. Savić, J. Savić and M. Savić, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1071-1072 (1971).
4. A. Savelj, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1905 (1968).
5. L. Sillén, A. E. Martell, *Stability Constants of Complexes*, Special Publication No. 17, The Chemical Society, London, 1971.
6. The IUPAC Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, IUPAC, 1972.
7. J. Savić and M. Savić, *Chem. Zvez.* **10**, 117 (1973).
8. M. Savić and M. Savić, *Chem. Zvez.* **10**, 117 (1973).
9. J. Savić and M. Savić, *Chem. Zvez.* **10**, 117 (1973).
10. J. Savić and M. Savić, *Chem. Zvez.* **10**, 117 (1973).
11. J. Savić and M. Savić, *Chem. Zvez.* **10**, 117 (1973).
12. R. S. Tobias, *Ph.D. Thesis*, University of Toronto, 1968.
13. R. S. Tobias and M. Yastreb, *J. Chem. Phys.* **30**, 1071 (1959).

DIE METALLCHELATE VON SYMETRISCHEN 1,5-DIARYL-1,3,5-PENTANTRIONS UND ÄTHYLESTER 2,4-DIOXO-4-(4-HYDROXY-6-METHYL-2H-PIRAN-2-ON-3-YL) BUTTERSÄURE MIT Cu(II), Ni(II) UND Co(II)*

M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski
Eingegangen am 25. Januar 1975.

Technologische Fakultät, Universität, Zagreb, Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität, Priština und Aerotechnische Hochschule, Zagreb, Croatia, Yugoslavia

1,5-Di-p-tolyl-1,3,5-pentantrion, (H_2TA), 1,5-Di-biphenyl-1,3,5-pentantrion, (H_2BA) und Äthylester 2,4-dioxo-4-(4-hydroxy-6-methyl-2H-piran-2-on-3-yl) buttersäure, (H_2DA) mit Cu(II), Ni(II) und Co(II) geben die Metallchelate von Typen A, B und C.

Der Grad von der Enolysation H_2TA , H_2BA und H_2DA steigt bei dem Temperaturanstieg in den weniger polaren Lösungsmitteln, was auf dem endgültigen Produkt bei der Synthese von Metallchelaten mit Cu(II), Ni(II) und Co(II) einflusst. Die angeführten Metallchelate sind so synthetisiert, dass H_2TA und H_2BA in dem günstigen Lösungsmitteln (Methanol, Toluol) lösen und dann gibt eine äquivalente Menge des Metallions gelöst in ammoniakal Methanol. Die Metallchelate A und B entstehen unter Rückfluss der Reaktionsmischung, während die Metallchelate C auf der Raumtemperatur in der Methanol-Lösung H_2DA gepuphert mit Na-Acetat.

Alle Metallchelate haben die definierte Schmelztemperatur nicht und sie sind stabil bis 300°C.

Bei der Umkristallisierung der Metallchelate mit Cu(II) aus Pyridin entstand keine Addition von Pyridin, wie es bei den Metallchelaten 2,4,6-heptantrions ist¹.

In IR-Spektrum kann man die starke Absorption im Bereich 1610—1591 cm^{-1} ($\nu C=O$), 1525—1502 cm^{-1} und 1310—1285 cm^{-1} ($\nu C=C$), 1218—1189 cm^{-1} ($\delta C-C-H$), 697—690 cm^{-1} und 485—458 cm^{-1} ($\nu M-O$) zu den Vibrationen der Bindungen von Sechsmetallchelationen zuschreiben, was stimmt mit den Ergebnissen der bekommenen in IR-Spektroskopie für die Metallchelate mit 2,4,6-heptantrion und den anderen Triketons²⁻¹¹.

* Mittgeteilt auf XIX Kongress der Chemiker aus SR Serbien, 20—22. 01 1975.
Beograd.

TABELIE I

METALLOCHELATE H₂TA, H₂BA UND H₂DA MIT Cu(II), Ni(II) UND Co(II)

Verb.	Brutto Form.	Typ	Lösung.	Elementar analize					
				Ber.			Gef.		
				C	H	M	C	H	M %
1.	(C ₂₉ H ₂₀ O ₃) ₂ Cu ₂	A	Pyridin	72.56	4.20	13.24	72.40	3.24	12.86
2.	(C ₂₉ H ₂₀ O ₃) ₂ Ni ₂ ·4H ₂ O	A	Pyridin	68.13	4.73	11.50	67.84	5.04	11.66
3.	(C ₂₉ H ₂₀ O ₃) ₂ Co ₂ ·O ₂ ·4H ₂ O	B	Dimetyl- -sulfoxid	54.55	4.42	18.46	54.14	4.05	18.27
4.	(C ₁₉ H ₁₆ O ₃) ₂ Cu ₂	A	Pyridin	64.14	4.53	17.85	64.40	4.74	17.80
5.	(C ₁₂ H ₁₀ O ₇) ₂ Ni ₂ ·4H ₂ O	C	Pyridin	39.93	3.91	16.26	40.23	4.03	16.45

LITERATURA

1. S. Koprivanac, Dissertation, Universität, Zagreb, 1965.
2. A. Brbot, Diplomarbeit, Universität, Zagreb, 1968. M. Lačan, I. Sušnik-Rybarski, A. Brbot, B. Katušin i V. Drenovački, I Jugoslaw. Kongres für Ind. Chem. Beograd 10—14. 06. 1969. Sinop. S. 213.
3. F. Sagara, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 794 (1972); **46**, 484 (1973), **41**, 266 (1968).
4. D. P. Graddon, I. T. Townsend, *Aust. J. Chem.*, **22**, 505 (1969).
5. A. Furuhashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3604 (1970).
6. R. L. Lintvedt, L. L. Borer, D. P. Murtha, J. M. Kuszaj, M. D. Glick, *Inorg. Chem.*, **13**, 18 (1974).
7. D. P. Murtha, R. L. Lintvedt, *Inorg. Chem.*, **9** 1532 (1970).
8. F. Sagara, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 900 (1972).
9. F. Sagara, Y. Taguchi, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2470 (1970).
10. T. Yano, T. Ushinijima, M. Sasaki, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2452 (1972).
11. A. D. Toy, T. D. Smith, J. R. Pilbrow, *J. Chem. Soc.*, (A) 2600 (1970).
12. C. W. Dudley, T. N. Huckerbu, C. Oldham, *J. Chem. Soc.*, (A) 2005 (1970).
13. D. Baker, C. W. Dudley, C. Oldham, *J. Chem. Soc.*, (A) 2608 (1970).

SAŽETAK

Metalohelati simetričnih 1, 5-diaril-1, 3, 5-pentantriona i etilestera 2, 4-dioksa-4-(4-hidroksi-6-metil-2H-piran-2-on-3-il) maslačne kiseline sa Cu(II), Ni(II) i Co(II)

M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski

Sintetizirani su metalohelati Cu(II), Ni(II) i Co(II) sa 1,5-di-p-tolil-1,3,5-pentantrionom (H₂TA), 1,5-di-bifenilil-1,3,5-pentantrionom (H₂BA) i etilesterom 2,4-dioksa-4(4-hidroksi-6-metil-2H-piran-2-on-3-il) maslačne kiseline.

Studirani su infracrveni spektri, spektri masa, kao i spektri nuklearne magnetske rezonancije.

TEHNOLOŠKI FAKULTET SVEUCILIŠTA
U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI
FAKULTET UNIVERZITETA U PRISTINI
VISOKA ZRAKOPLOVNA ŠKOLA
U ZAGREBU

Primljeno 25. januara 1975.

TERMIČKO PONAŠANJE DIMETILACETAMID-KOMPLEKSA CINKA I KADMIUMA

M. Glavaš

Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet Sarajevo, Sarajevo,
Bosna i Hercegovina, Jugoslavija

Primljeno 15. decembra 1974.

Uz primjenu termogravimetrije i diferencijalno termičke analize je ispitano termičko ponašanje dimetilacetamid-kompleksa halogenida, nitrata i acetata cinka i kadmiuma.

U toku proučavanja reakcija metalnih soli na N, N-dimetilacetamidom (DMA) pripremljen je niz kompleksnih jedinjenja sa ovim amidom kao ligandom¹⁻⁶. Ta činjenica ukazuje na dobro izraženu koordinirajuću sposobnost ovog nevodnog rastvarača.

U prethodnom članku⁷ opisali smo pripremanje većeg broja adukata alkalnih i zemnoalkalnih soli sa DMA. U ovom radu dajemo rezultate ispitivanja termičkog ponašanja DMA-kompleksa, koje smo sintetizirali reakcijom cinkovih i kadmijevih soli sa ovim amidom. Od DMA-kompleksa ovih metala u literaturi¹ se spominju diadukti klorida, bromida i jodida cinka, te monoadukti klorida i bromida kadmiuma.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sve metalne soli upotrebijene u ovom radu bile su p.a. N,N-dimetilacetamid, firme Merck, korišten je bez daljeg čišćenja.

Postupak, koji je bio primjenjen za pripremanje i analizu DMA-kompleksa, opisan je u ranije objavljenom radu⁷.

Termičko ponašanje sintetiziranih kompleksa je ispitano uz primjenu termogravimetrije i diferencijalno termičke analize, čija je eksperimentalna tehnika detaljno opisana u već spomenutom radu.

REZULTATI

U tabeli 1. navedeni su analitički podaci za sintetizirane DMA-komplekse.

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

TABELA 1.

Analiza DMA-kompleksa cinka i kadmiuma

Kompleks	Analiza				Termogravimetrijska analiza			
	Kation		Anion		DMA		Oksid	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
ZnCl ₂ ·2DMA	21,05	20,95	22,83	22,62	56,11	26,20
ZnBr ₂ ·2DMA	16,37	16,33	40,01	39,96	43,62	20,37
ZnJ ₂ ·2DMA	13,24	13,17	51,44	51,39	35,31	35,3	16,49
Zn(NO ₃) ₂ ·2DMA	17,98	17,94	34,09	33,97	47,90	22,38	22,7
Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·0,5DMA	28,79	28,65	52,02	52,13	19,18	19,2	35,84	35,6
CdCl ₂ ·4DMA	21,14	21,17	13,33	13,29	65,52	65,5	24,14
CdCl ₂ ·2DMA	31,43	31,19	19,83	19,79	48,73	49,2	35,91
CdCl ₂ ·DMA	41,55	41,72	26,22	26,32	32,30	31,6	47,48
CdBr ₂ ·3DMA	21,06	21,12	29,94	29,98	48,97	48,7	24,06
CdJ ₂ ·2DMA	20,79	20,88	46,96	46,89	32,23	32,5	23,75
Cd(NO ₃) ₂ ·4DMA	19,22	20,02	21,20	21,55	59,58	58,5	21,95	21,2
Cd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·3DMA	22,85	22,75	23,98	23,89	53,14	53,4	26,09	26,5

Svi pripremljeni DMA-kompleksi su bijele kristalne supstance, koje se u vodi većinom vrlo dobro rastvaraju.

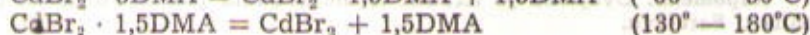
DMA kompleksi klorida i bromida kadmiuma, pripremljeni u toku naših ispitivanja koordinirajuće sposobnosti ovog amida, sadrže veći broj molekula DMA od kompleksa ovih soli, koje je sintetizirao Bull¹. Međutim, od halogenida cinka izolirali smo komplekse, koji se po svom sastavu ne razlikuju od kompleksa ovih soli što ih je ovaj autor pripremio. DMA kompleksi kadmium jodida, nitrata i acetata cinka i kadmiuma, koliko je poznato autoru ovog članka, sada su prvi put sintetizirani.

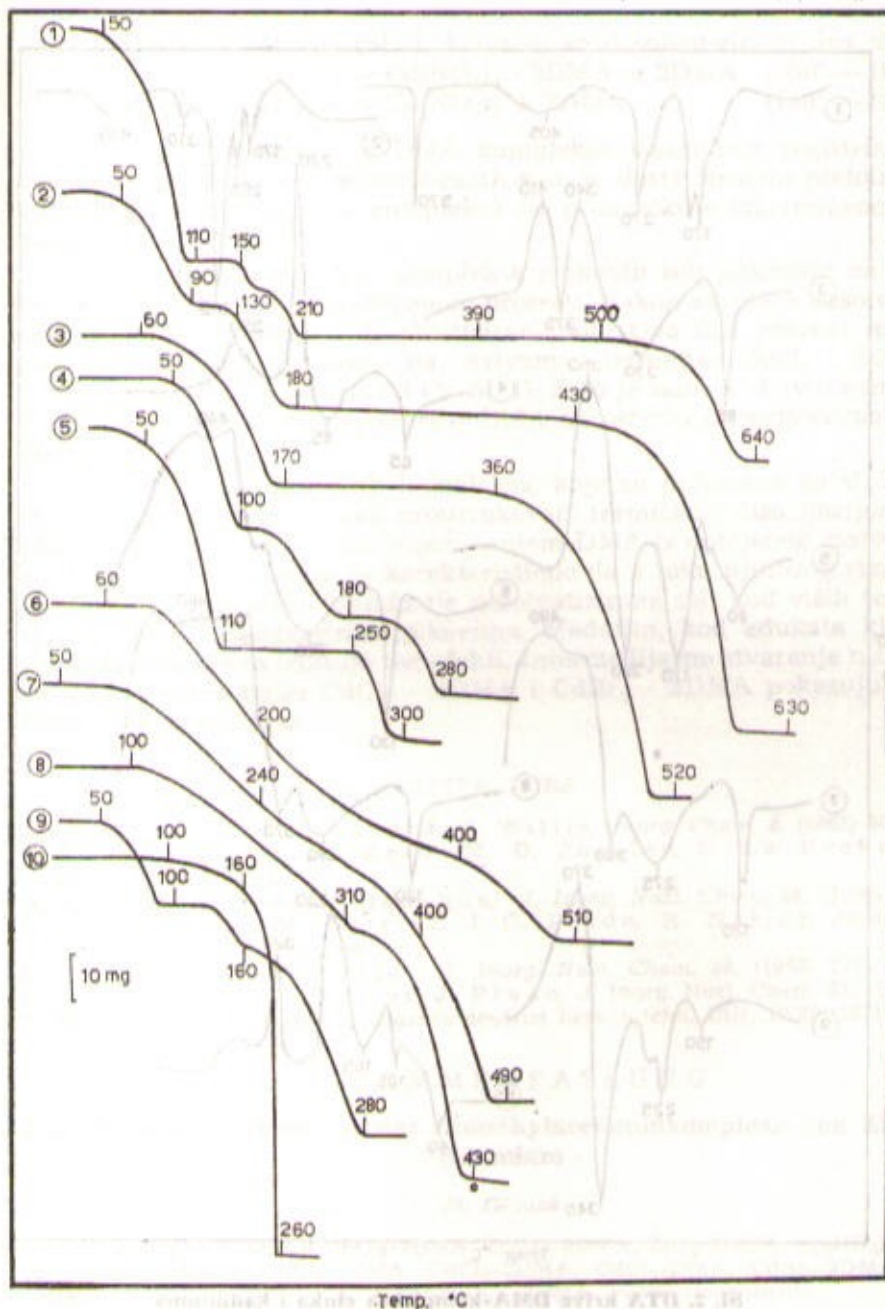
Ispitivanja termičkog ponašanja ovih jedinjenja pokazala su da proces termolize nekih kompleksa kadmiuma ima diskontinuiran karakter. Tako se termička disocijacija CdCl₂·4DMA (Sl. 1, kriva 1) odvija u dva stupnja:



Prelomna tačka kod 160°C ukazuje na intermedijarno pojavljivanje hemiadukta u drugom stupnju desolvatacije ovog kompleksa. Uz CdCl₂·4DMA pripremljeni su još di- i monoadukt ovog klorida. Ispitivanja su pokazala da se i ovi niži adukti kadmium klorida razlažu stupnjevito. U prvoj fazi termolize CdCl₂·2DMA nastaje monoadukt, čija se desolvatacija odvija uz intermedijarno stvaranje hemiadukta. I u toku termolize CdCl₂·DMA konstatovano je stvaranje ovog međuprodukta.

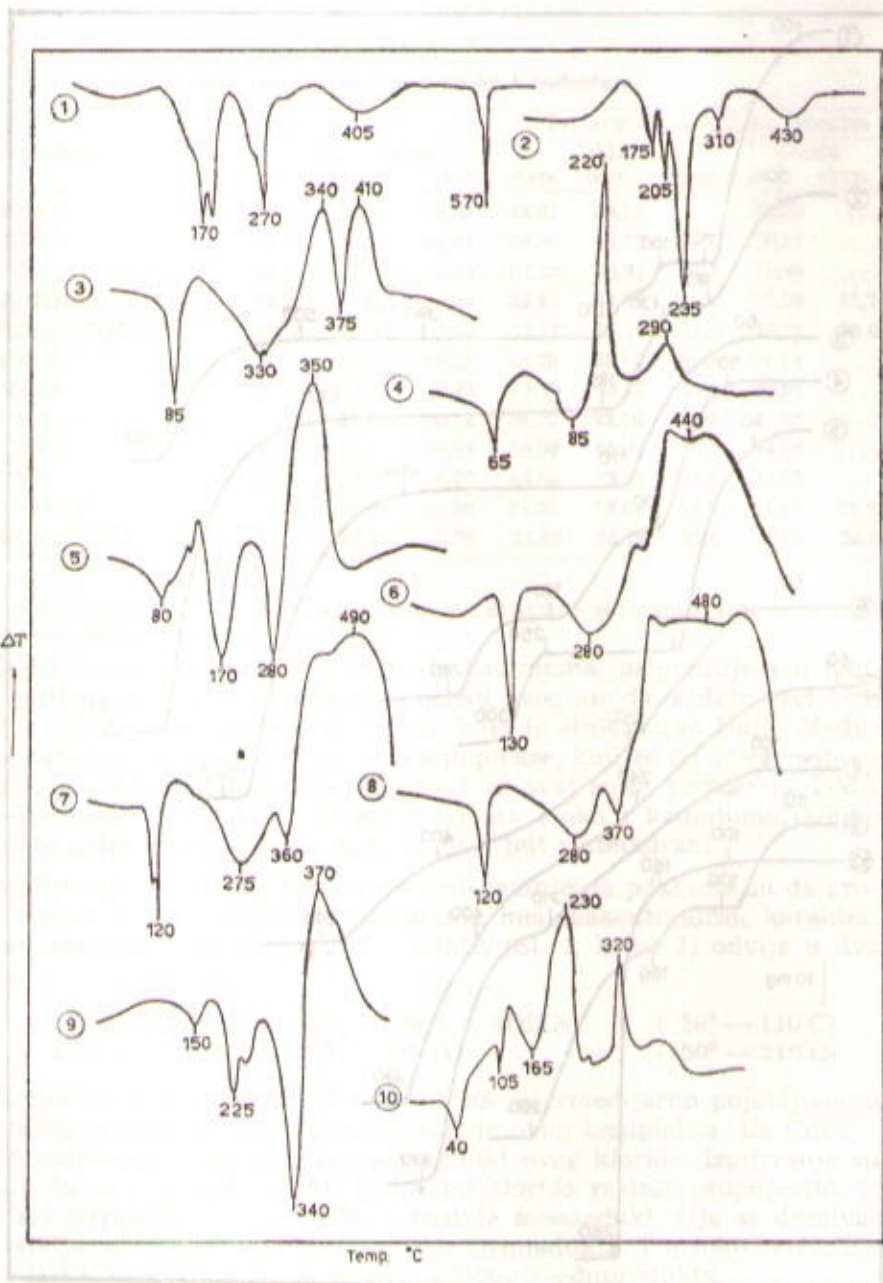
Prvi stupanj desolvatacije CdBr₂·3DMA (Sl. 1, kriva 2) dovodi do stvaranja adukta, koji sadrži 1,5 molekulu DMA:





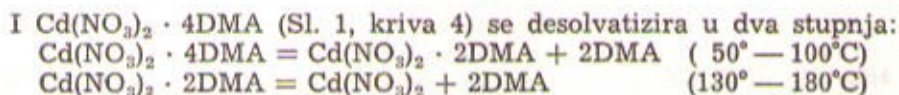
Sl. 1. TG krive DMA-kompleksa cinka i kadmijuma

- 1) $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{DMA}$, 2) $\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{DMA}$, 3) $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{DMA}$, 4) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{DMA}$,
- 5) $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{DMA}$, 6) $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$, 7) $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{DMA}$, 8) $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{DMA}$,
- 9) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{DMA}$, 10) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMA}$.



SI. 2. DTA krive DMA-kompleksa cinka i kadmiuma

- 1) CdCl₂·4DMA, 2) CdBr₂·3DMA, 3) CdJ₂·2DMA, 4) Cd(NO₃)₂·4DMA,
 5) Cd(C₂H₃O₂)₂·3DMA, 6) ZnCl₂·2DMA, 7) ZnBr₂·2DMA, 8) ZnJ₂·2DMA,
 9) Zn(C₂H₃O₂)₂·0,5DMA, 10) Zn(NO₃)₂·2DMA.



Na krivima termolize DMA kompleksa kadmiuma registrirana su područja egzistencije desolvatiziranih soli sa dosta širokim platoima, jer termička disocijacija ovih kompleksa ne prouzrokuje istovremeno razlaganje metalne soli.

Krive termolize DMA kompleksa cinkovih soli pokazuju da se ova jedinjenja razlažu u jednostepenom procesu. Nakon završene desolvatacije odmah slijedi razlaganje desolvatizirane soli. Ova dva procesa mogu se zasebno posmatrati samo na krivama termolize $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{DMA}$ i $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{DMA}$ (krive 8 i 9, Sl. 1). Zato je samo kod ovih kompleksa cinka bilo moguće ocjeniti sadržaj DMA na osnovu termogravimetrijskih podataka.

Na DTA krivama ovih kompleksa, koje su prikazane na sl. 2, registrirani su endotermni efekti prouzrokovani termičkom disocijacijom kompleksa uz topljenje, a zatim otparavanjem DMA iz dobijenog rastvora. Za adukte kadmium klorida je karakteristično da u toku njihovog razlaganja ne dolazi do topljenja. Oksidacija desolvatizirane soli kod viših temperatura uzrok je egzotermnim pikovima. Međutim, kod adukata klorida i bromida kadmiuma izostaju ovi efekti. Intermedijarno stvaranje nižih adukata u toku termolize $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{DMA}$ i $\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{DMA}$ pokazuju i DTA krive ovih kompleksa.

LITERATURA

1. W. E. Bull, S. K. Madan, J. E. Willis, *Inorg. Chem.* 2, (1963) 303.
2. R. S. Drago, D. W. Meek, M. D. Joesten, L. La Roche, *Inorg. Chem.* 2, (1963) 124.
3. S. K. Madan, A. M. Donohue, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, (1966) 1617.
4. G. Vicentini, M. Perrier, J. C. Prado, R. Najjar, *Anais. Acad. Bras. Cienc.* 39, (1967) 149.
5. G. Vicentini, R. Najjar, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, (1968) 2771.
6. G. Vicentini, M. Perrier, J. Prado, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, (1969) 825.
7. M. Glavaš, T. Ribar, *Glasnik društva hem. i tehn. BiH*, 19/20 (1971—72) 69.

ZUSAMMENFASSUNG

Das thermische Verhalten der Dimethylacetamidkomplexe von Zink und Kadmium

M. Glavaš

Die Thermolyse von $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{DMA}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{DMA}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{DMA}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{DMA}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{DMA}$, und $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{DMA}$ wurde untersucht.

INSTITUT FÜR CHEMIE
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT,
UNIVERSITÄT SARAJEVO, SARAJEVO
BOSNIEN UND HERZEGOWINA,
JUGOSLAWIEN

Eingegangen am 15. December 1973.

OTAPANJE KALCIUM FOSFATA IZ DENTINA I ZUBNE ČAKLINE SA DINATRIUM ETILENDIAMINOTETRAACETATOM

T. Fetahagić, F. Krleža, B. Topić

Primljeno 17. decembra 1973.

Institut za kemiju, Prirodno-matematički fakultet i Stomatološki fakultet, Univerzitet
Sarajevo, Sarajevo, Bosna i Hercegovina, Jugoslavija

Ispitivana je mogućnost kompleksnog otapanja kalcium fosfata iz dentina i zubne cakline sa kompleksom III, različitih koncentracija uz pH-vrijednost u blizini neutralne tačke. Utvrđeno je koja je koncentracija K III najpogodnija za vezivanje kalciuma iz zubnog tkiva i koje je vrijeme potrebno, da bi reakcija bila kvantitativna.

Liječenje dijelova endodonta u stomatologiji komplicira se morfološkom varijabilnošću korjenskih kanala. Cilj tretmana je od zavijenog korjenskog kanala dobiti ravan kanal. Mehaničkim metodama je to otežano zbog lakog lamanja metalnih instrumenata. Zato je intraradikularna instrumentacija proširena od mehaničke na kemijsku. Proteolitski fermenti (pepsin, tripsin) za razaranje organske supstance dentine nisu se održali u praksi. Mineralne kiseline, koje u različitim koncentracijama primjenjene, demineraliziraju dentinsku supstancu, nemaju dozirano djelovanje, pa penetriraju okolinu. Penetracija u periradikularna područja izaziva pak ireverzibilna oštećenja. Ostby¹ predložio je za širenje korjenskih kanala dinatrijevu sol etilendiaminotetraacetatne kiseline (K III).

Budući da je anorganski dio dentina pretežno građen od kalcium fosfata — a kako kalcium sa kompleksom III daje stabilne komplekse — za očekivati je, da u vezi veličine konstante stabilnosti kompleksa K III — Ca i produkta topivosti kalcium fosfata, dolazi do otapanja potonjeg utjecajem K III. Konstanta stabilnosti kompleksa K III — Ca iznosi $10^{10.7}$, a produkt topivosti kalcium fosfata je 10^{-89} . Kako je kalcium fosfat teško topiv, otopljeni dio potpuno je disociran, dodavanjem kompleksona III dolazi do stvaranja kompleksa K III — Ca i kompleksnog otapanja kalcium fosfata. U vezi jednadžbe produkta topivosti kalcium fosfata i nastalog kompleksnog otapanja, topivost $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ je:



U jednadžbi produkta topivosti za $[\text{PO}_4^{3-}]$ uvrstimo vrijednost prema (1). Za koncentraciju kompleksa K III — Ca stavi se predhodno u (1) vrijednost, koja izlazi iz veličine konstante stabiliteta tog kompleksa:

$$(\text{Kompleks K III-Ca}) = \frac{(\text{Ca}^{2+})}{10^{10,7}} \quad (2)$$

pa ako uzmemo, da je koncentracija otopine K III 10^{-1}M onda je topivost kalcium fosfata:

$$t = 2,55 \cdot 10^{-0,58} \quad (3)$$

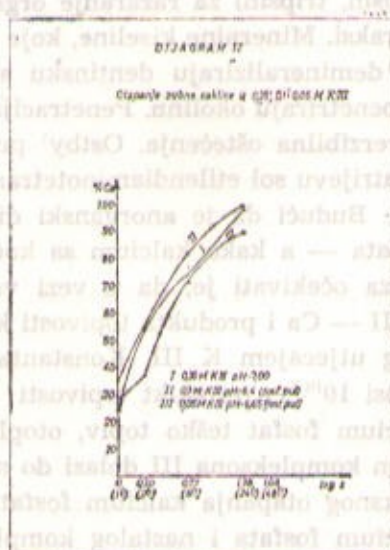
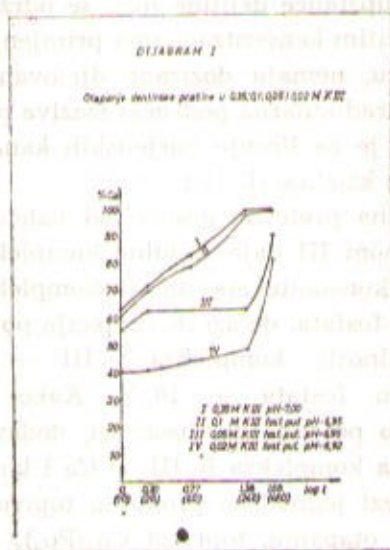
Iz opće jednadžbe za izračunavanje topivosti:

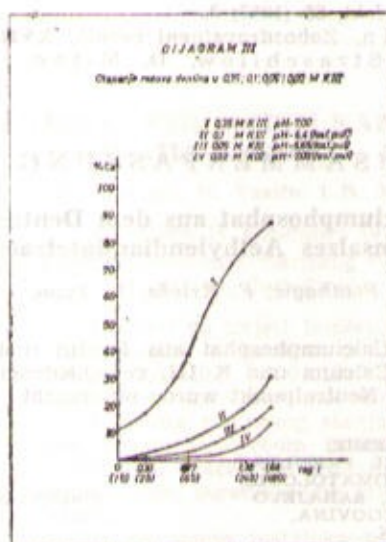
$$t = \sqrt{\frac{A_m \cdot B_n}{m^m \cdot n^n}} \quad (4)$$

topivost kalcium fosfata iznosi $10^{-0,8}$. Prema tome se topivost toga spoja dodavanjem kompleksona povećala $2,55 \cdot 10^6$,²² puta. Ukupna količina otopljenog kalcium fosfata odgovara dodatnoj količini K III. Imamo tipičan slučaj kemijskog otapanja.

EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitali smo mogućnost otapanja kalcium fosfata iz dentina i zubne cakline s različitim koncentracijama K III i to sa 0,02; 0,05; 0,1 i 0,35M. Rezultati dani su u grafikonu I—III, gdje je na apscisi log broja sati djelovanja K III, a na ordinati postotak otopljenog fosfata od ukupno prisutnog u caklini odnosno u dentinu.





Kako se vidi iz grafikona za 24 sata uz koncentraciju K III 0,35M otapa se preko 75% prisutnog kalcium fosfata u dentinskim rezovima, a kod pulveriziranog dentina uslijed velikog stupnja disperziteta 100%, kada se isti efekat postizava i sa 0,1M K III uz sekundarni fosfat kao pufer. Kod cakline u prahu skoro jednaki rezultati a čak i bolji postignuti su sa 0,1M K III uz sekundarni fosfat kao pufer nego li sa 0,35M K III kod pH = 7. Dekalcifikacija dentina i cakline provedena je sa K III uz pogodne pufere u blizini neutralne tačke, sa kisele strane, jer su te pH-vrijednosti pogodnije za primjenu u živom tkivu. Rezultati pokazuju koja je koncentracija kompleksona III najpogodnija za vezivanje kalciuma iz zubnog tkiva kao i koje je vrijeme potrebno, da bi reakcija bila kvantitativna. Vrijeme manje od šest sati (grafikon I) ne daje zadovoljavajuće rezultate kod dentina niti uz koncentraciju 0,35M K III. Prema tim rezultatima izlazi, da kraće vrijeme — pola sata do par sati² je suviše kratko za proširenje korjenskih kanala. Naši se rezultati poklapaju s rezultatima K. Kiworkiana i suradnika³, koji za 24 sata postizava cca 70% otapanja kalcium fosfata.

LITERATURA

1. N. Ostby, *Odontol. Tidskr.* **65** (1957) 3.
2. A. Logar, D. Stucin, *Zobozdravstveni vesnik*, **XVIII** (1963) 3.
3. K. Kiworkian, T. Straschilow, D. Mitew, *Deutsche zahnärztliche Zeitschrift*, **25** (1968) 33.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Auflösung von Calciumphosphat aus dem Dentin und Zahnschmelze mit Dinatriumsalzes Aethylendiamintetraessigsäure

T. Fetahagić, F. Krleža, B. Topić

Die Auflösung von Calciumphosphat aus Dentin und Zahnschmelze durch Komplexbildung zwischen Calcium und K III, verschiedener Konzentrationen und bei pH-Werte im Nähe von Neutralpunkt wurde untersucht.

INSTITUT FÜR CHEMIE,
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT
UND FAKULTÄT FÜR STOMATOLOGIE,
UNIVERSITÄT SARAJEVO, SARAJEVO
BOSNIEN UND HERZEGOVINA,
JUGOSLAWIEN

Eingegangen am 17. December 1973.

Kako se vidi iz grafičara na 24 sata uz koncentraciju K III 0,35M otkriva se preko 75% prisutnog kalcijuma fosfata u dentinima i zubnoj caklini kod pulveriziranog dentina najjedve velikog stupnja disperzije 100% kada se kalcijum fosfat postavlja i sa 0,1M K III uz sekundarni fosfat kao puter. Kod cakline u prahu skoro jednaki rezultati u čvrsti i bolji postignuti su sa 0,1M K III uz sekundarni fosfat kao puter nego li sa 0,35M K III kod pH = 7. Detekcijom kalcijuma i cakline provedeno je sa K III uz pogodnu puter u čistini neutralne tjele, sa kalcijumom, jer su to pH-vrijednosti pogodnije za primjenu u životu čvrsti rezultati pokazuju koja je koncentracija kompleksiona III najpogodnija za vezivanje kalcijuma iz zubnog tkiva kao i koje je vrijeme potrebno da bi reakcija bila kvantitativna. Vrijeme manje od šest sati (maksimalno 12) odobro zadovoljava rezultate kod dentina i cakline uz koncentraciju 0,35M K III. Iz ovih rezultata izlazi, da kraće vrijeme — pola sata do par sati — je dovoljno kratko za primjenu kalcijuma fosfata. Naši se rezultati poklapaju s rezultatima K. Kiworkiana i Straschilowa, koji su 24 sata uz koncentraciju 0,35M otkrivali kalcijum fosfat.

KINETIKA TALOŽENJA STRONCIUM KARBONATA U VODENIM OTOPINAMA $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — Na_2CO_3

M. Slovenec, N. Vasilčić i B. Težak

Primljeno 15. decembra 1974.

Fizičko-kemijski zavod Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu,
Hrvatska, Jugoslavija

Ispitani su uvjeti taloženja stroncium karbonata iz vodene otopine u širokom području koncentracija stroncium nitrata ($3,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}) i natrium karbonata ($1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}).

Kinetika prelaznog stanja praćena je metodom rasipanja svjetla upotrebom tindalometrijske tehnike, potencijometrijskim praćenjem koncentracije hidrogen iona, te elektroforetskim određivanjem predznaka naboja na ultramikroskopu.

Iz dobivenih podataka izveden je ukupni taložni dijagram u kojem je prikazana vanjska granica između taloga i čiste otopine, te unutarnja struktura sistema predstavljena karakterističnim diskontinuitetom brzine taloženja.

U V O D

Osnovni interes ovih istraživanja je kemija i fizika na granici čvrste i tekuće faze. Na temelju eksperimentalnog praćenja kinetike prelaznog stanja, tj. prelaza homogenih dinamičkih sistema u heterogeni kvazi-statički sistem, zadnjih je godina razvijen novi koncept^{1, 2, 3, 4} mehanizma nastajanja teško topivih ionskih taloga.

Polazi se od prezasićenih otopina koje se sastoje od atoma, molekula, iona, aquo-kompleksa, ionskih parova, asocijata i drugih konstituenata. Proces taloženja započinje prelazom dinamičkih nakupina slobodnih kompleksa u grupacije koje su pod velikim uticajem otapala. Taj prelaz predstavljen je terminom embrionacije. Embrioni ne posjeduju vremensku stabilnost, pa uslijed toga izmiču eksperimentalnoj identifikaciji. Oni brzo dostižu kritičnu veličinu i prelaze u nukleuse. Karakteristika nukleusa je da posjeduju jezgru kristalne strukture. U daljnjem procesu taloženja, miceliranjem, nukleusi prelaze u primarne čestice koloidnih dimenzija. U toj fazi razvija se metorički sloj, gdje su dinamički procesi uslovljeni različitim koncentracijskim odnosom uz čvrsti sloj, u difuznom sloju i u ukupnoj otopini. Završni stadij taloženja predstavlja proces agregacije odnosno kristalni rast primarnih čestica u sekundarne strukture.

Napomena: Ovaj rad izrađen je uz materijalnu pomoć Fonda za naučni rad SR Hrvatske, Zagreb.

U literaturi nalazimo dosta radova koji se bave ispitivanjem sistema SrCO_3 , no ta se ispitivanja uglavnom odnose na određivanje topljivosti u vodi, kiselinama i raznim otapalima^{5, 6, 7}, te na istraživanja kristalne strukture i stvaranje kristala mješanaca^{8, 9, 10}. Međutim, sistematsko ispitivanje taloženja SrCO_3 , kod određenih uvjeta i u širokom koncentracionom području reakcionih komponenata nismo našli i zbog toga smo rezultate takvog ispitivanja prikazali u ovom radu.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kinetika taloženja SrCO_3 ispitana je korištenjem slijedećih fizičko-kemijskih metoda analize:

1. Mjerenje intenziteta rasipnog svjetla vršili smo s Pulfrich-ovim fotometrom u kombinaciji sa Zeiss-ovim nefelometrom. Pomoću Höppler-ovog ultratermostata održavali smo konstantnu temperaturu od $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

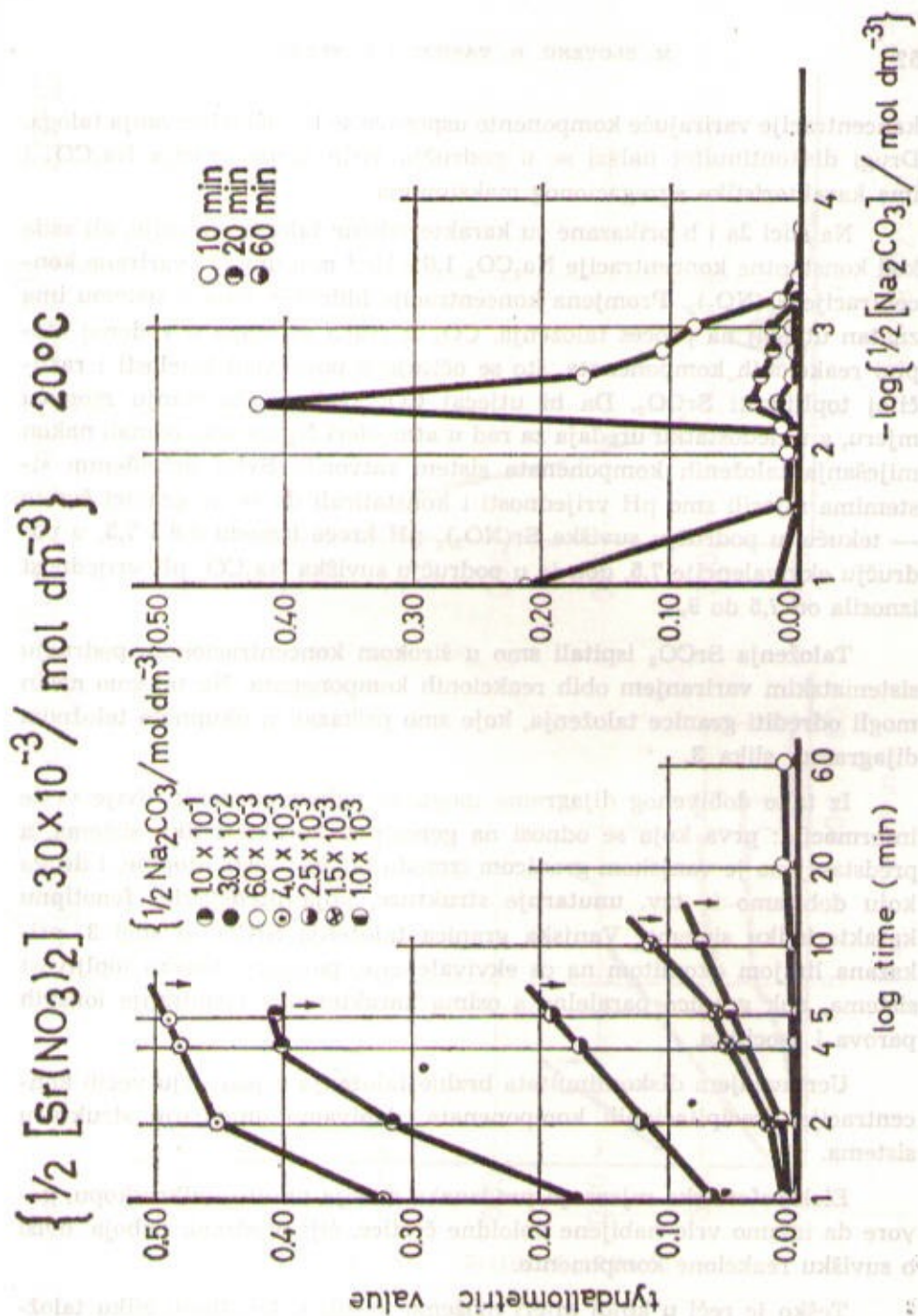
2. Predznak naboja koloidnih čestica odredili smo elektroforetski na ultramirkroskopu u specijalno izrađenoj kivetli.

3. pH vrijednosti mjerili smo potenciometrijski na cijevnom voltmetru marke Rzdimetar tip TT-11 uz upotrebu kombinirane staklene i kalomel elektrode.

Upotrijebljene kemikalije bile su analitičke čistoće. Izvorne otopine priređene su otapanjem kemikalija u redestiliranoj vodi, koje su standardizirane uobičajenom kompleksometrijskom i potenciometrijskom titracijom. Potrebne otopine nižih koncentracija dobivene su sistematskim razrjeđenjem sa redestiliranom vodom. Taložni sistemi priređeni su miješanjem reakcionih komponenata po metodi Težaka¹¹.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na temelju kinetičkog praćenja procesa izdvajanja teško topljivog SrCO_3 iz vodene otopine $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ i Na_2CO_3 mogli smo prikazati karakteristične taložne krivulje u vremenskom i koncentracionom tindalogramu. Na slici 1a prikazali smo ovisnost apsolutne mutnoće reakcionog sistema o vremenu uz konstantnu koncentraciju $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $3,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} i variranu koncentraciju Na_2CO_3 od $1,0 \times 10^{-1}$ do $1,0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} . Opća karakteristika sistema SrCO_3 je da u prvoj minuti nakon miješanja reakcionih komponenata dolazi do jakog izlučivanja taloga, što se očituje u povećanoj mutnoći sistema. Ta mutnoća raste od otprilike 5—10-te minute nakon miješanja, što je uslovljeno porastom broja i veličine čestica. Nakon toga vremena mutnoća sistema naglo pada, budući su čestice dostigle kritičnu veličinu, što uzrokuje njihovu sedimentaciju. Na taložnim krivuljama to smo označili strelicom prema dolje. Da bi dobili pregledniju sliku ovisnosti brzine nastajanja taloga SrCO_3 o koncentraciji Na_2CO_3 , učinili smo presjeke tih krivulja za određena vremena i dobivene vrijednosti mutnoća prikazali u ovisnosti logaritma koncentracije Na_2CO_3 . Na slici 1b uočavamo dva maksimuma koji su karakteristični za ispitivani sistem. Prvi diskontinuitet brzine izlučivanja taloga leži u području niske koncentracije Na_2CO_3 i predstavljen je karakterističnim maksimumom. Smanjenjem



Slika 1a prikazuje taložne krivulje ovisnosti, tindalometrijske vrijednosti o vremenu za sistem uz konstantnu koncentraciju $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ i variranu koncentraciju Na_2CO_3 u vodenoj otopini kod 20°C

1b prikazuje taložne krivulje ovisnosti, tindalometrijske vrijednosti o logaritmu varirane koncentracije Na_2CO_3 uz konstantnu koncentraciju $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ u vodenoj otopini za 10, 20 i 60 minuta nakon miješanja kod 20°C

koncentracije varirajuće komponente usporava se brzina izlučivanja taloga. Drugi diskontinuitet nalazi se u području viših koncentracija Na_2CO_3 i ima karakteristike agregacionog maksimuma.

Na slici 2a i b prikazane su karakteristične taložne krivulje, ali sada kod konstantne koncentracije Na_2CO_3 $1,0 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3} , i varirane koncentracije $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Promjena koncentracije hidrogen iona u sistemu ima znatan utjecaj na proces taloženja. CO_2 iz zraka se otapa u vodenoj otopini reakcionih komponenata, što se očituje u povećanoj kiselosti i različitoj topljivosti SrCO_3 . Da bi utjecaj CO_2 sveli na najmanju moguću mjeru, a u nedostatku uređaja za rad u atmosferi N_2 mi smo odmah nakon miješanja taloženih komponenata sistem zatvorili. Svim priređenim sistemima mjerili smo pH vrijednosti i konstatirali da se na granici čvrsto — tekuće, u području suviška $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pH kreće između 6,9 i 7,5, u području ekvivalencije 7,5, dok je u području suviška Na_2CO_3 pH vrijednost iznosila od 7,5 do 9,5.

Taloženja SrCO_3 ispitili smo u širokom koncentracionom području sistematskim variranjem obih reakcionih komponenata. Na taj smo način mogli odrediti granice taloženja, koje smo prikazali u ukupnom taložnom dijagramu, slika 3.

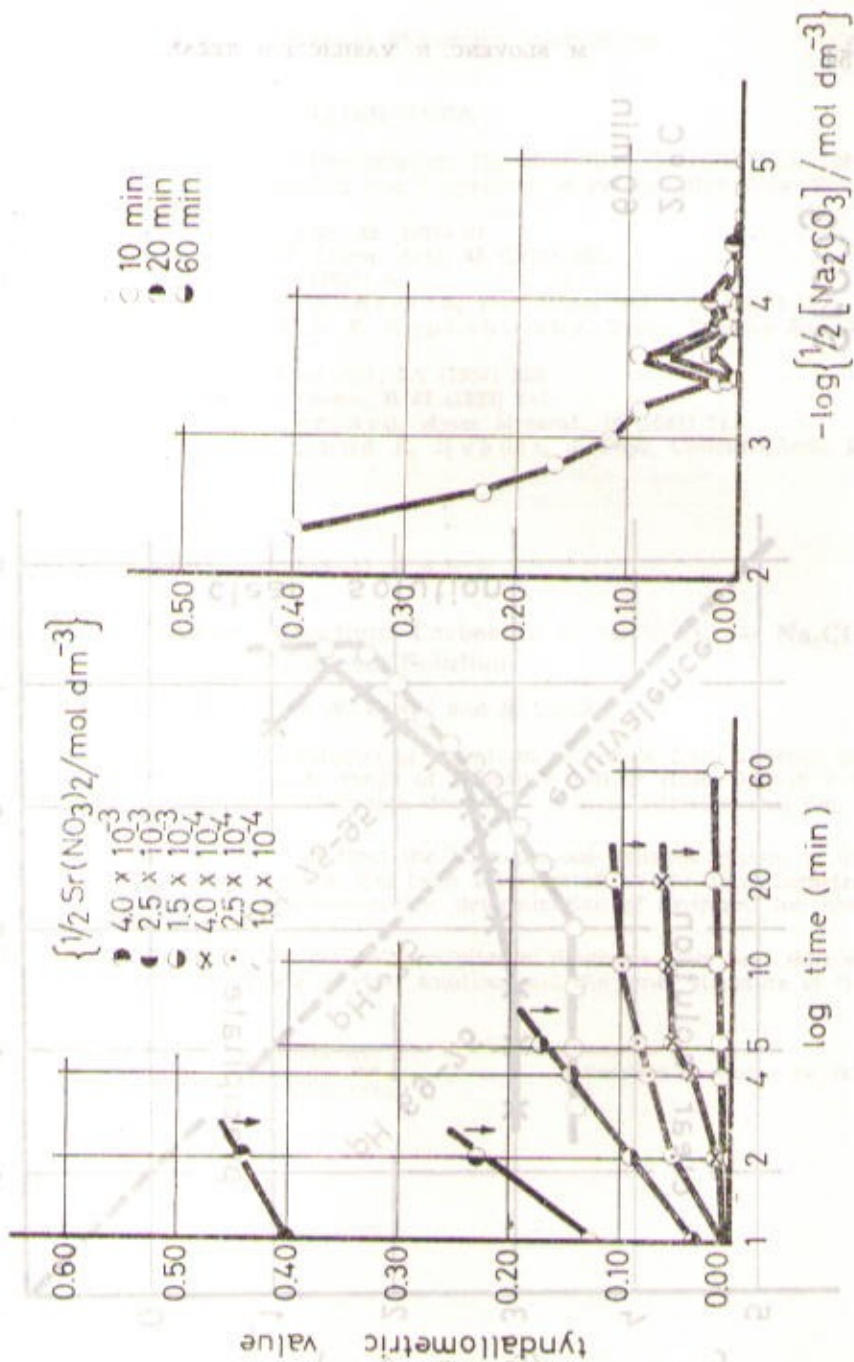
Iz tako dobivenog dijagrama mogu se uglavnom dobiti dvije vrste informacija: prva koja se odnosi na genotipnu karakteristiku sistema, a predstavljena je vanjskom granicom između taloga i čiste otopine, i druga koju dobijamo iz tzv. unutarnje strukture, koja predstavlja fenotipnu karakteristiku sistema. Vanjska granica taloženja SrCO_3 u slici 3. prikazana linijom okomitom na os ekvivalencije, pokazuje ionsku topljivost sistema, dok granice paralelne s osima karakterizira formiranje ionskih parova i asocijata.

Ucertavanjem diskontinuiteta brzine taloženja u području većih koncentracija precipitacionih komponenata, dobivamo unutarnju strukturu sistema.

Elektroforetska mjerenja predznaka naboja na ultramikroskopu, govore da imamo vrlo nabijene koloidne čestice, čiji predznak naboja ovisi o suvišku reakcione komponente.

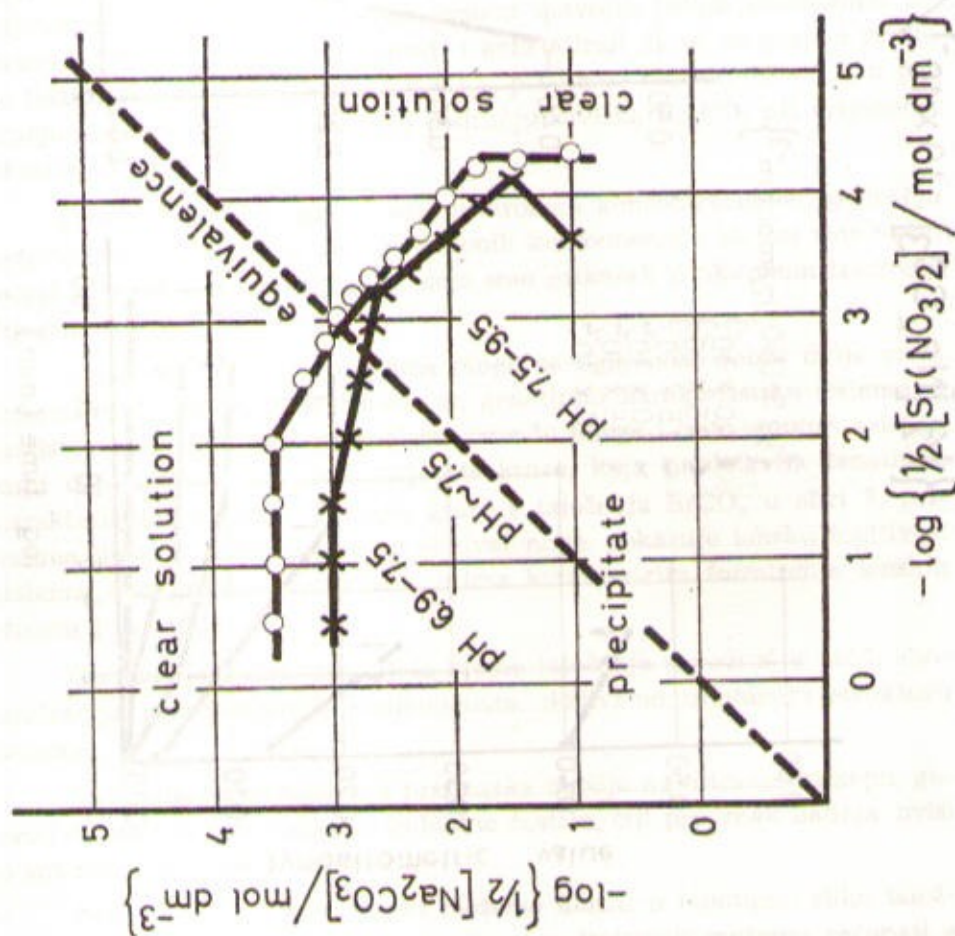
Teško je reći u kojoj mjeri možemo ulaziti u fenotipnu sliku taložnog dijagrama, jer u procesima koje smo ispitivali možemo računati s interferencijom genotipnih i fenotipnih faktora.

$\left\{ \frac{1}{2} [\text{Na}_2\text{CO}_3] \right\} 10 \times 10^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$ $\cdot 20^\circ\text{C}$



Slika 2a prikazuje taložne krivulje ovisnosti, tindalometrijske vrijednosti o vremenu za sistem uz konstantnu koncentraciju Na_2CO_3 i variranu koncentraciju $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ kod 20°C

2b prikazuje taložne krivulje ovisnosti, tindalometrijske vrijednosti o logaritmu varirane koncentracije Na_2CO_3 uz konstantnu koncentraciju $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ za 10, 20 i 60 minuta nakon miješanja kod 20°C

SrCO₃20°C
60 min

Slika 3 ukupni taložni diagram u kojem je prikazana vanjska granica između taloga SrCO₃ i čiste otopine reakcijskih komponentata. Unutarnja struktura sistema predstavljena je diskontinuitetom brzine taloženja u području kristalizacijskog maksimuma

LITERATURA

1. A. E. Nielsen, *Kinetics of Precipitation*, The Macmillan Co. New York, 1964.
2. A. G. Walton, *The Formation and Properties of Precipitation*, New York, Interscience Pub. 1967.
3. B. Težak, *Croat. Chem. Acta*, **42** (1970) 81.
4. G. H. Nancollas, *Croat. Chem. Acta*, **45** (1973) 225.
5. J. Bureau, *Ann. Chim.*, **8** (1937) 5.
6. K. K. Kelley and C. T. Anderson, *Bur. Mines Bull.*, **384** (1935) 73.
7. I. P. Dezideriyeva and A. F. Kapushinsky, *Trans. Faraday Soc.*, **42** (1946) 72.
8. B. Y. Oke, *Proc Indian Acad. Sci.*, **5A** (1937) 326.
9. K. E. Zimens, *Z. Physik. Chem.*, **B 37** (1937) 241.
10. J. M. Cork and S. L. Gerhard, *Amer Mineral.*, **16** (1931) 71.
11. B. Težak, E. Matijević, and K. Schulz, *J. Phys. Colloid Chem.*, **55** (1951) 1564.

SUMMARY

Kinetics Precipitation of Strontium Carbonate in $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ Aqueous Solution

M. Slovenc, N. Vasilić and B. Težak

The conditions of the precipitation of strontium carbonate from aqueous solutions were determined in a wide range of strontium nitrate (from 3.0×10^{-1} to 1.0×10^{-4} mol dm^{-3}) and sodium carbonate (from 1.0×10^{-1} to 1.0×10^{-4} mol dm^{-3}) concentrations.

The kinetics of the transition from the homogeneous dynamic system to the heterogeneous quasi — static system has been investigated by the tyndallometric light scattering technique, and potentiometric determination of hydrogen ion concentrations.

From the obtained data the general precipitation diagrams have been derived in which the boundary precipitate — clear solution, and the inner structure of the system are determined.

DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE, UNIVERSITY OF
ZAGREB, ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received December 15, 1974.

PONAŠANJE BRENZKATEHIN VIOLETA U SISTEMIMA VODA-GLICEROL I VODA-TRİETANOLAMIN

V. Đurkin

Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet Sarajevo, Sarajevo,
Bosna i Hercegovina, Jugoslavija

Ispitivano je ponašanje breznkatehin violeta (BKV) u mješovitim sistemima voda-glicerol i voda-trietanolamin (TEA), u slabo-kiseljoj, slabo-baznoj i baznoj sredini. Koncentracija glicerola u ispitivanim sistemima varirala je od 2,67 M do 10,67 M, a koncentracija TEA od 0,3 M do 1,2 M. Spektrofotometrijska mjerenja su pokazala da u slabo-kiseljoj sredini glicerol i TEA ne djeluju na BKV, u slabo-baznoj sredini u sistemima voda-glicerol maksimumi apsorpcije pomaknuti su za 10 nm uz znatan porast optičke gustoće, dok u sistemima voda-TEA iščezava maksimum na 440 nm a optička gustoća u maksimumu na 600 nm porasla je za oko dva i po puta. U baznoj sredini optička gustoća u maksimumima apsorpcije smanjuje se sa povećanjem koncentracije glicerola, odnosno TEA.

Brenzkatehin violet (3,3'4' trihidroksifukson-2'' — sulfonska kiselina, H_4In) je metalohromni indikator koji se upotrebljava za kompleksometrijsko određivanje velikog broja metalnih iona, sa kojima gradi, najčešće plavo obojene, helatne komplekse¹. Boja vodene otopine BKV mijenja se u zavisnosti od pH. Ako je pH ispod 1,5 u otopini egzistira nedisosovani oblik H_4In i otopina ima crvenu boju. U pH području između 2 i 6 indikator je u obliku aniona H_3In^- i boja otopine je žuta a kod pH 7 (H_2In^{2-}) indikator je ljubičast. Iznad pH 10 indikator je u formi aniona In^{4-} i boja otopine je plava. U jako baznoj sredini plava boja BKV postepeno iščezava.

Divalentni kationi u prisutnosti trovalentnih mogu da se odrede kompleksometrijski ako se trovalentni kationi prethodno maskiraju. Glicerol² i trietanolamin³ mogu da se upotrebe kao sredstva za maskiranje, jer sa trovalentnim kationima grade stabilne komplekse i omogućuju kompleksometrijsko određivanje divalentnih kationa u smjesi sa trovalentnim.

U ovom radu ispitan je uticaj glicerola i TEA na breznkatehin violet pri različitim pH, pošto su ranija ispitivanja nekih metalnih indikatora⁴ pokazala da glicerol utiče na položaj maksimuma apsorpcije i intenzitet boje ispitivanih indikatora u maksimumu.

Ponašanje BKV u zavisnosti od koncentracije kompleksirajućeg sredstva i pH, pratili smo spektrofotometrijski na spektrofotometru marke UNICAM SP 500 sa staklenom kivetom od 10 mm. pH sistema mjerili smo na pH-metru Radiometar M 22.

EKSPERIMENTALNI DIO

Hemikalije: Za priređivanje otopina koristili smo hemikalije maksimalne čistoće.

Otopine: a) Priređena je $6,4 \times 10^{-4} M$ otopina breznakatehin violeta.

b) Acetatni pufer — Otopljeno je 13,7 g $CH_3COONa \times 3H_2O$ u 6 ml glacialne acetatne kiseline i dopunjeno sa dest. vodom do 100 ml.

c) Fosfatni pufer — 82,35 ml 0,2 M Na_2HPO_4 i 17,65 ml 0,1 M limunske kiseline dopuni se destilovanom vodom do 100 ml.

d) Amonijačni puf. — 7,0 g NH_4Cl i 57 ml koncentrovanog amonijaka dopuni se vodom do 100 ml.

Glicerol — 13,35 M

Trietanolamin — 20% otopina (1,5 M)

Postupak

Sistemi za mjerenje priređeni su na slijedeći način:

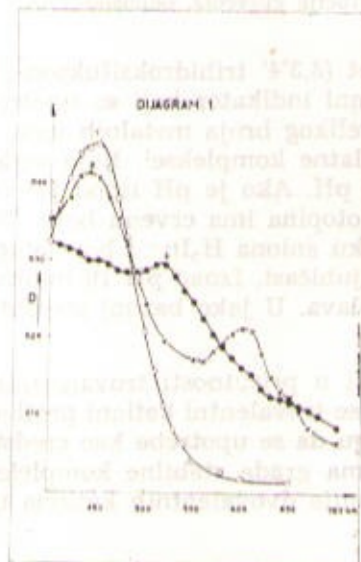
a) **Vodena otopina BKV:** U normalne sudove od 50 ml pipetirano je po 3 ml otopine BKV i po 3 ml odgovarajućeg pufera a zatim je dopunjeno vodom do marke.

b) **Sistemi voda-glicerol i voda-TEA:** Sistemi su pored 3 ml indikatora i 3 ml odgovarajućeg pufera sadržavali po 10, 20, 30 ili 40 ml 13,35 M glicerola, odnosno 20 procentnog TEA, i destilovanu vodu do marke.

Spektri apsorpcije snimani su u području od 400 do 700 nm uz vodu kao slijepu probu, odmah nakon pripremanja sistema.

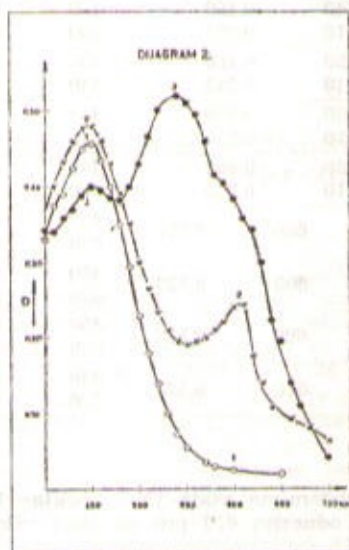
Rezultati

Spektri apsorpcije vodene otopine BKV prikazani su na dijagramu 1.

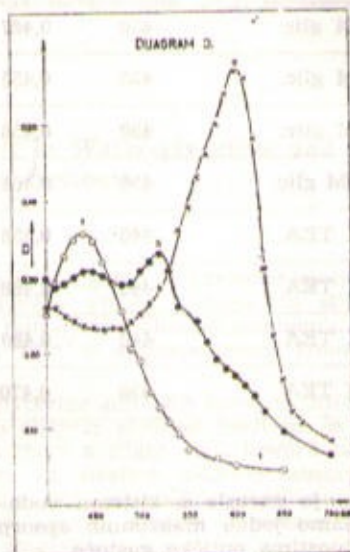


Dijagram 1. Spektri apsorpcije BKV na raznim pH vrijednostima. BKV $3,84 \times 10^{-5} M$; pH: 1 — 4,55; 2 — 7,70; 3 — 10,50.

Vodena otopina BKV u slabo-kiseloj sredini ima jedan maksimum apsorpcije koji leži na 450 nm ($\epsilon_1=10.720$). U slabo-baznoj sredini apsorpciona kriva ima dva maksimuma, na 440 nm i 600 nm ($\epsilon_1=10.730$ i $\epsilon_2=5.520$), dok u baznoj sredini postoji samo jedan maksimum na 515 nm ($\epsilon=7.600$).



Dijagram 2. Spektri apsorpcije BKV u sistemu voda-glicerol na raznim pH vrijednostima
BKV $3,84 \times 10^{-5} M$; Glicerol 5,34 M;
pH: 1—4,90; 2—7,30; 3—10,10



Dijagram 3. Spektri apsorpcije BKV u sistemu voda-TEA na raznim pH vrijednostima
BKV $3,84 \times 10^{-5} M$; TEA 0,3 M;
pH: 1—4,40; 2—4,40; 3—10,22

Na dijagramu 2. prikazani su spektri apsorpcije BKV u sistemu voda — 5,34 M glicerol. U slabo-kiseloj sredini apsorpcioni maksimum je ostao na 450 nm a i optička gustoća ima istu vrijednost kao u maksimumu na dijagramu 1.

U slabo-baznoj sredini apsorpcioni maksimumi pomaknuti su za 10 nm u odnosu na položaj maksimuma u vodenoj otopini BKV, i leže na 450 nm i 610 nm, a optička gustoća u maksimumima znatno je porasla ($\epsilon_1=12.500$, $\epsilon_2=6.300$). Spektar apsorpcije BKV u baznoj sredini ima maksimume apsorpcije na 450 nm i 540 nm sa visokom vrijednosti optičke gustoće u drugom maksimumu ($\epsilon=13.540$).

Na dijagramu 3. su spektri apsorpcije BKV u sistemu voda — 0,3M TEA. U slabo-kiseloj sredini maksimum apsorpcije nalazi se na 440 nm, dakle pomaknut je za 10 nm u lijevo, kod pH 8,4 spektar apsorpcije ima samo jedan maksimum na 600 nm i $\epsilon=15.000$.

Tabela 1. sadrži numeričke vrijednosti za λ_{max} u nm i D_{max} apsorpcionih spektara BKV u ispitivanim sistemima, u acetatnom, fosfatnom i amonijačnom puferu.

Upoređujući podatke u Tabeli 1. vidimo da spektar apsorpcije BKV u slabo-kiseloj sredini ima samo jedan maksimum apsorpcije, koji se u sistemima voda i voda-glicerol nalazi na 450 nm, a u sistemu voda-TEA na 440 nm. Optičke gustoće u maksimumima imaju približno istu vrijednost.

Spektar apsorpcije BKV u slabo-baznom području, u vodenoj otopini i sistemu voda-glicerol pored maksimuma na 440 nm, odnosno 450 nm ima i maksimum na 600 nm (voda), odnosno 610 nm (voda-glicerol). Optička gustoća u oba maksimuma

Tabela 1.

Sistem	acetatni puf.		fosfatni puf.		amonijačni	
	λ_{\max}	D_{\max}	λ_{\max}	D_{\max}	λ_{\max}	D_{\max}
Voda	450	0,450	440 600	0,412 0,212	515	0,292
2,67 M glic	450	0,467	440 610	0,460 0,252	450 530	0,500 0,595
5,34 M glic.	450	0,455	450 610	0,480 0,242	450 540	0,400 0,520
8,01 M glic.	450	0,458	450 610	0,490 0,210	450 545	0,338 0,435
10,67 M glic.	450	0,461	450 610	0,482 0,240	440 570	0,286 0,384
0,3 M TEA	440	0,358	600	0,570	450 520	0,320 0,334
0,6 M TEA	440	0,468	600	0,530	450 520	0,330 0,344
0,9 M TEA	440	0,468	600	0,538	450 520	0,308 0,330
1,2 M TEA	450	0,470	610	0,528	440 520	0,235 0,255

znatno je porasla u sistemu voda-glicerol. U sistemima voda-TEA spektar BKV ima samo jedan maksimum apsorpcije na 600, odnosno 610 nm sa jako visokim vrijednostima optičke gustoće.

U baznoj sredini, vodena otopina BKV ima maksimum apsorpcije na 515 nm, a u sistemima voda-glicerol i voda-TEA spektri imaju po dva maksimuma. Sa povećanjem koncentracije glicerola od 2,67 M do 10,7 M drugi maksimum se pomiče od 530 do 570 nm, a optička gustoća u maksimumima opada.

Na osnovu dobivenih rezultata sa sigurnošću možemo zaključiti sljedeće:

a) U slabo-kiseloj sredini (acetatni pufer) glicerol i TEA ne djeluju na BKV.

b) U slabo-baznoj sredini (fosfatni pufer) glicerol i TEA pokazuju različito djelovanje na apsorpcijske spektre BKV.

— u prisustvu glicerola maksimumi apsorpcije pomaknuti su za 10 nm prema većoj talasnoj dužini, a povećana je i optička gustoća u oba maksimuma.

— u prisustvu TEA spektar apsorpcije BKV ima samo jedan maksimum i jako visoku vrijednost optičke gustoće.

c) U baznoj sredini (amonijačni pufer) u sistemima voda-glicerol i voda TEA spektri BKV imaju dva maksimuma (u vodenoj otopini BKV je samo jedan maksimum) sa visokim optičkim gustinama. Povećanjem koncentracije glicerola, odnosno TEA optička gustoća se smanjuje.

LITERATURA

1. E. Bishop, Indicators, Pergamon Press, 1972, 355.
2. F. Krleža, Mikrochim. Acta, 1966, 785.
3. F. Svarcenbah, G. Flaška, Kompleksometričeskoe titrovanie, Moskva, 1970, 154.
4. F. Krleža, V. Đurkin-Marković, Glas. hem. i tehn. BiH, 17, (1969) 23.

SUMMARY

The Behaviour of Brenzcatechinviolett in Water-glycerine and Water-triethanolamine Systems*V. Đurkin*

The behaviour of brenzcatechinviolett was investigated spectrophotometrically in mixed water-glycerine and water-triethanolamine (TEA) systems, in slightly acid (acetate buffer), slightly alkaline (phosphate buffer) and alkaline (ammonia buffer) media. The concentrations of glycerine and TEA in systems varied from 2,67 M to 10,67 M, and 0,3 M to 1,2 M, respectively.

It was found that in slightly acid medium glycerine and TEA have no influence on absorption spectra of brenzcatechinviolett. In slightly alkaline medium, in presence of glycerine and TEA, absorption maxima show a slight shift toward higher wave-lengths, and have higher optical densities. In alkaline medium, absorption spectra of brenzcatechinviolett in water-glycerine and water-TEA medium, have two maxima (in water medium only one) and optical density decreases with increasing concentrations of TEA and glycerine, specially.

INSTITETE OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received October 20, 1974.

KONDENZACIONI SPOJEVI 8-HIDRAZINOTEOBROMINA I SAHARIDA

K. Dursun, M. Hadžić i A. Hadžić

Primitljeno 21. decembra 1973.

Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet Sarajevo, Sarajevo, Bosna i Hercegovina, Jugoslavija

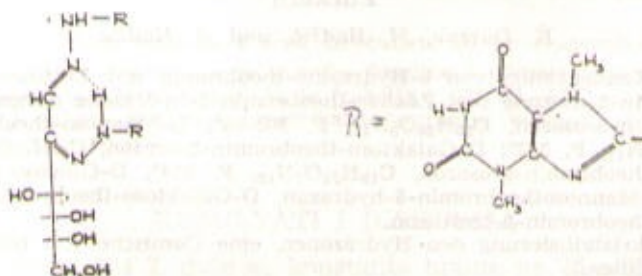
Sintetizirani su kondenzacioni derivati monosaharida i 8-hidrazinoteobromina. Izdvojena su dva niza spojeva, hidrazoni i osazoni teobromina.

Monosaharidi su polifunkcionalni spojevi i mogu da grade čitav niz raznih derivata. Jedna od veoma interesantnih reakcija na reducirajuće saharide je reakcija sa hidrazinima. Pri ovoj reakciji dolazi do obrazovanja hidrazona i osazona. Od spjove ovog tipa najbolje su proučeni fenilhidrazoni i fenilosazoni¹, dok je proučavanju heterocikličkih hidrazona i osazona poklonjena mala pažnja², iako se hidrazini kofeina i teobromina lakše priređuju od fenilhidrazina.

Reakcija između saharida i 8-hidrazinoteobromina provedena je na dva načina. Kada su uzimane ekvimolekularne količine reaktanata dolazilo je do obrazovanja hidrazona, a kada je uziman hidrazin u višku dobiven je osazon.

Hidrazone teobromina je teško prirediti kao analitički čiste spojeve, jer prekriztalizacijom dolazi do njihovog djelimičnog prelaska u osazone.

Na osnovu rezultata dobivenih karakterizacijom osazona, određivanjem elementarnog sastava i infra-crvenom spektroskopijom, mogli smo zaključiti da je struktura saharid teobromin-8-osazona analogna strukturi fenilosazona i možemo je prikazati ovako:



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

EKSPERIMENTALNI DIO

Teobromin-8-hidrazin priređen je iz 8-hlor-teobromina prema metodi opisanoj u literaturi³.

Osazoni teobromina (Tabela) priređeni su na slijedeći način: 8-hidrazino-teobromin hidrohlorid i monosaharid (D-glukoza, D-manoza, D-galaktoza i D-arabinoza) (molski odnos 3:1) otapani su u 25%^o-tnoj sirćetnoj kiselini uz zagrijavanje. Smjesa je filtrirana, a filtrat zagrijavan na vodenoj kupelji 15—20 minuta, odnosno do započinjanja kristalizacije. Hlađenjem se izdvajaju osazoni kao lijepi kristalni spojevi žute do žutozelene boje. Spojevi nastaju uz 80—90%^o-tno iskorištenje.

Hidrazini teobromina priređeni su na slijedeći način: 8-hidrazino-teobromin hlorhidrat (0,001 mol) i D-glukoza, D-manoza, D-galaktoza ili D-arabinoza (0,0015 mola) suspendira se u 5 do 7 ml vode. Na to se doda 1 do 2 ml sirćetne kiseline i zagrijava na temperaturi 60 do 80° uz stalno miješanje. Stajanjem dolazi do izdvajanja bezbojnih kristala. Prekristalizacija se vrši iz vode ili 80%^o-tnog etanola.

Tabela 1.

Ime spoja	Formula	T.t.	Topiv u	Rezultati mikroanalize	
				Rač.: N% ^o	Nađ. N% ^o
Osazon-8-teobromin glukoze	$C_{20}H_{26}O_8N_{12}$ (562,50)	303—4°C	sirćet. kis. i piridinu	29,88	29,70
Osazon-8-teobromin manose	$C_{20}H_{26}O_8N_{12}$ (564)	304°C	sirćet. kis. i piridinu	29,88	29,75
Osazon-8-teobromin galaktoze	$C_{20}H_{26}O_8N_{12}$ (564)	320°C	sirćet. kis. i piridinu	29,88	29,67
Osazon-8-teobromin arabinoze	$C_{19}H_{24}O_7N_{12}$ (532,50)	314°C	sirćet. kis. i piridinu	31,57	31,68

LITERATURA

1. L. Mester, *Angew. Chem.*, **77** (1965) 580.
2. J. Klossa, *Ber.*, **90** (1957) 2439.
3. H. Priewe, A. Poljak, *Ber.*, **88** (1955) 1932.

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Kondensationsprodukte von 8-Hydrazino-theobromin mit Zuckern

K. Dursun, M. Hadžić, und A. Hadžić

Durch Kondensation von 8-Hydrazino-theobromin mit Zuckern wurden Zucker-theobromin-8-osazone und Zucker-theobromin-8-hydrzone dargestellt: D-Glucos-theobromin-8-osazon, $C_{20}H_{26}O_8N_{12}$, F. 303—4°; D-Mannoso-theobromin-8-osazon, $C_{20}H_{26}O_8N_{12}$, F. 303°; D-Galaktoso-theobromin-8-osazon, $C_{20}H_{26}O_8N_{12}$, F. 320°; D-Arabinoso-theobromin-8-osazon, $C_{19}H_{24}O_7N_{12}$, F. 314°; D-Glucos-theobromin-8-hydrazon, D-Mannosotheobromin-8-hydrazon, D-Galaktoso-theobromin-8-hydrazon; D-Arabinoso-theobromin-8-hydrazon.

Bei Umkristallisierung den Hydrazonen, eine Gemische von Hydrazonen und Osazonen ausfallen.

INSTITUT FÜR CHEMIE,
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT,
UNIVERSITÄT SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNIEN UND HERZEGOWINA, JUGOSLAWIEN

Eingegangen am 21. December 1973.

DEKARBONILIRANJE ETILFORMIJATA I MRAVLJE KISELINE U KONCENTROVANOJ SULFATNOJ KISELINI

T. Ribar i A. Papo

Primljeno 11. decembra 1974.

Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo,
Bosna i Hercegovina, Jugoslavija

Određene su energije aktivacije reakcija dekarboniliranja mravlje kiseline i etilformijata u koncentrovanim rastvorima sulfatne kiseline, kao i uticaj dodatka K_2SO_4 na brzinu dekarboniliranja mravlje kiseline.

Dekarboniliranje jedinjenja u koncentrovanoj sulfatnoj kiselini (ispod 99 tež. % H_2SO_4) redovito opada sa smanjenjem koncentracije sulfatne kiseline^{1, 2, 3, 4}. Jedino je kod dekarboniliranja etilformijata ustanovljeno⁵ da brzina prolazi kroz maksimum sa smanjenjem koncentracije sulfatne kiseline (kod 93 tež. % H_2SO_4). Ovako ponašanje ukazuje na to da se dekarboniliranje etilformijata odvija po složenijem mehanizmu.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kinetika dekarboniliranja praćena je mjerenjem volumena oslobođenog ugljenmonoksida na konstantnom pritisku. Korištena je modifikovana aparatura prema Schubertu⁶, pogodna za reakcije kod kojih se relativno brzo razvijaju gasovi na temperaturama bliskim sobnoj temperaturi. Aparatura se sastoji od reakcionog suda volumena 25 ml, povezanog preko kondenzatora sa gasnom biretom koja je napunjena živom. Reakcioni sud, kondenzator i gasna bireta sa plaštem termostatorani su na željenu temperaturu sa tačnošću $\pm 0,05^\circ C$. Volumen razvijenog ugljenmonoksida određen je ispuštanjem poznatog volumena žive iz gasne birete, a vrijeme je određeno mjereći interval potreban da se, nakon ispuštanja žive, ponovo uspostavi atmosferski pritisak.

Konstante brzine reakcije I reda izračunate su po Guggenheimovoj metodi.

Etilformijat je sintetiziran iz mravlje kiseline i etanola u prisustvu sulfatne kiseline⁷. Iz primarne destilacije uzeta je frakcija t. klj. $53-54^\circ C$, koja je prečišćena destilacijom u koloni. Sve ostale kemikalije (mravlja kiselina, sulfatna kiselina, K_2SO_4) bile su pro analysi.

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabelama 1. i 2. date su konstante brzine na 25 i $35^\circ C$ i energije aktivacije dekarboniliranja etilformijata i mravlje kiseline. Rezultati se slažu unutar granica od 6%.

Tabela 1
Energije aktivacije dekarboniliranja etilformijata

Sastav rastvora u tež %		Molariteti rastvarača		$K \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$ 25°C	$K \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$ 35°C	E_a kJ/mol
H ₂ SO ₄	H ₂ O	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻			
98,18	1,82	16,39	1,98	3,40	11,7	94
95,19	4,89	13,04	4,80	10,3	30,9	83
94,80	5,20	12,50	5,22	13,9	42,9	86
93,70	6,30	11,06	6,44	25,6	77,7	87
92,27	7,73	9,35	7,84	22,5	66,2	83
90,82	9,18	7,57	9,29	15,5	44,2	80
88,54	11,46	4,81	11,50	3,80	10,5	78

Tabela 2
Energije aktivacije dekarboniliranja mravlje kiseline

Sastav rastvora u tež %		Molariteti rastvarača		$K \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$ 25°C	$K \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$ 35°C	E_a kJ/mol
H ₂ SO ₄	H ₂ O	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻			
95,6	4,4	13,43	4,48	146	282	50
84,3	15,7	0,00	15,30	1,35	2,68	52
81,3	18,7	0,00	14,52	0,20	0,40	53

Iz rezultata se vidi da energije aktivacije dekarboniliranja etilformijata blago opadaju sa smanjenjem koncentracije sulfatne kiseline a kod reakcije dekarboniliranja mravlje kiseline promjena koncentracije sulfatne kiseline nema većeg uticaja na energiju aktivacije.

Ispitivanjem uticaja dodatka K₂SO₄ na reakciju dekarbonilacije mravlje kiseline dobijeni su rezultati sumirani u tabeli 3.

Tabela 3
Uticaj dodatka K₂SO₄ na dekarboniliranje mravlje kiseline

Sastav rastvora u tež %			Molariteti rastvarača		$K \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$ 25°C
H ₂ SO ₄	H ₂ O	K ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
98,10	1,90	0,00	16,38	1,99	259
95,50	1,90	1,60	15,95	2,41	232
90,65	1,80	7,55	14,43	4,04	130
93,50	6,00	0,00	10,85	6,61	56,9
92,00	6,40	1,60	10,44	6,88	47,3
86,40	6,03	7,57	9,19	8,38	38,2
91,10	8,90	0,00	7,91	9,00	16,4
89,58	8,81	1,61	7,50	9,43	13,5
84,12	8,27	7,61	6,61	10,38	7,60

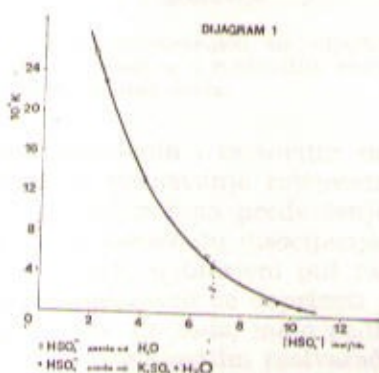
Ustanovljeno je da brzina dekarboniliranja mravlje kiseline opada sa smanjenjem koncentracije sulfatne kiseline. Dodatak vode reakcionoj smjesi uzrokuje reakciju



tj. smanjuje koncentraciju nedisocirane sulfatne kiseline. U istom smislu djeluje i dodatak K_2SO_4 :



Objе reakcije daju kao rezultat nastanak bazne specije HSO_4^- pa je smanjenje brzine dekarboniliranja u direktnoj ovisnosti od koncentracije HSO_4^- , bez obzira da li specija nastaje dodatkom vode ili K_2SO_4 . (Dijagram 1).



Povećanje koncentracije bazne specije HSO_4^- utiče na reakciju dekarboniliranja u smislu smanjenja brzine jer smanjuje koncentraciju aktivne specije H_2A^+ preko koje se odvija mehanizam dekarboniliranja⁸:



tj. smanjuje koncentraciju protonizirane mravlje kiseline.

LITERATURA

1. R. E. De Right, *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933) 4761.
2. E. O. Wiig, *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930) 4729.
3. W. W. Elliot, D. L. Hammick, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 3402.
4. M. Calvin, R. M. Lemmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 1232.
5. T. Ribar, M. Glavaš i A. Papo, *Glas. druš. hem. i tehn. BiH*, **19/20** (1971—72) 99.
6. W. M. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 2639.
7. A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, London 1961, p. 385.
8. J. Heine, *Physical Organic Chemistry*, Mc Grow Hill Book, New York, 1962, p. 311.

SUMMARY

Decarbonilation of ethyl formate and formic acid in H_2SO_4 of high concentration

T. Ribar and A. Papo

The kinetics of decarbonilation of ethyl formate and formic acid in concentrated sulfuric acid solutions has been investigated. Addition of K_2SO_4 causes lowering of the rates of formic acid decarbonilation.

INSTITUTE OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received December 11, 1974.



LITERATURA

1. R. E. De Righi, *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941) 2011.
2. E. O. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.*, **65** (1943) 4730.
3. W. W. Ketter, D. L. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 3402.
4. M. Colvin, H. M. Lemmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 1311.
5. T. Ribar, M. Glavac, I. A. Papo, *Chem. Zvezd. Saraj.*, **1973** (1971-72) 29.
6. W. M. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 3444.
7. A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, London, 1957, p. 253.
8. J. Reine, *Physical Organic Chemistry*, 2nd ed., Int. Acad. Sci. New York, 1957, p. 311.

KONSTANTE DISOCIJACIJE MRAVLJE KISELINE U MEŠOVITIM RASTVARAČIMA

T. Ribar, B. Skundrić, N. Čegar i J. Penavin

Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo,
Bosna i Hercegovina, Jugoslavija

Tehnološki fakultet, Univerzitet Sarajevo, Banja Luka, Bosna i Hercegovina,
Jugoslavija

Konduktometrijski su određene konstante disocijacije
mravlje kiseline u mešovitim rastvaračima etanol-voda i di-
metilformamid-voda.

Sve veća primena nevodnih i mešoviti rastvarača kao reakciona sredina, nameće potrebu za poznavanje ravnotežnih konstanti pojedinih sudeonika reakcije^{1, 2, 3}. Kvantitativno predviđanje uticaja rastvarača na ravnotežnu konstantu tj. na konstantu disocijacije kiseline, za sada se ne može dati. U ovakvoj situaciji, uobičajeni put razvoja je skupljanje što više eksperimentalnih podataka koji će doprineti postavljanju jedne sveobuhvatne teorije tog uticaja. Za sada, malo podataka imamo o vrednostima konstanti disocijacije u mešovitim rastvaračima.

EKSPERIMENTALNI DIO

Konstante disocijacije su računane uz pretpostavku važenja Ostwald-ovog zakona razblaženja u ovim rastvaračima. Otpori rastvora određenih koncentracija u mešovitim rastvaračima različitog sastava mereni su direktno, a ekvivalentna provodljivost mravlje kiseline pri beskonačnom razblaženju računata je preko Kohlrausch-evog zakona o nezavisnom putovanju jona. Ekvivalentne provodljivosti NaCl, HCOONa i HCl pri beskonačnom razblaženju računate su po Kohlrausch-ovoj empirijskoj jednačini za jake elektrolite. Merenja otpora su vršena na konduktometru firme Philips, tip PW 9501/01. Zavisno od koncentracije rastvora, upotrebljena je ćelija za provodljivost sa optimalnom konstantom ćelije. Dimetilformamid firme Merck je prečišćen preko kolone. Sve ostale hemikalije bile su p.a. Koncentracije su određivane standardnim postupcima, a temperatura se kretala u granicama od $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati su prikazani u tabeli 1. Vidimo da pK_a , prema očekivanju, raste sa povećanjem koncentracije etanola, odnosno dimetilformamida. Porast je kod manjeg sadržaja nevodene komponente relativno mali, da bi kod većeg sadržaja porast pK_a bio dosta veći. Upoređujući pK_a kod

istih molskih razlomaka etanola, odnosno dimetilformamida, povećanje je veće u prisustvu dipolarno aprotinskog rastvarača tj. u prisustvu dimetilformamida.

Tabela 1

Konstante disocijacije mravlje kiseline u zavisnosti od sastava rastvarača etanol-voda i dimetilformamid-voda

Molski razlomak etanola	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,50	0,70
pK_a	4,03	4,12	4,23	4,43	4,54	5,04	5,72
Molski razlomak dimetilformamida	0,05	0,10	0,15	0,22	0,26	0,40	0,48
pK_a	3,81	4,08	4,20	4,59	4,81	5,18	5,75

Egzaktno predviđanje uticaja rastvarača na konstantu disocijacije kiseline ne može se dati. Kvalitativno, različiti pristupi su u skladu sa smerom promene pK_a , varirajući sastav rastvarača.

Aproksimativni, elektrostatički pristup⁴, predskazuje povećanje ΔG° , tj. povećanje pK_a vrednosti sa smanjenjem dielektrične konstante rastvarača. Iz ovog pristupa proizlazi da je povećanje pK_a prouzrokovan smanjenjem entropije.

Grunwald i Price⁵ promenu u konstanti disocijacije kiselina, prelažeći sa vode na etanol, pripisuju promeni disperzijskih sila u različitim rastvaračima.

Parker⁶ sa svojim saradnicima, kao uzrok promene konstante disocijacije, prelaskom iz metanola kao protonskog rastvarača, u dimetilformamid kao dipolarno aprotinski rastvarač, smatra promenu u solvataciji anjona.

Osim ovih faktora, sigurno da i promena aktiviteta vode u mešovitim rastvaračima utiče na položaj ravnoteže.

LITERATURA

1. I. M. Kolthoff, T. B. Reddy, *Inorg. Chem.*, **1** (1962) 187.
2. C. D. Richie, R. E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1721.
3. A. Collumeau, *Bull. Soc. Chim.*, **10** (1968) 4317.
4. A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, New York, 1961, p 132.
5. E. Grunwald, E. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4517.
6. B. W. Clarc, D. Cook, E. F. Ko, Y. C. Mac, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1911.

SUMMARY

Dissociation Constants of Formic Acid in the Mixed Solvents

T. Ribar, B. Škundrić, N. Čegar and J. Penavin

Dissociation constants of formic acid in mixed solvents, ethanol-water and dimethylformamide-water have been determined by conductometric method.

INSTITUTE OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO,
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA
AND TECHNOLOGICAL FACULTY UNIVER-
SITY OF SARAJEVO, BANJA LUKA,
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received December 11, 1974.

HEMIJSKO ISKORIŠĆAVANJE ŠUMA U SREDNJEVIJEKOVNOJ BOSNI I U OTOMANSKOM PERIODU

D. Murko

Institut za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Sarajevo

Bogatstvo šumskih kompleksa na području Bosne i Hercegovine uslovlilo je da već u davnoj prošlosti prerada drveta i sporednih produkata šume postane jedna od najvažnijih privrednih djelatnosti naroda koji su obitavali na ovom području. Pored drveta, od davnina su iskorištavani i drugi produkti šume, od kojih su ne neki dobivali i primitivnom hemijskom preradom primarnih produkata (smolarenje, ugljenarenje i sl.), dok su drugi služili kao hemijski agensi pri finalizaciji drugih produkata (štavila, boje) ili kao lijekovi (ljekovito bilje, kore, balsami, ulja i sl.).

Na osnovu ovih spoznaja, hemijsko iskorišćavanje šuma u srednjovjekovnoj i otomanskoj Bosni može se podijeliti na slijedeće djelatnosti:

A. Primarna (direktna) upotreba

1. gorivo i gorivo za proizvodnju kreča
2. luč, smola (tamjan)
3. štavila (lišće, izrasline, kora), bojila
4. ljekovito bilje i druge droge.

B. Termička prerada:

1. Drveni ugajl
2. Katran
3. Pepeljarenje

Dok je iskorištavanje drveta kao goriva, a također i za proizvodnju građevinskih potrebitina (kreča, cigli, keramike i sl.) u seoskim uslovima, ostalo sve do danas gotovo na istom nivou kao i u prošlosti, ostali vidovi iskorištavanja drveta i šumskih nusprodukata, u većoj ili manjoj mjeri pretrpjeli su izmjene.

Luč (zasmoljeno drvo) je u srednjem vijeku, kao i tokom cijelog otomanskog perioda, bilo najvažnije sredstvo za osvjetljavanje. U XV vijeku su i u samom gradu Dubrovniku bile bazijetke kuće u kojima se je osvjetljavanje vršilo lojanicama ili uljaricama¹. U primorju se luč također koristio i za lovljenje riba »svječaricama«². U »bosanskoj kanun-nami« iz 1565. godine stoji da se svaki tovar luča koji se unosi u Sarajevo, carini sa jednom akčom uvozne carine³. Luč je u to vrijeme dobivan iz prirodno zasmoljenog drveta, ali postoje podaci da se zasmoljavanje vršilo i namjernim oštećenjem stabala bora⁴. Zasmoljeno drvo korišteno je i za »kemijsku proizvodnju« katrana (pakline), koji je u Dubrovniku i drugim primorskim gradovima predstavljao važan materijal za premazivanje i izolaciju brodova. Jireček⁵ navodi da je krajem XIV vijeka u jednom danu stizalo u Dubrovnik i po stotinu tovara »crne smole« (»pakline«), iz Bosne i Srbije. Iako ne postoje detaljniji opisi srednjovjekovnih postupaka za proizvodnju pakline kod nas ipak se može predpostaviti da su oni bili slični ruskim postupcima, koji su se do nedavno koristili u sjevernim krajevima SSSR-a, a prikazani su i na starim gravurama. Postupak se bazirao na prikupljanju katrana koji izcuri iz zapaljenog, zasmoljenog panja. Mnoga mjesta u našoj zemlji zadržala su nazive koji ukazuju na ovu djelatnost: Katranice, Paklenik, Podpaklenice i sl. Paklena (katran) predstavljala je značajan izvozni artikal Bosne i za vrijeme Turaka. Jukić⁷ navodi kako se u livanjskoj nahiji »pali« katran radi izvoza u Dalmaciju. Iz oskudnih dokumenata toga vremena ne može se tačno procijeniti obim ove proizvodnje, ali iz arhivskih dokumenata Austrijskog generalnog konzulata za BiH vidi se da su te količine

morale biti znatne, jer su impozantne količine ovog proizvoda redovno izvožene u Dalmaciju. Djelimičan pregled količina katrana, uveženog u Austrijske zemlje preko pojedinih carinarnica u periodu od 1860. do 1876. godine, prikazan je na slijedećoj tabeli⁸:

Uvezeno preko carinarnice	Uvezene količine (funte u pojedinim godinama)										
	1860.	1861.	1864.	1865.	1866.	1867.	1868.	1869.	1872.	1873.	1876.
Bilibrig						246.900	155.322	389.093	346.818	178.000	25.000
Vrlika			2.520								
Knin			360.482	475.223	603.204						
Sinj			206.150	170.490	102.192						
Livno	14.520 ¹	27.825 ²									
Bos Dubica									5.421		
Srb											4.000

¹ samo u toku mjeseca maja (1.050), juna (2.000) i decembra (11.520) 1860. godine.

² samo u periodu januar—mart 1861. god.

(1 carinska funta = 0,50 kg, dok je trgovačka funta = 0,56 kg)

U periodu od 1861. do 1870. godine izvezeno je iz susjedne Srbije u Austro-ugarske zemlje 204.756 oka katrana⁹ u vrijednosti od po 5,5 forinti po centi (centa = = 100 funti), što je približno odgovaralo cijeni žita ili kruha. Istovremeno je švedski katran u Trstu dostizao cijenu i od 28 forinti po centi.

Drugi značajan oblik kemijske prerade šumskog drveta u tom periodu bila je proizvodnja drvenog uglja. Iz starih crteža¹⁰ vidi se da »tehnoški« postupak dobijanja ovog važnog međuprodukta, u proteklih nekoliko stotina godina, nije pretrpio značajnije izmjene. Izgled žeznica (»kopa«) i danas je gotovo u potpunosti isti, a i postupak njihove izrade. Nemoguće je međutim, utvrditi niti približan obim proizvodnje drvenog ugljena u vrijeme srednjovjekovne Bosne, a niti u toku Turskog perioda. Ima li se u vidu obim proizvodnje i finalizacije metala u tom periodu, kao i to da se on nije isključivo koristio samo za redukciju ruda i kovačke radove, već i za zagrijavanje stambenih i poslovnih prostorija, te kao sirovina za izradu drugih »kemijskih« proizvoda (baruta i sl.), njegova proizvodnja je bez sumnje morala biti znatna. Pred okupaciju Bosne i Hercegovine od strane Austrougarske, samo u Varešu je radilo preko 20 duhaonica ili »rudnica« koje su godišnje trošile preko 100.000 tovara drvenog ćumura, ne računajući potrošnju majdana i kovačnica u kojima je vršena finalizacija sirovog željeza i čelika. Prema zapisima iz tog vremena¹¹, na svaki sept crvene i mrke rude koji se ubacivao na usta peći sipalo se i do deset septa jelovog i bukovog ćumura, a »odimanje« se vršilo tri do petnaest dana neprekidno, ovisno o kvaliteti željeza ili čelika koji se je želio dobiti. Na taj način se za proizvodnju cca 2.500 kg željeza trošilo po »60 tovara željezne rude i 100 velikih tovara (»od 100 oka« drvenog ćumura«.

Ovaj vid metalurgije nestao je iz naših krajeva izgradnjom savremenih visokih peći u Varešu, ali u okolnim mjestima, posebno Očeviji, još i danas postoje »majdani« u kojima se vrši prerada i kaljenje željeza na primitivan način, kao i prije nekoliko vjekova, uz utrošak znatnih količina drvenog ugljena.

Radi stalnih ratova koje je Bosna vodila u prošlosti, znatne količine kvalitetnih vrsta drvenog ćumura od mekih lišćara, korištene su i za izradu crnog baruta. U tu svrhu ovaj ćumur se izvezio i u Dubrovnik, gdje se radionice za proizvodnju baruta nalaze na Pilama i prije 1348. godine¹², dok se u našim krajevima spominje kasnije, uglavnom u vezi sa rudarskim radovima¹³. Barutana u Sarajevu spominje se tek u XVII stoljeću, ali su i nakon toga znatne količine baruta dovažane sa strane¹⁴.

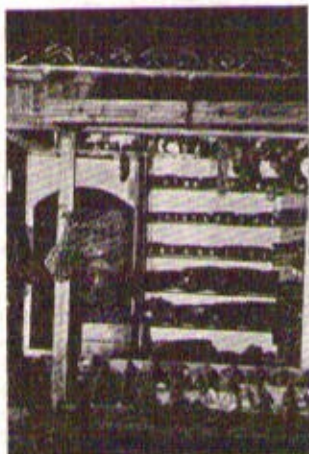
Pepeo je od davnina korišten kao sredstvo za pranje, bilo neposredno ili u obliku njegove otopine »lužine«. Za kućnu upotrebu, kao i za domaću proizvodnju sapuna, pepeo se »proizvodio« u ograničenim količinama, većinom prostim sakupljanjem sa ognjišta. Pojavom proizvodnje stakla u Dubrovniku¹⁵, kao i potražnjom

domaćih rafinacija plemenitih metala¹⁶, a i upotrebom pri kaljenju čelika, otpočinje se sa namjernim paljenjem šumskog drveća sa ciljem dobivanja što većih količina ovog proizvoda. Početkom prošlog vijeka dolazi, međutim do drastične nestašice potaše u Evropi, pa i u susjednoj Austro-Ugarskoj, gdje su šume već dobrim dijelom bile proriđene, te se »Evropska Turska« uključuje u ovaj vid proizvodnje. U tu svrhu zaključeni su bili mnogi sporazumi između bosanskih feudalaca i preduzimača iz susjednih austrijskih zemalja. Proizvodnja potaše sastojala se iz spaljivanja, prosušenog drveta bukve, ljeske, cera, jasena i dr.¹⁷, nakon čega se ohlađeni pepeo sakupljao i izluživao u odgovarajućim kacamama, a nastala lužina uparavala u kazanima iz ljevnog željeza, u kojima je vršena i »kalcinacija«. Pojedina imena lokaliteta i mjesta u našoj Republici (Pepeljare, Pepeljačka Rijeka, Kranjske-Kavurske i Mađarske kolibe i sl.) rječito govore o ovoj djelatnosti u našim krajevima koja se je zadržala sve do 1850. godine. Proizvedena potaša pakovala se u drvenu burad i izvozila na tržište, posebno u Peštu, gdje je dostizala cijenu od cca 4,20 groša po oki. Potaša je jedno vrijeme bila vrlo važan izvozni artikal Bosne, čak važniji od željeza i njegovih preradevina. Međutim, kako je njezina proizvodnja dovodila do uništenja čitavih kompleksa šume, to je ubrzo bila zabranjena. U susjednim zemljama proizvodnja potaše ovim postupkom, zadržala se nešto duže — u Hrvatskoj do 1870, a u Srbiji čak i do 1897. godine¹⁸.

Iskorištavanje sporednih produkata šume imalo je u srednjovjekovnoj Bosni vrlo veliko značenje, koje se održalo i tokom, gotovo cijelog Otomanskog perioda. Zanimari li se korištenje drveta kao goriva u domaćinstvu ili pri proizvodnji građevinskog materijala (kreča, opeka, crijepa, keramike i sl.), preostaje činjenica da je uspješno iskorištavana otpadna kora, lišća, izrasline, kao i velik broj predstavnika niske šumske flore. Sakupljanje lišća ruja, hrastovih šiški i kore hrasta, vrbe, johe, kestena i sl. predstavljalo je najvažniji vid iskorištavanja nuzprodukata šume za kemijsku preradu — štavljenje sirovih koža. Bosna i Hercegovina, zbog većeg dijela planinske konfiguracije zemljišta spadaju u stočarska područja, te je i prerada sirovih koža bila odavno poznata. Stoga se i podaci o kožarskoj proizvodnji nalaze već i u rimskim izvorima¹⁹. Ova aktivnost vrlo je značajna tokom cijelog perioda srednjovjekovne Bosanske države, a znatno se unapređuje i razvija tokom Otomanskog perioda. Velika potražnja vojne opreme iz kože prouzrokovala je da se kožarske radione — »tabhane« nalaze u svim, iole većim naseljima²⁰. U Rudom je prva tabhana sa dvije stupe za usitnjavanje štavila podignuta već 1558. godine²¹. Početkom XVI vijeka u Sarajevu se na Miljacki i Mošćanici nalazi 25, a u Mostaru 16 tabhana. U tom periodu evidentirano je postojanje ove djelatnosti i u Foči, Rogatici, Fojnici, Jajcu, Travniku, Tešnju, Ključu, Stocu i dr.²², dok postojanju ovog zanata u Visokom ima petstogodišnju tradiciju²³. Kako je usitnjavanje štavila vršeno u stupama na pogon vodom, a i sam postupak proizvodnje štavljenih koža zahtijevao je znatnu količinu vode, to su sve ove kožare bile izgrađene na obali rijeka, i to nizvodno od samih naselja, kako ovaj »nečisti zanat« ne bi stanovnicima zagađivao vodu i kužio zrak! Prema podacima iz dostupne literature²⁴ vidi se da se lišće ruja koristilo za štavljenje janjećih i kozjih koža, dok se hrastova šiška upotrebljavala za štavljenje debljih, govedih koža namijenjenih za izradu donova i konjske opreme. Prema tim navodima, za štavljenje jedne ovčje ili kozje kože bilo je potrebno 3 oke usitnjene rujevog lišća, dok je za štavljenje jedne juneće kože utrošeno čak i 8—10 oka šiške. Navedene taninske sirovine predstavljale su međutim i važan izvozni artikal otomanske Bosne²⁵. Prema podacima Austrijskog generalnog konzulata u Sarajevu, preko austrijskih pograničnih carinarnica godišnje pređe preko 875.000 funti šiške, kao i po 50.000 funti rujevine. Postoje i drugi podaci²⁷ koji navode da se iz Srbije i Bosne uvozi u dvojni monarhiju »nekoliko miliona« funti samo šiški, iako je u to vrijeme u austrijskim zemljama prosječno prikupljeno godišnje oko 50.000.000 funti tog nuzprodukta šume.

Navedena štavila, kao i velik broj predstavnika niske šumske flore vjekovima su predstavljali i glavne ljekovite materije narodne medicine, koje su ostale u upotrebi sve do danas. Prve podatke o prikupljanju šumskog bilja u svrhu korištenja kao lijekova, nalazimo u starim samostanskim kronikama Fojnice, Kreševa, Kr. Sutjeske, što nije ni čuda ako se ima u vidu da je još Karlo Veliki (742—814. god.) naredio da se uz samostane osnuju botaničke bašče i organizuje sakupljanje lje-

kovitog bilja²⁸. Podaci o inventaru apoteke u Kotoru iz 1628. godine²⁹, kao i analogni podaci o apotekama u Dubrovniku i Trogiru, koje su daleko starije, ukazuju da je upotreba sporednih proizvoda šume bila vrlo rasprostranjena u zdravstvu. U tim popisima, kao i iz »popisa robe« jedne atarske apoteke iz Sarajeva iz posljednjih godina prošlog vijeka, kakve su vjerovatno bile i apoteke Jakova Pterova i Petra Vodopića u ovom gradu 1543. godine³⁰, vidimo da 50% upotrebljivanih »lijekova« čine biljne droge. Pored različitih trava, kora, lišće i izrasline različitog šumskog drveća predstavlja znatan dio stavki navedenih popisa. Ove droge, međutim, nalazile su također i primjenu kao postojeane boje za tekstil, ali i za kozmetičke svrhe,



Ovim kratkim pregledom željelo se u najkraćim crtama ukazati na važnost šume u privrednim djelatnostima srednjovjekovne i otomanske Bosne, kao i na proizvode koji su se u tim periodima, na određene načine dobivali iz drveta. Detaljnim izučavanjem arhivske, kao i materijalne zaostavštine, svakodnevno se dolazi do novih saznanja, koja će doprinijeti da se u dogledno vrijeme detaljnije sagleda uloga kemije i kemijske tehnologije u srednjovjekovnim privrednim i »industrijskim« djelatnostima Bosne, a poznato je da su one bile znatne.

LITERATURA

1. Jirečak K., Istorija Srba, II knjiga, Beograd 1952, 236.
2. Novak G., Otok Hvar, Zagreb 1960.
3. Hadžibegić H., Glaznik Zem. Muzeja Sarajevo, III, 1948.
4. Ugrenović A., Upotreba drveta i sporednih produkata šume, Zagreb 1948, 178.
5. Jirečak K., Važnost Dubrovnika u trgovačkoj povijesti srednjeg vijeka, Dubrovnik 1915, 83.
6. Gordon L. V., i dr., Technologie chemického zpracování dřeva, Praha 1956, 341.
7. Jukić I. F., Putopisi i etnografski radovi, Sarajevo 1953.
8. Begović B., Narodni šumar, XII, 32 (1958).
9. Jekić J., Prilozi za istoriju šumarstva u Srbiji, Beograd 1928.
10. Milić G., Proizvodnja drvenog uglja u žeznicama, Beograd 1949.
11. Truhelka C., Stara bosanska metalurgija, »Nada« I, 292 (1895).
12. Roller D., Dubrovački zanati u XV i XVI stoljeću, Zagreb 1951, 106.
13. Kreševljaković H., Esnaf i obrti u Bosni i Hercegovini, Zbornik za narodni život i običaje, JAZU, XXX, Zagreb 1935.

14. Mula Mustafa Ševki Bašeskija, Ljetopis (1746—1804), Sarajevo 1968, 211.
15. Božić I., Istorijski glasnik, I, 32 (1949).
16. Dinić J. M., Za istoriju rudarstva u srednjevekovnoj Srbiji i Bosni, I deo, Beograd 1955, 47.
17. Vrgoč A., Monopol potaše u bivšoj Hrvatskoj vojnoj krajini, separat Apotekarskog vjesnika, Zagreb 1939.
18. Ugrenović A., Kemijsko iskorišćavanje i konzerviranje drveta, Zagreb 1947, 166.
19. Begović B., Iskorišćavanje naših šuma u prošlosti za proizvodnju pepeljike (potaše), »Radovi Poljoprivredno-šumarskog fakulteta u Sarajevu«, 4—5, (1954) 254.
20. Benac A., E. Pašalić i dr., Kulturna istorija Bosne i Hercegovine, Sarajevo 1966, 284.
21. Celebi E., Putopis, Sarajevo 1973.
22. Bejtić A., Prilozi za orijentalnu filologiju i istoriju jugosl. naroda pod turskom vladavinom, III—IV, Sarajevo 1953.
23. Kreševljaković H., Esnafi i obrti u Bosni i Hercegovini, Sarajevo 1961.
24. Hrustanović K., Kratak istorijat kožarstva u SR BiH, »35 godina Kožarsko krznarske škole Visoko, Visoko 1964, 18.
25. Begović B., Narodni šumar, XI, (1957) 337.
26. Thoemmel G., Geschichtliche, politische und topographisch-statistische Beschreibung des Vileet Bosnien, Wien 1867.
27. Arhiva Austrijskog generalnog konzulata br. 425, 1417/1868, 535/1869, 81, 334/1970, 274—279 i 313—317/1871, 183—185 i 514/1872 i 480/1873.
28. Tucakov J., Farmakognozija, Beograd 1948, 15.
29. Katić R., Medicina kod Srba u srednjem veku, Beograd 1958, 179.
30. Skarić V., Sarajevo i njegova okolina, Sarajevo 1937, 56.

JUSTUS VON LIEBIG (1803 — 1873)

Justus von Liebig se rodio 12. maja 1803. godine u Darmsadtu, a umro je 18. aprila 1873. godine u Münchenu. U 1973. godini, proslavlja se i obilježava 100-godišnjica smrti ovog velikana prirodnih nauka.

Svoje studije i izobrazbu u domenu hemije otpočeo je na Univerzitetu u Bonnu 1820, kod profesora Kastnera, koje je, nakon prinudnog boravka u roditeljskoj kući — gdje je bio progan kao »demokratski student« — nastavio u Parizu. Pariz je u to vrijeme bio svjetski centar tzv. »prirodnih nauka« i ovdje je Liebig slušao: Dulonga, Laplacea, Cuviera, a eksperimente je radio i kod Gay — Lussaca.

Velika sposobnost i napredak koji je postigao tokom studija omogućili su da već sa 21 godinu bude imenovan za vanrednog profesora u Giessenu (1824. g.), nakon što je »in absentia« bio promovisan na čast doktora nauka (1823. g.). Već 1825. godine, dakle sa 22 godine starosti, postavljen je za redovnog profesora hemije. Zahvaljujući von Liebigu, malo mjesto Giessen postaje vrlo poznato u svijetu, a njegovi daci: Wurtz, Kekulé, Pettenkofer i dr. doprinose daljem svjetskom rodoru.

Justus von Liebig je, promoviran za doktora prirodnih nauka, na bazi rada »O značaju mineralne hemije u biljnoj hemiji« što ukazuje na njegovo interesovanje za agrikulturnu hemiju.

Polazeći od malobrojnih podataka koji su u pomenuto vrijeme postojali u oblasti fiziologije ishrane, kako u biljnom, tako i u životinjskom svijetu, Justus von Liebig je napravio vrlo krupne prodore, koji su trasirali put daljim istraživanjima u ovoj oblasti. Danas su ova pionirska istraživanja krunisana velikim uspjesima savremene biohemije i molekularne biologije. Glavna djela Justusa von Liebiga, koja su usmjerila istraživanja o sastavu živih organizama, hemizmu njihovog funkcionisanja i uticaju nutricionih faktora bila su iz tzv. »Vital — Chemie« —

- a) Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie« (1840), i
- b) Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie (1845).

U svojim djelima Liebig je postavljao hipoteze o strukturi jedinjenja i hemijskim mehanizmima vezanim za proces rastezanja, što je bio vrlo krupan korak za ovo vrijeme. Teško je tada bilo uspostaviti vezu strukture i funkcije, jer je agrikulturna hemija ostajala i dalje kao čisto empirijska nauka. Zahvaljujući svojim rezultatima i daljim razmišljanjima i hipotezama, von Liebig postaje »otac nauke o ishrani«.

Prateći kontinuitet von Liebigovih radova uočavaju se najprije njegova saznanja o tzv. praskavom srebru, živi, bakru, cinku i gvožđu. U svojim radovima Liebig je imao podršku Aleksandera von Humboldta. Dalja istraživanja ovog vrsnog hemičara daju doprinos ne samo hemiji, nego i medicini, prije svega fiziologiji. Ovi radovi ukazuju na veliki značaj organske hemije u fiziologiji. Justus von Liebig dolazi do prvih saznanja o značaju ugljenih hidrata, bjelančevina i masti, kao i djelovanju proteolitičkog enzima pepsina. U saradnji sa Wöhlerom, hemičarem iz Göttingena, radi na proučavanju mokraćne kiseline i nekih derivata benzena, i razrađuju teoriju sinteze, što ukupnoj organskoj hemiji daje nove impulse.

Liebig je prvi ukazao na značaj hemije u biološkim zbivanjima u životinjskim i biljnim organizmima, kao i na uticaj sastojaka ishrane na strukturu i funkciju ovih organizama. Iz ovog dijela njegovih istraživanja rezultiraju i saznanja o »plastičnim« i »energetskim« hranivima, uzimajući bjelančevinu kao predstavnik prvih, a masti kao predstavnika drugih sastojaka. Polazeći od podataka da »plastični« i »energetski« sastojci hrane ipak ne omogućuju organizmu normalno funkcionisanje, čak i kada su u optimalnim proporcijama, dolazi do saznanja o mineralnim

sastojcima hrane, neophodnim za funkciju organizma. Isto tako stalno proširuje saznanje o osnovnim sastojcima bjelančevina. U proučavanju mineralnih sastojaka dolazi i do saznanja tzv. oligo-elementima. Upravo su osnovna saznanja koja je dao Liebig trasirala put za proučavanja potreba i značaja, za funkciju organizma, tzv. mikro- i makro-elemenata. O ulozi »elemenata u tragovima« koji pripadaju grupi neorganskih spojeva, nije se tada ništa znalo.

U periodu 1845—1848. godina Liebig je radio na jednom praktičnom problemu tzv. Liebig-ovom mesnom ekstraktu, koji je 15 godina kasnije prihvatila mesna industrija, i koristila ga u dobijanju proizvoda koji se davao bolesnicima i rekonvalescentima.

Liebig je bio prvi, ili među prvima, koji je odgovarajućem organskom katalizatoru dao naziv »ferment«, pa tako postaje protagonista i u enzimologiji.

Dao je i prve impulse tzv. fiziološkoj hemiji životinja.

Ukupna istraživačka djelatnost Justus von Liebiga značila je društvenu evoluciju vezanu za faktore ishrane, kao obradu potrebnih uslova za poboljšanje ishrane ljudi, u pogledu njenog kvaliteta. Može se reći da je Justus von Liebig pionir nutricionne biohemije, uprkos činjenici da je u ono vrijeme i sam pojam »biohemije« bio nepoznat.

Pored svoje obimne, pionirske istraživačke djelatnosti, koja je smjelo otvarala vidike materijalističkim pogledima na sastav i funkciju živih organizama, Justus von Liebig je obavljao i dužnosti vezane za svoje nastavničko zvanje, pa je u dva navrata — 1846. i 1851. godina — bio dekan Filozofskog fakulteta u Giesenu.

Na bazi i ovako kratkog pregleda osnovnih djelatnosti Justus von Liebiga može se danas, 100 godina nakon njegove smrti i 170 godina od njegovog rođenja, reći da je ovaj smjeli istraživač i mislioc bio pionir nutricionne biohemije i enzimologije, da je značio tračak svjetla, koji je trasirao dalji put istraživanja, u apsolutnoj tami koja je vladala u tamošnjim saznanjima o strukturi i funkciji životinjskih i biljnih organizama.

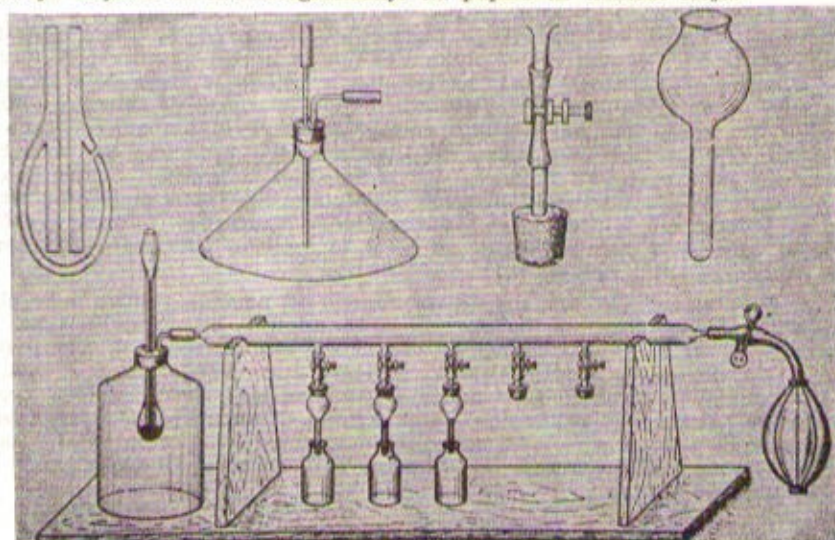
M. Milenković

GLASNIK HEMIČARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, knj. 21/22 (1973-74)
 BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG., Sarajevo (Yugoslavia) 21/22 (1973-74)

MIHAIL SEMJONVIĆ CVET

— POVODOM 100-GODIŠNJICE
 RODENJA I 70-GODIŠNJICE
 OTKRICA KROMATOGRFIJE.

1973. godine navršava se 70 godina od objavljivanja prvog naučnog rada sa područja kromatografije. Te godine objavio je ruski botaničar Mihail Semjonovič Cvet rad pod naslovom: »O novoj vrsti fenomena adsorpcije i njenoj primjeni u biokemijskoj analizi«¹, u kojem je detaljno opisao tehniku rada i princip razdvajanja pigmenta lišća (klorofila) na kolonama, napunjenim adsorbensom. Ispitujući adsorpciju biljnih pigmenta, a posebno klorofila, na velikom broju spojeva, Cvet je utvrdio da se njihovo razdvajanje najbolje može izvršiti pomoću kalcijum karbonata, magnezijum i kalcijum oksida, te nekih ugljikohidrata kao što su saharoza, inulin, celuloza i sl., dakle, pomoću adsorbentata koji se i danas koriste za kromatografska razdvajanja. 1906. godine, Cvet je objavio daljnja dva rada u kojima je detaljno opisao svoj metod i tehniku razdvajanja navedenih pigmenta, koristeći njihove petrol-eterske ekstrakte. Propuštajući ekstrakte lišća kroz cijevi napunjene kalcijum karbonatom ili inulinom, primijetio je da se zeleni pigment razdvaja prema selektivnoj moći adsorbensa, na nekoliko, različito obojenih »zona«. Preparat (tj. stubac sa zonama) Cvet je nazvao »KROMATOGRAM«, a sam postupak KROMATOGRAFSKA METODA« (»pisanje boja«, iako neki autori misle da je mislio na vlastiti postupak, jer CVET na ruskom znači boja!). Aparatura koju je Cvet koristio za svoja kromatografska spitivanja prikazana je na slici. Vidi se da ona i nije bila jednostavna, čak daleko kompliciranija od pribora koji se koriste u današnje vrijeme za kromatografiranje na papiru ili tankom sloju.



Aparatura za kromatografiju M. S. Cveta

Činjenica je da je Cvet već i u toku svojih ranijih radova, kao npr. u kandidatskoj radnji od 1901. god., konstatirao da se različito obojene zone dobivaju i pri filtraciji ekstrakta lišća kroz »švedski papir«. Radi toga je on sam smatrao tu godinu kao »godinom rođenja« kromatografije. Međutim, ovu pojavu razdvajanja otopina na filterpapiru zapazili su i neki drugi istraživači prije Cvetova. Göppelsröder je već 1861. godine primijetio da se otopljene tvari razdvajaju u odjeljene zone, ako se pusti da takvu otopinu upija filter-papir. Ovakav postupak razdvajanja i analitičkog dokazivanja, on je nazvao »KAPILARNA ANALIZA«. Cvet je međutim, prvi koji je pravilno objasnio ove pojave i dao njihovo naučno tumačenje, a također razradio i metodiku za njihovo praktično korištenje.

Mihail Semjonovič Cvet rodio se je 14. maja 1872. godine u talijanskom gradu Asto, odakle je bila njegova majka (Maria de Roco). Otac Mihaila Semjonoviča, Semjon Nikolajevič Cvet bio je viši ruski činovnik (rodom iz Černigova), koji je po službenoj dužnosti često boravio u inostranstvu. Zahvaljujući tome, Cvet je u djetinjstvu proveo u Lozani, gdje je (1882—1885) pohađao koleđ, a zatim u Zenevi, gdje je od 1891—93. studirao na Fizičko-matematičkom fakultetu, i stekao diplomu »baklaurenta«. Studije biologije, fizike i kemije nastavio je na istom univerzitetu, gdje je u Laboratoriji za botaniku 1896. godine odbranio i svoju doktorsku disertaciju ISPITIVANJE FIZIOLOGIJE ČELIJE, u kojoj je obradio i kloroplaste. Ovaj doktorat mu nije bio nostrificiran u tadašnjoj carskoj Rusiji, te je bio prinuđen da 1910. godine odbrani na Varšavskom univerzitetu, novi »ruski« doktorat, koji je kasnije i objavljen pod naslovom »KLOROFIL U ŽIVOTINJSKOM I BILJNOM CARSTVU«. Po povratku u Rusiju, Cvet nije mogao dobiti odgovarajuće zaposlenje te je bio prinuđen da se često seli (Botanički vrt u Odesi, Fizička laboratorija Akademije Nauka u Sankt-Peterburgu, Kazanski univerzitet, gdje ujedno brani i svoj kandidatski (magistarski rad) dok konačno (istina, prvo kao »stariji laborant«, a zatim kao asistent, tek) 1903. godine nije postao »privatni docent« sa pravom da drži predavanja na Politehničkom institutu u Varšavi. U ovom gradu Cvet radi do 1915. godine, kada je prisiljen da se povuče pred Njemcima u Moskvu. U Varšavi ostaje njegova biblioteka i cjelokupna arhiva sa rukopisima, te joj se je nažalost u toku I svjetskog rata izgubio svaki trag. U tom periodu (1916) Cvet je postavljen za nastavnika botanike u Nižnjem Novgorodu, odakle zbog bolesti odlazi 1917. u Vladikavkaz, a u jesen iste godine u Dorpat, odakle se 1918. godine mora ponovo povlačiti pred Njemcima za Voronjež, gdje shrvan bolešću umire 26. VI 1919. godine.

Činjenica je, međutim, da mnoge ideje i ostvarenja M. S. Cvetova nisu bili pravilno shvaćeni od njegovih savremenika, što mu je u više navrata pričinjavalo i kočnice u napredovanju. Iako danas na kućama u kojima je živio stoje spomen-ploče sa tekstom da je tu živio jedan od najistaknutijih ruskih naučnika, za života su ga baš u tim gradovima ne jedanput omalovažavali. Prilikom konkurisanja za mjesto nastavnika na Lavovski univerzitet, ministarstvo prosvjete ga je odbilo (na osnovu mišljenja profesora Zaleskog) jer je »g. Cvet po značaju radova znatno zaostajao za ostalim kandidatima i nije još u potpunosti ovladao metodama istraživanja«. Ne jednom mu je predbacivano da zaključke donosi bez dovoljno kritičkih statova, radi čega su i preuranjeni, a on je u to vrijeme već imao objavljenih preko 40 naučno prinatih radova!

M. S. Cvet je za svog kratkog života objavio 56 naučnih radova i nekoliko knjiga. Međutim, zbog činjenice da su najvažniji od njih biti objavljeni na ruskom jeziku, oni su u zapadnom svijetu do skora ostali nepoznati. Tek nakon 25 godina (1931) dolazi do oživljavanja kromatografskih metoda M. S. Cvetova, te one od 1944. godine počinju da predstavljaju jednu od najvažnijih metoda savremene analitičke i preparativne kemije. U tom periodu Cvetova kromatografija se je razvila u nekoliko pravaca i metoda, od kojih su vjerovatno najpristupačnije, te se i najviše koriste tankoslojna i papirna, ne samo u naučnim institucijama, već i u srednjoškolskim kabinetima.

D. Murko

25-GODIŠNJICA KEMIJSKE NASTAVE NA UNIVERZITETU U SARAJEVU

U septembru 1975. navršava se 25 godina osnutka Katedre za hemiju na Prirodno-matematičkom odsjeku Filozofskog fakulteta Univerziteta u Sarajevu. Ova katedra prerasla je u Odsjek za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta.

Slijedeći broj GLASNIK-a (broj 23 za 1975. godinu) biće posvećen tom jubileju, kao i matičaru i prvom profesoru fundamentalne kemije na Univerzitetu u Sarajevu, profesoru dr Mladenu Deželiću, članu Akademije nauka i umjetnosti BiH, i našem dugogodišnjem uredniku.

**SAVEZ HEMIČARA I TEHNOLOGA JUGOSLAVIJE
UNIJA HEMISKIH DRUŠTAVA JUGOSLAVIJE
SOJUZ NA HEMIČARITE I TEHNOLOZITE NA MAKEDONIJA**

**II JUGOSLOVENSKI KONGRES
ZA INDUSTRIJSKU HEMIJU**

Skopje, jun 1976.

Predviđa se da Kongres radi u sekcijama i simpozijumima gde svaki hemičar i tehnolog može učestvovati nezavisno od radnog mesta.

Na Kongresu biće zastupljene sledeće oblasti:

neorganska tehnologija,	organska tehnologija
tehnologija silikata,	polimeri i elastomeri
tehnologija namirnica,	petrohemija
tehnologija tekstila,	tehnologija kože
drvo, celuloza i hartija,	zaštita okoline
hemisko inženjerstvo,	osnovna istr. u hemiji

Za izlaganje radova predviđa se do 15 minuta.

Saopštenja se mogu dati na jednom od jezika jugoslovenskih naroda. Materijal za sinopsise treba dostaviti najkasnije do početka marta 1976. godine.

Za vreme održavanja Kongresa predviđaju se: izložba dostignuća hemije, posete kulturnim spomenicima u Skopju i ekskurzije izvan Skopja.

Osim redovnih saopštenja, predviđaju se plenarna predavanja uz učešće stranih gostiju.

Molimo Vas da se za sva obavještenja u vezi Kongresa obraćate na adresu:
SOJUZ NA HEMIČARITE I TEHNOLOZITE NA MAKEDONIJA
Tehnološko-metalurški fakultet — Skopje POB 580

**DONOSIMO IZVADAK IZ BR. 1 SCIENTIA YUGOSLAVICA —
SYU (1975)**

**PROGRAMSKE NAPOMENE UZ POJAVU KOMPLEKSNOG
ČASOPISA SCIENTIA YUGOSLAVICA**

Božo Težak

Predsjednik Asocijacije naučnih unija Jugoslavije — ANUJ

Referalni centar Sveučilišta, Zagreb, Hrvatska, Jugoslavija

Iako smo se skoro neprimjetno svi našli u »svjetskom selu«, malo je onih koji shvaćaju faktore, a još manje onih koji svjesno djeluju da nađu i izvrše svoju ulogu u tom zajedničkom svijetu na prelomu.

Sigurno je da bismo u analizi i sasvim općenito među najodlučnije faktore svih kultura, civilizacija i »industrija«, od paleolitika do naših dana, mogli uvrstiti: 1) komunikacije te operacije i procese prijenosa informacija, 2) iskustva, znanje i vještine, ili u kondenziranom i najbitnijem njihovom dijelu, samu znanost (nauku), te 3) dominantne motive koji pokreću i omogućuju primjenu ovih prvih dviju kategorija.

Dok motivi mogu biti vrlo specifični te izrazito vezani za okvire organizma ili manje ili više organskih grupa, počevši od individua, obitelji i proizvodnih ili radnih organizacija, pa lokalnih, nacionalnih, regionalnih, kontinentalnih, sve do globalnih formacija, procesi i operacije komunikacija i informacija, mogu se smatrati nečim što jest ili što može najlakše postati opće dobro čovječanstva.

Pa ipak, usprkos toj nesumnjivoj činjenici, ova područja na kojima se najlakše dolazi do plana, programa, te od društvene javnosti kontroliranih realizacija, samo se usputno spominju u raznim kulturnim, privrednim i političkim nastojanjima i pojavama. Zato neće biti pretenciozno ako ustvrdimo da bi sve zemlje, a ponajviše nerazvijene, morale u općim pothvatima poći od tih zajedničkih elemenata. Jedino na njihovom jedinstvu može se osnivati opći napredak te bilo koji drugi trajniji oblik pojedinačnog napretka, kao i konstruktivnog zajedništva svih zemalja ovog našeg globusa.

Evo s tog stajališta pokrećemo i ovaj niz publikacija pod zajedničkim nazivom SCIENTIA YUGOSLAVICA, a u ime Asocijacije naučnih unija Jugoslavije — ANUJ. To je i pokušaj da se uz tradicionalnu podjelu znanstvenih (naučnih) disciplina, organizacija i funkcija traži i nalazi ono što je zajedničko, ne samo interdisciplinarno, multidisciplinarno i transdisciplinarno, već i ono što ulazi u sve životne sfere naše i svjetske politike.

ANUJ se pojavljuje kao zajednički okvir za niz naših znanstvenih (naučnih) organizacija koje djeluju na jugoslavenskom planu. Znanstveni i mješoviti otvoreno-zatvoreni društveni karakter komponenata ove naše Asocijacije daje nam mogućnost, a i obavezuje nas da djelujemo kao prava dinamična spona između najširih i najdubljih oblika i sadržaja raznih

Pregled naučnih radova, kongresnih referata i ugovornih tema članova Hemijskog instituta Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu od 1. I 1971. godine do 31. VIII 1974. godine

Redni broj	ODJELJENJE	Broj suradnika	BROJ OBJAVLJENIH NAUČNIH RADOVA						PROJEKTI I ZADACI						
			Autor u časopisima			Koaautor u časopisima			Kongresni referati			Gotovi	U radu		
			Domaci	Strani	Svega	Domaci	Strani	Svega	Domaci	Strani	Svega				
1.	Opća i anorganska hemija	8	4	—	4	3	—	3	—	3	3	—	3	1	2
2.	Analička kemija	11	10	1	11	10	—	10	—	10	6	1	7	1	3
3.	Organska kemija i biokemija	21	23	3	26	20	—	20	—	20	17	3	20	4	4
4.	Fizikalna kemija i radio kemija	10	4	—	4	5	—	5	—	5	4	—	4	5	1
Svega		50	41	4	45	38	—	38	—	38	30	4	34	11	10

IN MEMORIAM

KONSTANTIN KOSMAENKO**(9. 5. 1919—1. 2. 1973)**

Rođen 1919. god u Tbilisi-u (SSSR), diplomirao je tehnologiju 1936, nakon čega se posvećuje pozivu nastavnika srednjih škola. Prvo predaje u srednjim stručnim školama tadašnjeg ministarstva trgovine i industrije (1936—1941), a zatim prelazi na škole resora ministarstva šumarstva i rudarstva (Zelenika i Kreka 1942—1945). Godine 1946. izabran je za višeg referenta u planskom odjeljenju Ministarstva lake industrije NR BiH, a istovremeno je honorarno predavao i hemijske predmete na Srednjoj tehničkoj (mašinskoj) školi u Sarajevu. Od 1948—1951. nalazio se je na mjestu direktora Srednjih stručnih tekstilnih škola u Sarajevu i Derventi, a 1951. godine je na konkursu izabran za profesora Više pedagoške škole u Sarajevu, na kojoj dužnosti ostaje do 1966. god., kada odlazi za stalnog profesora Više ekonomsko komercijalne škole u Brčkom, na kojoj dužnosti ga zatiče i smrt.

Za vrijeme svoje nastavničke karijere Ing. Kosmaenko je pored hemijskih predmeta različitih profila (opštu, neorgansku, organsku, fizičku, analitičku hemiju, te određena područja hemijske tehnologije među kojima i solarstvo, ispitivanje i kontrola materijala, tehnologije tekstila i dr.) predavao i druge predmete koji su u vezi sa tehnologijom, kao opštu mehaničku tehnologiju, termodinamiku, metalurgiju i sl., gdje je posebno dolazila do izražaja njegova svestranost i široko tehnološko znanje.

Ing. Kosmaenko je bio plodan saradnih niza stručnih časopisa, među kojima i našeg Glasnika. Objavio je preko 50 stručnih radova, 5 srednjoškolskih udžbenika i velik broj skripata za učenike srednjih stručnih, kao i za studente viših škola.

M. D.**Prof. ing. KASIM HRUSTANOVIC****14. VIII 1907—26. III 1973.**

Dana 26. III 1973. godine prestalo je da kuca plemenito srce ing. Kasima Hrustanovića, redovnog profesora neorganske i organske hemije na Poljoprivrednom fakultetu u Sarajevu. Ova tužna vijest bolno je odjeknula među poznavacima ovog neumornog radnika, profesora i čovjeka.

Rođen je 14. augusta 1907. godine u Gacku u zemljoradničkoj porodici. Gimnaziju završava u Tuzli 1928. godine, a zatim se upisuje na Tehnički fakultet u Beogradu, odsjek Tehnologije, na kojem diplomira 1937. godine. U teškim materijalnim uslovima mladi, talentirani student Hrustanović radi kao radnik u nekoliko preduzeća hemijske industrije što kasnije znatno utječe na njegov životni opus. Kao stariji student postaje rukovodilac vježbi iz fizičke hemije i saraduje s prof. Nikolom Pušinom s kojim objavljuje naučni rad. U to vrijeme saraduje i na izradi skripti iz Fizikalne hemije za studente Tehnološkog odsjeka.

Po završetku studija radi kao poslovođa u Zadrugi inženjera hemičara i tehnologa u Beogradu na osvajanju proizvodnje cijanovodične kiseline, živinih soli i drugih otrovnih materija u poluindustrijskom obimu, pa postaje ovlašten inženjer za proizvodnju i upotrebu otrovnih materija. Od godine 1939. radi u firmi koja se bavi istraživanjem i eksploatacijom rudnih rezervi na području Jugoslavije, zajedno

sa ekipom geologa i rudarskih inženjera. Na tom poslu, u Prijedoru, Ljubija, zatekao ga je rat. Tada, već izgrađen stručnjak, na izvoru za rat važnih sirovina, otkazuje rad jer neće da surađuje sa okupatorom, usljed čega dolazi pod prisмотрu ustaške i njemačke policije.

U toku rata ilegalno surađuje sa NOP-om, a pred kraj rata radi kao stručnjak za industriju pri Zemaljskom Antifašističkom vijeću Narodnog Oslobođenja BiH. Od 1945. g. radi kao načelnik u Ministarstvu industrije BiH, a 1948. g. stupa na dužnost predavača na Poljoprivredno-šumarskom fakultetu u Sarajevu. Za vanrednog profesora biran je 1951, a za redovnog 1970. godine. U međuvremenu habilitira sa radom »Studija o mogućnostima industrijske proizvodnje visokovredne stočne hrane u SRBiH, na bazi sporednih proizvoda i otpadaka raznih grana privrede«.

Zivotni opus prof. Hrustanovića obuhvata dva naša najvažnija problema koja su se pojavila u poslijeratnoj obnovi zemlje: osposobljavanje uništene industrije, podizanje novih pogona, a uporedo sa tim podizanje i osposobljavanje novog, mladog, stručnog i naučnog kadra. Profesor Hrustanović radi na mnogobrojnim projektima, elaboratima i ekspertizama za podizanje i osposobljavanje raznih industrijskih pogona u BiH. Veliki je broj pogona u BiH gdje je prof. Hrustanović svojim znanjem i iskustvom doprinijeo unapređenju proizvodnje.

Kao veliki erudita i pedagog predaje na nizu škola i fakulteta. Napisao je za ove škole i fakultete cijeli niz skripti iz oblasti hemije i tehnologije. Za srednje škole napisao je tri udžbenika: Poznavanje robe, Sarajevo 1954, zatim Osnovi hemije i poznavanje robe I i II dio, Sarajevo 1969, 1970.

Kao veoma cijenjen stručnjak i radnik, hemičar i tehnolog, u svim pogonima i halama fabrika, bio je veoma drag gost. Vedrina duha, iskrenost i otvorenost u komuniciranju sa ljudima izazivali su divljenje, poštovanje i pažnju kod svih onih sa kojima je radio i surađivao. Kod studenata i svojih kolega, nastavnika, bio je cijenjen kao izvrstan predavač, pedagog i čovjek. Generacije studenata sa poštovanjem i ponosom govore o svom profesoru Hrustanoviću, sjećajući se njegove predane naklonosti prema njima.

Za svoj predani i plodan rad odlikovan je 1963. godine Ordenom zasluga za narod sa srebrnim vijencem od Predsjednika Republike.

Dr Z. Devetak

U proteklom periodu napustili su nas i slijedeći kolege, aktivni članovi Saveza hemičara i tehnologa SR BiH

REHNICER ANTON, dipl. inž. hemije

VOLEK IVAN, dipl. inž. tehnologije

SPUŽEVIĆ MARJAN, inž. tehnologije

Neka im je slava i hvala!

BIBLIOGRAPHIA

BIBLIOGRAFIJA FRANJE KRLEŽE

1. F. Krleža: Određivanje i odjeljivanje stroncija od željeza u prisutnosti fosfata, Zagreb, 1942.
2. F. Krleža: Odjeljivanje kalcija i magnezija od željeza u prisutnosti fosfata, *Arhiv za kemiju, Zagreb*, 25 (1953) 97.
3. F. Krleža: i B. Težak: Izlučivanje argentumhidroksida, cinkhidroksida i aluminijumhidroksida u hidroksidnom mediju koji je dobiven raspadom uree, *Arhiv kemije, Zagreb*, 25 (1953) 125.
4. F. Krleža, M. Savić i J. Kićanović: Odjeljivanje zemnoalkalijskih kovina i magnezija od aluminija u prisutnosti fosfata amonijakom koji nastaje hidrolizom karbamida, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 5 (1956) 55.
5. F. Krleža: Primjena Schulze-Hardy-jeva pravila i pravila Burton-Bishop-ove kod koagulacije pozitivnog aluminijumhidroksid sola, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 6 (1957) 27.
6. F. Krleža: Određivanje i odjeljivanje zemnoalkalnih kovina i magnezija od željeza u prisutnosti fosfata amonijakom, koji nastaje hidrolizom karbamida, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 6 (1957) 34.
7. F. Krleža, J. Kićanović i V. Marković: Odjeljivanje i određivanje Ca, Sr, Ba i Mg od Cr u prisutnosti fosfata iz homogenih sistema, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 6 (1957) 41.
8. F. Krleža i suradnici: Odjeljivanje kationa amonijakove grupe od kationa amonijumkarbonatne grupe i magnezija iz homogenih sistema, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 7 (1958) 37.
9. F. Krleža: The separation of the bivalent from the trivalent cations in the presence of phosphate by a modified ammonia method and comparison of results this obtained with results of Separations by the urea method, *Croatica Chemica Acta Zagreb*, 30 (1958) 231.
10. F. Krleža i S. Ramić: Taložni efekti trovalentnog aluminijum iona sa ferocijanid ionom, Sarajevo, *Glasnik društva hemičara i tehnologa*, 8 (1959) 29.
11. F. Krleža i B. Janjić: Kombinirano helatometrijsko i gravimetrijsko određivanje kalcija i magnezija iz otopina njihovih soli, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 8 (1959) 25.
12. F. Krleža i V. Đurkin-Marković: Određivanje taložne krivulje ferum(3)hidroksida fotonefometrijskim putem, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 9 (1960) 39.
13. F. Krleža i suradnici: Medusobno taložno djelovanje aluminijumhidroksid-sola i sola silicijske kiseline, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 9 (1960) 29.
14. F. Krleža: Der Einfluss der Art der Solentstehung auf die Anwendung der Regel von Schulze-Hardy und Burton-Bishop bei der Koagulation positiver Aluminiumhydroxidsole, *Kolloid Zf, Darmstadt*, 169 (1960) 131.
15. F. Krleža, N. Tramšek i S. Agić: Određivanje flokulacionih vrijednosti nekih dvovalentnih aniona za pozitivni gotov i nascentni sol ferumoksidhidrata, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 11 (1962) 59.
16. F. Krleža i M. Šljukić: Strukturen von Al-hydroxiden, Fe-hydroxiden und Cr-hydroxiden aus hogenen Lösungen, *Kolloid Zf, Darmstadt*, 18 (1962) 145.
17. F. Krleža: Die Trennung von Co, Mn und Zn von den Kationen der dritten analytischen Gruppe bei An- und Abwesenheit von Phosphat, mittels der Karbamidmethode, *Croatica Chem. Acta, Zagreb*, 35 (1963) 275.

18. F. Krleža i V. Đurkin: Fotonefelometrijsko određivanje međusobnog taložnog djelovanja nascentnih solova ferumoksidhidrata i silicijske kiseline, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 12 (1963), 5.
19. F. Krleža: Taložno djelovanje različitih jednakovalentnih aniona na solove hidroksida aluminijska, Jugosl. akademija, Zagreb, 1964, 207.
20. F. Krleža: Gegenseitige Flockung von Al-hydroxid, Fe-hydroxid- und Kieselsäuresolen, *Kolloid Ztf, Darmstadt*, 19 (1964), 154.
21. F. Krleža: Odvajanje Al, Fe, i Cr od Ni, Co i Mn kao i Al i Fe od Zn u prisutnosti fosfata i bez fosfata modificiranom amonijak metodom, *Glasnik društva hemičara i tehnologa, Sarajevo*, 14 (1964-65), 15.
22. F. Krleža: Maskierung von Eisen und Chrom mit Glycerin in Gegenwart von Kationen der 4 analytischen Gruppe, *Mikrochim Acta, Wien*, 1966, 785.
23. F. Krleža: Taložno djelovanje aluminijumoksidhidratsola »in statu nascendi« sa gotovim solovima silicijske kiseline i ferumoksidhidrata, *Hem. industrija, Beograd*, 20 (1966), 159.
24. F. Krleža: Fällungerscheinungen an Kieselsäure-, Eisen-hydroxid- und Aluminiumhydroxidsolen, *Kolloid Ztf, Darmstadt*, 211 (1966), 129.
25. V. Bakočević — F. Krleža: Odvajanje niklja iz serpentina, *Kemija u industriji*, XV (1966), 713.
26. F. Krleža i V. Đurkin: Međusobno taložno djelovanje gotovih solova silicijske kiseline i aluminijumoksidhidrata, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 15 (1967), 13.
27. F. Krleža i N. Vuletić: Kompleksometrijsko određivanje kalcija u sistemima koji sadrže i željezo uz prethodno maskiranje željeza glicerinom, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 15 (1967), 19.
28. F. Krleža: Chelatometrische Bestimmung von zweiwertigen Kationen der vierten analytischen Gruppe in Systemen mit Chrom, das vorher mittels Glycerin maskiert wurde. *Glasnik hemičara i tehnologa BiH, Sarajevo*, 15 (1967), 73.
29. F. Krleža: Fällungswirkungen verschiedener gleichwertiger Anionen auf Eisenhydroxidsolen, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH, Sarajevo*, 15 (1967), 77.
30. F. Krleža: Chelatometrische Bestimmung von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink in Systemen mit Eisen das vorher mit Glycerin maskiert wurde, *Croatica Chemica Acta*, 39 (1967), 47.
31. F. Krleža, i S. Bratović, i E. Ruždić: Taložno djelovanje različitih jednakovalentnih kationa na solove silicijske kiseline, *Hemijska industrija, XXI* (1967), 86.
32. F. Krleža, N. Stančić i E. Ruždić: Gegenseitige Fällungen von $Al(OH)_3$ - $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ - H_2SiO_3 , $Fe(OH)_3$ - H_2SiO_3 , *Kolloid Ztf*, 227 (1968), 126.
33. F. Krleža: Die Komplexometrische bestimmungen von Mg, Ca, Sr und Ba in Anwesenheit von Fe und Cr, *Croatica Chemica Acta*, 41 (1969), 9.
34. F. Krleža: Taložna krivulja torium (4) hidroksida u prisutnosti sola silicijske kiseline, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 16 (1969), 18.
35. V. Đurkin i F. Krleža: Određivanje stanuma u prisutnosti broma uz fluorekson kao indikator, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 16 (1969), 35.
36. F. Krleža: Die helatometrische Bestimmungen zweiwertiger Kationen der II-a analytischen Gruppe in Systemen mit dreiwertigem Eisen und Chrom, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 16 (1969), 59.
37. F. Krleža i V. Vatreňjak: Fotonefelometrijsko i tindalometrijsko ispitivanje povećanja stabilnosti piva, *Pivarstvo, II* (1969) 183.
38. F. Krleža i V. Đurkin: Vladanje nekih metalnih indikatora u sistemu voda-glicerol, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 17 (1969), 23.
39. F. Krleža, N. Vuletić: Chelatometrische Titration von Zinn in Anwesenheit von Chrom *Croatica Chemica Acta*, 42 (1970) 75.
40. F. Krleža: Uticaj načina postanka taloga oksidhidrata trovalentnog feruma, aluminijuma i kroma na prikladnost njihove filtracije, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 18 (1970) 5.
41. F. Krleža, C. Clausen i A. Papo: Istraživanje pripremanja sintetskog azbesta, *Kemija u industriji*, XXI (1972) 71.
42. V. Đurkin, F. Krleža i V. Vatreňjak: Spektrophotometrische Al-

- Bestimmung im Stahl, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 19—20 (1971/72) 25.
43. F. Krleža i N. Vuletić: Kompleksometrische Bestimmungen von zweiwertigen Kationen der zweiten, vierten und fünften analytischen Gruppe in Systemen mit Aluminium, das vorher mit Glycerol maskiert wurde, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH* 19—20 (1971—1972) 49.
44. S. Kozomora, F. Krleža, Eine analytische Untersuchung der Systeme Eisne(II)-Eisen(III), Chrom(III)-Chrom(VI) und der zwei-, drei-, und vierkomponentigen Kombinationen deren Ionen mit radioaktiven Indikatoren, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 19—20 (1971—1972) 53.
45. F. Krleža i N. Vuletić: Primjena kompleksometrijske titracije za određivanje aluminijuma (i feruma) u bosansko-hercegovačkim boksitima, *Materijali II Jugosl. simpozij o aluminijumu*, Ljubljana, 1974, 87.
46. F. Krleža, B. Topić, T. Fetahagić: Otapanje kalcium fosfata iz dentina i zubne cakline sa dinatrium etilen diamino tetraacetatom. *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 21/22 (1973—74).

STRUČNI RADOVI I RADOVI IZ KEMIJSKE NASTAVE (IZBOR)

1. Neke novije teorije o valenciji, *Glasnik profesorskog društva*, Beograd XVII (1936—37) 259.
2. Kompleksni spojevi, *Glasnik profesorskog društva*, Beograd XVII (1936—37) 812.
3. Kemijski afinitet i kemijske valencije, Zagreb 1937, prikaz 45 strana.
4. Organizacija eksperimentalne nastave fizike i kemije. *Glasnik profesorskog društva*, Beograd XIX (1937—38), 790.
5. Prirodna i umjetna radiokativnost, *Priroda*, Zagreb 1938, 167.
6. Usavršavanje nastavnika, *Glasnik profesorskog društva*, Beograd 1936, XIX (1938—39) 485.
7. Nastavni plan, metode i organizacija kemijske i fizikalne obuke, Zagreb, brošura, 1939, 27 strana.
8. Jedan sat aktivne škole iz kemije, *Napredak*, pedagoški časopis, Zagreb 1938—39.
9. Kemijska nastava u srednjoj školi, *Arhiv za kemiju i tehnologiju*, Zagreb 1940, 186.
10. Prikazivanje periodskog sustava kemijskih elemenata uz 70-godišnjicu Mendelejejevog otkrića, *Nastavni vjesnik*, Zagreb 1941, 351.
11. Razvitak kemijske nastave na hrvatskim gimnazijama, Zagreb 1953, 163.
12. Predavanje kemije na radničkom sveučilištu, Zagreb 1955, *Bilten radničkog sveučilišta*, Zagreb 1955.
13. Praktične napomene o zaštiti metalnih površine premazivanjem, *Zaštite materijala*, Beograd 1963, 245.
14. Osnove analitičke kemije, Izdanje Univerziteta u Sarajevu, I. izdanje 1964, II. izdanje 1971, 423 stranice.
15. Praktikum kvantitativne analize (Gravimetrija, Analiza silikata, Analiza boksita), Izdanje Univerziteta u Sarajevu, I. izdanje 1968, II. izdanje 1973. 161 stranica.

UPUTE AUTORIMA

Glasnik hemičara i tehnologa BiH objavljuje izvorne znanstvene radove, bilješke, prethodna priopćenja i autorske preglede, napisane na jednome od jezika naroda Jugoslavije ili na engleskom, francuskom, njemačkom sa sažetkom na jednomu od jezika naroda Jugoslavije. U prilogu časopis donosi recenzije knjiga, nekrologe, društvene vijesti, sažetke disertacija i magistarskih radova (na engleskom jeziku) i bibliografiju kemijskih radova za SR Bosnu i Hercegovinu.

Izvorni naučni radovi sadržavaju neobjavljene rezultate izvornih istraživanja, a treba da budu napisani tako, da se na temelju podataka u njima mogu reproducirati načinjeni eksperimenti. Prihvatanje radova obvezuje autora da iste rezultate neće drugdje objaviti.

Bilješke (kratka saopćenja) sadržavaju rezultate kraćih ali dovršenih istraživanja ili se pak u njima iznose vlastita izvorna iskustva iz laboratorijske prakse (metodika, aparature i sl.). Njihov opseg neka ne prelazi 500 riječi.

Prethodna saopćenja treba da sadržavaju znanstvene spoznaje i rezultate čiji karakter zahtijeva hitno objavljivanje.

Autorski pregledi treba da budu izvorni, koncizni i kritički prikazi osobito aktuelnih istraživačkih područja na kojima autor radi. U takvom pregledu treba da jasno dođe do izražaja uloga autorovih radova na tom području, u odnosu na radove drugih, a također i autorovi vlastiti, izvorni stavovi i mišljenja.

Radovi treba da budu napisani u najkraćem obliku što ga jasnoća izlaganja dopušta. U uvodnom dijelu valja dati samo najnužniji pregled ranijih istraživanja na koja se rad izravno nadovezuje i objasniti svrhu rada.

Eksperimentalni dio (opis upotrijebljenih materijala i metoda) treba da bude izdvojen kao zasebno poglavlje. Poznate metode i tehnike ne valja potanko opisivati već ih samo označiti imenom i/ili literaturnim citatom.

Iznošenje eksperimentalnih rezultata i drugih podataka treba da bude veoma precizno i pregledno. Stoga se rezultati daju u pravilu izdvojeno od diskusije (od toga se može odstupiti pri pisanju bilježaka i prethodnih saopćenja).

Izvorni naučni radovi, bilješke i autorski prikazi šalju se na ocjenu dvojici, a prethodna saopćenja jednom recenzentu. Recenzenti se odabiru iz redova stručnjaka u užem području kojemu rad pripada. Autori mogu redakciji predložiti imena recenzenata, ali si redakcija pridržava slobodu pri izboru recenzenata koji ostaju anonimni. Rad se prihvaća za tisak na temelju načelno povoljnih recenzija.

OPREMA RUKOPISA

Brzina objavljivanja rada ovisi o tome, koliko je rukopis usklađen s niže navedenim pravilima. Rukopis koji znatnije odstupa od tih normi vratit će se autoru na preradbu.

1. Rukopis mora biti dostavljen u tri primjerka pisana strojem, s dvostrukim proredom, na jednoj strani papira formata A4, s rubom od barem 3 cm sa svake strane. Stranice i prilozi moraju biti numerirani.

2. Rukopis treba da sadržava, svako na posebnoj listu:

- naslovnu stranu,
- sažetak na jeziku kojim je pisan rad,
- sažetak na jednomu od jezika naroda Jugoslavije,
- opis literaturnih citata,
- opis slika (ako ih ima),
- potpunu adresu autora kojemu se upućuje korespondencija,
- sažetak na engleskom za karticu.

3. Naslovna strana rukopisa treba da sadržava:

- naslov rada,

- ime(na) autora,
- adresu autora,
- predloženi tekući naslov (»živu glavu«), do najviše 40 znakova, uključujući razmake

4. Sažetak na jeziku kojim je pisan rad ne smije biti dulji od 150 riječi, a piše se u impersonalnom obliku. U sažetku valja istaknuti sadržaj rada, bitne rezultate i zaključke koji iz njih slijede.

5. Sažetak na jednom od jezika naroda Jugoslavije piše se analogno kao što je navedeno u toč. 4. Kada rukopisu nije priložen takav sažetak, redakcija će sažetak na izvornom jeziku prevesti na hrvatskosrpski odnosno srpskohrvatski.

6. Kada je god moguće, valja upotrebljavati međunarodno priznate i preporučene simbole za fizikalne veličine (Croat. Chem. Acta 44 (1972) C19; Pure Appl. Chem. 21 (1970) 1).

7. Preporučuje se uporaba mjernih jedinica Međunarodnog sustava (SI-jedinice). Nikako nije dopuštena uporaba ovih jedinica: mikron (μ) milimikron ($m\mu$), ciklus po sekundi (cps), ciklus po minuti (cpm), lučna minuta ($'$), lučna sekunda ($''$), gramekvivalent po litri (N) (Croat. Chem. Acta 44 (1972) C19).

8. Ako se upotrebljavaju jedinice koje ne pripadaju Međunarodnom sustavu, valja ih definirati pomoću SI-jedinica.

9. Decimalni brojevi u engleskom tekstu pišu se s decimalnom točkom, a u drugim jezicima obavezno s decimalnim zarezom.

10. Treba izbjegavati dvostruke subskripte i superskripte kada je god to moguće: bolje je npr. ΔNO_3^- pisati kao $\Delta (\text{NO}_3^-)$; bolje je pisati $\exp(a^{\text{RT}})$ nego $e^{a^{\text{RT}}}$ ili e^{RT} .

Analize organskih spojeva pišu se na ovaj način:

Anal. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2$ (315,36) rač.: C 76,19; H 5,40; N 9,33%
nađ. C 76,34; H 5,55; N 9,30%

ili se pak daju u obliku tablice, ako se radi o većem broju spojeva.

12. Latinske riječi treba podcrtati, npr. **et al.**, **i. e.**, **in vivo**, **ibid.**

13. Strukturne formule treba nacrtati tušem na zasebnom listu i označiti ih rimskim brojevima. U tekstu treba označiti njihovo mjesto.

14. Slike i tablice daju se također svaka na zasebnom listu, a njihovo približno mjesto treba označiti u tekstu.

15. Slike i tablice treba da budu razumljive i bez čitanja njihova konteksta.

16. Format slika i tablica neka ne prelazi A4. Samo izuzetno mogu tablice biti u formatu A3.

17. U dijagramima i tablicama valja iskazivati kvocijente fizikalnih veličina i odgovarajućih mjernih jedinica, npr.: Temperatura (K ili T/K, a ne T[K] ili T,K (Croat. Chem. Acta 44 (1972) C19).

18. Ilustracije moraju biti takove kvalitete da su prikladne za reprodukciju (npr. crteži tušem na crtačem papiru ili na pausu). Duplikati mogu biti grube kopije.

19. Posebice valja paziti na odnos veličine slike i veličine slova i znakova na njoj, da bi se omogućilo smanjivanje u omjeru 3:1.

20. Strukturne formule treba nacrtati pregledno, ali na što manjem prostoru, upotrebljavajući pri tom okomite i vodoravne crte te crte pod kutom od 45°, kada je god to moguće.

21. Literaturni citati numeriraju se, i to onim redom kojim se pojavljuju u tekstu. Pišu se na ovaj način:

ime(na) autora, zarez, kratica imena časopisa, broj sveska, godina izdanja u zagradi, stranica. Npr.

R. Porter, T. J. Marks, and D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 3548.

B. C. Challis and E. M. Millar, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1972) 1618.

Knjige i poglavlja u knjigama citiraju se ovako:

M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw Hill, New York 1969, p. 442.

G. Pilcher, Thermochemistry of Chemical Compounds, in: H. A. Skinner (Ed.), Thermochemistry and Thermodynamics, Physical Chemistry Series One, Vol.

10, MTP International Review of Science, Butterworths, London 1972, pp. 62—66.

OBAVIJEST I PREPORUKA SURADNICIMA: GLASNIKA HEMIČARA I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE

Unija kemijskih društava Jugoslavije na svom plenumu u Sarajevu maja 1975 zaključila je, da se Srpskom hemijskom društvu u Beogradu povjeri izdavanje:

Yugoslav Chemical Papers, koji počinje izlaziti u 1976. godini. Ovaj će časopis donositi Extend abstracte na jednom od svjetskih jezika, koji treba da imaju opseg 2/3 do najviše dvije kucane stranice sa poluproredom. On može sadržavati i 2 do 3 dijagrama ili crteža u formatu A—4 na pausu sa tušem, a koji bi se umanjivali tako, da svaki bude formata A—7, kako bi se uklopio u tekst prigodom konačnog uređivanja. Abstract će počinjati sa punim imenima i prezimenima autora, nazivom ustanove u kojoj je rad rađen i naslovom rada, a na kraju bi se naveo datum prijema rada i podaci o časopisu u kome će biti objavljen cijeli rad (volumen, svezak i godište).

Sta je dakle svrha ovog časopisa?

Njegova je svrha, da što prije učini pristupačnim rezultate naših naučnih radnika, čim širem krugu jugoslovenske i svjetske naučne javnosti. Cilj je, dakle da unaprijed i dosta detaljno oglasi ono, što je već obrađeno i odobreno da će se publicirati u jednom od republičkih kemijskih časopisa, dakako oni radovi koji se ravnaju po kriterijima Unije (domaća i svjetska recenzija) i koji će na osnovu ovih recenzija biti objavljeni u jednom od naših časopisa, a ako su uz to i pisani na jednom od svjetskih jezika, još i u *Collectanea Chemica Yugoslavica*.

Predstavnik našeg časopisa u redakciji *Collectanea Chemica Yugoslavica* je prof. dr Franjo Krleža.

Zato se preporučuje svim autorima — suradnicima *Glasnika hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, da uz opremu svog rada, kako je zatraženo u Uputama autora u ovom broju *Glasnika* (br. 21 + 22 za 1973 + 1974) pošalju još jedan podulji rezime na jednom od svjetskih jezika (kako je gore navedeno 2/3 do 2 kucane strane), da bi se taj rezime nakon povoljnih recenzija mogao odmah poslati Redakciji *Yugoslav Chemical Papers* na objavljivanje.

Predstavnik našeg časopisa u Redakciji Y. Ch. P. je drugarica prof. dr Krunoslava Dursun — Grom

Redakcija Glasnika

SIMPOZIJ

O INŽENJERSKIM ASPEKTIMA ELEKTROKEMIJSKE SINTEZE — POSEBNO
ORGANSKE ELEKTROSINTEZE

Manifestacija I. S. E.
Dubrovnik, 5—7 lipnja 1975.

Predviđaju se referati — originalni radovi — o svim aspektima modernog inženjerskog pristupa problemima elektrokemijske sinteze. Posebna pažnja biti će posvećena ovakvim problemima u organskoj elektrosintezi.

YUGOSLAV ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS, ZAGREB
I. C. S. O. B. A.

ADVANCES IN GEOLOGY, GEOCHEMISTRY AND TREATMENT OF BAUXITE

A Symposium organized by the International Committee for the Study of Bauxites, Alumina and Aluminium (I.C.S.O.B.A.) to be held in Dubrovnik, Yugoslavia, from September 29 to October 1, 1975

9th INTERNATIONAL MANIFESTATION OF I.C.S.O.B.A.

All correspondence in connection with the Symposium should be addressed to:

(Mr.) Prof. Dr. O. Lahodny-Sarac,
General Secretary of I. C. S. O. B. A.,
Yugoslav Academy of Science and Arts,
Zrinjski trg 11
YU — 41000 ZAGREB
YUGOSLAVIA

KALENDAR JUGOSLOVENSKIH NAUČNIH MANIFESTACIJA

1. V MEDUNARODNI KONGRES ZA HETEROCIKLIČNU KEMIJU — Ljubljana, 14. do 18. jula 1975. godine.
2. IV JUGOSLOVENSKI SIMPOZIJ O ELEKTROKEMIJI — Dubrovnik, od 2. do 4. juna 1975.
3. SIMPOZIJ O INŽINJERSKIM ASPEKTIMA ELEKTROKEMIJSKE SINTEZE — Dubrovnik, od 5. do 7. juna 1975.
4. INTERNACIONALNA KONFERENCIJA HEMIJA NA GRANICI FAZA KRUTO/TEKUĆE — Cavtat, 24. do 4. jula 1975.
5. SIMPOZIJ O STRUKTURI VODE I VODENIH OTOPINA — Dubrovnik, juni 1975.
6. POST-SYNTHETIC MODIFICATIONS OF BIOLOGICAL MOLECULES — Dubrovnik, od 14. do 20. septembra 1975.
7. Letnja škola za polimere »o tehnologiji polivinil hlorida« (koja će obuhvatiti toksikološke aspekte), april 1976. godine.
8. Simpozijum o organskoj hemiji, Beograd, januara 1977. godine.
9. II jugoslovenski kongres za industrijsku hemiju, Skopje, juni 1976.
10. Jugoslovenski simpozijum o nastavi hemije, februara 1977, u Zagrebu.

KALENDAR MEĐUNARODNIH SASTANAKA

June 1975.

16—20.

Hauptversammlung der Max-Planck-Gesellschaft

Hamburg (Germany)

Organizer:

MaxPlanck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften — Generalverwaltung

Information:

— Dr. v. Tannstein —
8000 München 1, Postfach 647

23—25.

IUPAC-

1st International Microsymposium on the Polymerization
of the Heterocycles
(Ring Opening)

Jablonna (Polen)

Organizer:

Polska Akademia Nauk (PAN)
Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)

Information:

Secretariat »Polymarization«
Polish Academy of Science
90, 362 Lodz/Polen

July 1975.

1—4.

4th Bratislava-International Conference on Modified
Polymers, Preparation and Properties

Bratislava (CSSR)

Organizer:

Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences in
cooperation with the
Macromolecular Division of the Slovak Chemical Society
and with the
Department of Chemical Technology of Plastics and Fibres
of the Slovak Technical University

Information:

Dr. A. Romanov
Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences
809 34 Bratislava/CSSR

6—11.

3rd International Meeting
'N.M.R. Spectroscopy'

St. Andres, Scotland

Organizer:

The Chemical Society

Information:

Dr. John F. Gibson
The Chemical Society
Burlington House
London W1V 0BN / England

July 1975.

8—11.

IUPAC-
XXVth International Congress of
Pure and Applied Chemistry

- Jerusalem
 Organizer: The Israel Chemical Society
 under the sponsorship of:
 The Israel Academy of Sciences and Humanities,
 The National Council for Research and Development,
 The Hebrew University of Jerusalem
- Information: Organising-Committee
 25th Congress of IUPAC
 P.O.B. 16271, Tel Aviv / Israel
-
- 13—18. IUPAC-
 International Symposium on Macromolecules
The 3rd Aharon Katzir-Katchalsky Conference
- Jerusalem
 Organizer: The Aharon Katzir-Katschalsky Center
 The Weizmann Institute of Science Rehovot, Israel
- Information: The Secretariat
 IUPAC-Symposium on Macromolecules
 Aharon Katzir-Katchalsky Center
 Weizmann Institute of Science
 P.O.Box 16271, Tel Aviv / Israel
-
- 13—18. 9th International Congress on Clinical Chemistry
- Toronto/Canada
 Organizer: The Canadian Society of Clinical Chemists,
 The American Association of Clinical Chemists o
 The International Federation of Clinical Chemistry
- Information: 9th International Congress on Clinical Chemistry
 Toronto Dominion Centre
 P.O. Box 34
 Toronto, Ontario / Canada M 5 K 1B7
-
- 15—17. General Discussion-
Electron Spectroscopy of Solids and Surfaces
- Vancouver, Canada
 Organizer: Faraday Division of the Chemical Society
 Mrs. Y. A. Fish
- Information: Faraday Division, The Chemical Society
 Burlington House London W1V 0BN / England
 10th Meeting of the Federation of
-
- 20—25. European Biochemical Societies
— 10th FEBS Meeting —
- Paris (Frankreich)
 Organizer: FEBS — The French Société de Chimie Biologique
- Information: FEBS — 10th Meeting — DARO
 22, Rue Royale
 F-75008 Paris / Frankreich
- August 1975.**
- 24—29. 5th International Congress of Chemical Engineering,
 Chemical Equipment, Design and Automation
CHISA '75

Prag (CSSR)

Organizer: Czechoslovakian Chemical Society
Czechoslovakian Society for Industrial Chemistry

Information: Secretariat: 5th CHISA Congress
P.O. Box 857
Prag 1 / CSSR

25—29.

5th International Conference on Atomic Spectroscopy

Monash University
near Melbourne
(Australien)

Organizer: Australian Academy of Science

Information: Dr. J. B. Willis, Secretary,
5th International Conference on Atomic Spectroscopy
CSIRO Division of Chemical Physics
P. O. Box 160
Clayton, Victoria 3168 / Australien

25—29.

3rd International Symposium on Carotenoids

Bern (Schweiz)

Organizer: The Swiss Chemical Society

Information: Dr. H. Pfander
University Institute of Organic Chemistry
Länggass Straße 7
CH-3012 Bern / Schweiz

25—30.

EUROANALYSIS II
2nd European Conference on Analytical Chemistry

Budapest (Ungarn)

Organizer: The Working Party on Analytical Chemistr of the
Federation of European Chemical Societies

Information: EUROANALYSIS II
c/o Hungarian Chemical Society
P. O. B. 240
H-1368 Budapest / Ungarn

26—30.

4th International Conference
on Chemical Thermodynamics

Montpellier
(Frankreich)

Sponsored by IUPAC with the Committee for EUCHEM-Conferences
Prof. M. Laffitte

Information: Centre de Recherches de Microcalorimetrie et de
Thermochimie du CRNS
26 Rue du 141e R.I.A.
F-13003 Marseilles / Frankreich

September 1975.

1—5. EUCHEM-Conference No. 69
'Useful Preparative Aspects of Photochemistry'

- Gent (Belgien)
 Organizing Institution: State University of Gent
 European Photochemical Association
 Belgian National Foundation for Scientific Research
 Belgian Ministry of Education Sabena
- Information: Dr. D. De Keukeleire
 State University of Gent, Laboratory of Organic Chemistry
 Krijgslaan, 271 (S-4)
 B-9000 Gent / Belgien
-
- 2-11. International Wool Textile Research Conference
- Aachen (Germany)
 Organizer: Deutsches Wollforschungsinstitut
 Information: 51000 Aachen, Veltmanplatz 8
-
- 3-5. 6th Symposium on Industrial Crystallization
- Usti nad Labem (CSSR)
 Organizer: Working Party on »Crystallization« of the
 European Federation of Chemical Engineering
 in cooperation with the
 Chemical Engineering Section of the
 Czechoslovakian Chemical Society
- Information: Ing. R. Rychly
 Forschungsinstitut für anorganische Chemie
 Postfach 176
 CS 400 60, Usti nad Labem / CSSR
-
- 6-8. Two Symposia on Chemical Education:
- 6-7. Symposium Nr. 1 'Educational Technology in the Teaching of
 Chemistry'
 Organizer: IUPAC Committee on Teaching of Chemistry
- 7-8. Organizer: The Federation of European Chemical Societies
 Symposium Nr. 2 'Chemical Education in Europe-New
 Approaches'
- Information to Nr. 1: Prof. C. N. R. RAO
 (Chairman, IUPAC Committee on Teaching of Chemistry)
- Information to Nr. 2: Prof. M. J. FRAZER
 University of East Anglia / UK
- Madrid (Spanien)
-
- September 1975.**
- 8-10. 6th European Symposium Food:
 'Engineering and Food Quality'
- Cambridge (England)
 Organizer: Arbeitsgruppe »Lebensmittel« in der Europäischen
 Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen,
 British Institution of Mechanical Engineers,
 Society of Chemical Industry, Food Group, Food
 Engineering Panel
- Information: Gesellschaft Deutscher Chemiker — Geschäftsstelle
 600 Frankfurt/Main 90, Postfach 90 04 40

- 8—11. International Symposium on Marine Natural Products
 Aberdeen, Scotland
 Organizer: The Chemical Society — Perkin Division
 Information: Dr. John F. Gibson
 The Chemical Society
 Burlington House
 London W1V / England
- 8—13. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker
 Köln (Germany) mit Tagung der Fachgruppen:
 »Analytische Chemie«
 »Anstrichstoff und Pigmente«
 »Chemieunterricht«
 »Festkörperchemie«
 »Freiberufliche Chemiker«
 »Geschichte der Chemie«
 »Gewerblicher Rechtsschutz«
 »Kern-, Radio- und Strahlenchemie«
 »Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie«
 »Makromolekulare Chemie«
 »Photochemie«
 »Medizinische Chemie«
 »Waschmittelchemie«
 Gesellschaft Deutscher Chemiker
 Organizer: Gesellschaft Deutscher Chemiker — Geschäftsstelle
 Information: 6000 Frankfurt/Main 90, Postfach 90 04 40
- 9—10. Symposium 'Proton Transfer'
 Stirling, Scotland
 Organizer: The Chemical Society — Faraday Division
 Information: Mrs. Y. A. Fish
 Faraday Division — The Chemical Society
 Burlington House
 London W1V OBN / England
- September 1975.**
- 9—12. 2nd International Symposium
'Test on Bitumens and Bituminous Materials'
 Budapest (Ungarn)
 Organizer: Hungarian Chemical Society
 Information: Secretariat of the Symposium
 Hungarian Chemical Society
 Anker köz 1
 1061 Budapest / Ungarn
- 10—13. 5th International Conference on
Plutonium and other Actinides
 Baden-Baden (Germany)
 Organizer: The European Institute for Transuranium Elements
 Information: The Scientific Secretary of the Conference
 H. Blank, European Institute for Transuranium Elements
 7500 Karlsruhe, Postfach 2266

- 12—16. International Round Table on Study and Application of Transport Phenomena in Thermal Plasmas
- Font Romeu (Frankreich)
 Organizer: The Plasma Chemistry Subcommittee of the International Union of Pure and Applied Chemistry
 Information: Dr. Marc Foex, C.N.R.S., Laboratoire Ultra-Réfractaires B.P. Nr. 5 Odeillo F-66120 Font Romeu / Frankreich
- 15—19. XVIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSI)
- Grenoble (Frankreich)
 Organizer: G.A.M.S.
 Information: Prof. G. Emschwiller 8-10 Rue du Delta F-Paris IX / Frankreich
- 15—19. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors
- Ferrara (Italien)
 Information: Inhibitors Working Party of the European Federation of Corrosion and the »A. Dacco« Corrosion Study Center of the University of Ferrara Sponsored by the Secretariat: 4 SEIC Istituto Chimico — Università Via Scandiana, 25 I-44100 Ferrara / Italien
- September 1975.**
- 15—20. IUPAC-International Conference on Colloid and Surface Science
- Budapest (Ungarn)
 Organizer: Hungarian Chemical Society with the Commission of Colloid Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences
 Information: Prof. E. Wolfram Dep. of Colloid Science Lorand Eötvös University Puskin u. 11—13 H-1088 Budapest / Ungarn
- 18—23. 2nd International Symposium on Plasma Chemistry
- Rom (Italien)
 Organizer: Plasma Chemistry Subcommittee of the International Union of Pure and Applied Chemistry
 Information: Prof. Dr. H. Suhr Chemisches Institut der Universität Tübingen 7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

- 24—26. 6. Europäisches Symposium
»Lebensmittel — Physikalische und mechanische
Verfahren bei der Lebensmittelverarbeitung unter
besonderer Berücksichtigung der Lebensmittelqualität«
- Cambridge (England)
 Organizer: Arbeitsgruppe »Lebensmittel« der Europäischen
 Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen,
 British Institution of Chemical Engineers,
 Society of Chemical Industry, Food Group,
 Food Engineering Panel
- Information: Sekretariat: Dr. R. Jowitt,
 National College of Food Technology
 St. George's Ave.
 Weybridge, Surrey / England
-
- 24—27. Vortragsveranstaltung der
GDCh-Fachgruppe »Chemieunterricht«
- Göttingen (Germany)
 Organizer: Gesellschaft Deutscher Chemiker
 Information: Gesellschaft Deutscher Chemiker — Geschäftsstelle
 6000 Frankfurt/Main, Postfach 90 04 40
- 30—4. Oktober Surface '75
Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung
- Basel (Schweiz)
 Organizer: Schweizer Mustermesse
 Information: CH-4021 Basel / Schweiz
- Oktober 1975.**
DGMK-Fachgruppentagung
-
- Hannover (Germany)
 Organizer: Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft
 und Kohlechemie
 Information: Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft
 und Kohlechemie
 2000 Hamburg 1, Steindamm 71
- 7—9. Scientific Colloquium on Corrosion Protection
of Hydraulic Structures
- Szolnok (Ungarn)
 Organizer: Fachsektion für Korrosionsschutz des
 Wissenschaftlichen Vereins für Maschinenbau;
 Staatsamt für Wasserwesen;
 Ungarische Hydrologische Gesellschaft;
 Verein Ungarischer Chemiker;
 Bezirksgruppe Szolnok des Wissenschaftlichen
 Vereins für Maschinenbau
- Information: Scientific Society of Mechanical Engineers
 P. O. B. 451
 H-1372 Budapest / Ungarn

- 7—11. NUCLEX '75
4th International Nuclear Industries Fair
and Technical Meetings
- Basel (Schweiz)
Organizer: Swiss Industries Fair
Information: Secretariat NUCLEX '75
Swiss Industries Fair
CH-4000 Basel 21 / Schweiz
- 9—10. Vortragsveranstaltung der
GDCh-Fachgruppe »Angewandte Elektrochemie«;
'Rohstoffgewinnung und Energieumwandlungen'
- Trier (Germany)
Organizer: Gesellschaft Deutscher Chemiker
Information: Gesellschaft Deutscher Chemiker — Geschäftsstelle
6000 Frankfurt/Main, Postfach 90 04 40
- 15—17. International Symposium
'Scientific Bases for the Preparation of
Heterogeneous Catalysis'
- Brüssel (Belgien)
Organizer: Division de Catalyse, Société Chimique de Belgique
Information: Dr. G. Poncelet, Secretary of the Symposium
Laboratoire de Physico-Chimie Minérale
Université Catholique de Louvain
Place Croix du Sud 1
1348 Louvain-La-Neuve / Belgien
- October 1975.**
- 19—25. EUCHEM-Conference Nr. 73
'Organic Free Radicals'
- Schloß Elmau bei
Mittenwald (Germany)
Organizer: Gesellschaft Deutscher Chemiker
Information: Gesellschaft Deutscher Chemiker — Geschäftsstelle
6000 Frankfurt/Main 90, Postfach 90 04 40
- 20—22. V. Internationales Symposium POLYMERE
- Warna (Bulgarien)
Organizer: Wissenschaftlich-Technischer Verband
für Chemische Industrie;
Komitee für Wissenschaft, technischen Fortschritt
und Hochschulbildung;
Ministerium für Chemische Industrie;
Bulgarische Akademie der Wissenschaften — Zentrallabor
für Polymere;
Technische Hochschulen für chemische Technologie,
Sofia und Burgas
- Information: Wissenschaftlich-Technischer Verband für
Chemische Industrie
Rakovskistraße 108
Sofia / Bulgarien

December 1975.

3—9.

6th International Congress on Metallic Corrosion

Sydney (Australien)

Organizer:

Australasian Corrosion Association

Information:

Conference Secretary
 VI International Congress on Metallic Corrosion
 P. O. B. 391
 Darlinghurst NSW 2010 / Australien

1976.

?

3rd International Conference on Groundwater Tracing

Ljubljana (Jugoslavija)

Information:

Mr. K. Gospodaric
 Postojna (Jugoslawien)
 Titov Trg. 2

?

5th International Conference on
Modern Trends in Activation Analysis

?

Information:

Prof. J. M. A. Lenihan
 Dept. of Clinical Physics and Bio-Engineering
 11 West Graham Street
 Glasgow G4 9LF / Scotland

30. March—2. April

Reaktortagung 1976

Düsseldorf (Germany)

Organizer:

Deutsches Atomforum e. V.

Information:

Deutsches Atomforum e. V.
 5300 Bonn 1, Allianzplatz, Haus X

4—9. April

EUCHEM-Conference
'Organic Liquids: Structures, Dynamics and
Chemical Properties'

Schloß Elmau bei
Mittenwald (Germany)

Organizer:

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Information:

Gesellschaft Deutscher Chemiker — Geschäftsstelle
 6000 Frankfurt/Main 90, Postfach 90 04 40

6—9. April

4. Internationales Symposium
»Chemische Reaktionstechnik«

Heidelberg (Germany)

Organizer:

Arbeitsgruppe »Chemische Reaktionstechnik« with
 DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches
 Apparatewesen

Information:

DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches
 Apparatewesen
 6000 Frankfurt/Main 97, Postfach 97 01 46

- 1 9 7 6.
- 8—10. April International Conference
'Natural Gas Processing and Utilisation'
- Dublin/Irland
Organizer: The Institution of Chemical Engineers Irish Group
Information: Natural Gas Conference
Institution of Chemical Engineers
P. O. B. 770, Upper Merrion Street
Dublin 2 / Irland
-
- 21—23. April Hauptversammlung des VTCC
- Baden-Baden
(Germany)
Organizer: Verein der Textilchemiker und Coloristen e. V.
Information: Verein der Textilchemiker und Coloristen e. V.
Geschäftsstelle
6900 Heidelberg 1, Rohrbacher Straße 76
-
- 2—7. May 13. FATIPEC-Kongress
- Antibes — Juan-Les-
-Pins, Cannes
(Frankreich)
Organizer: G. Eyraud
Information: Secrétariat du Congrès
5. Rue de la Poudrière
F-69001 Lyon / Frankreich
-
- 17—20. May 5th International Symposium
»Fresh Water from the Sea«
- Alghero, Porto Conte,
Sardinien (Italien)
Organizer: The Working Party on »Fresh Water from the Sea«
in co-operation with the Associazione Italiana Chimici
Information: Prof. Dr. A. Delyannis
Tsaldari St. 34
Amarousion / Griechenland
-
- 1—6. June Fourth Symposium on Radiation Chemistry
- Keszthely, Lake
Balaton (Ungarn)
Organizer: Hungarian Chemical Society
Information: Fourth Symposium on Radiation Chemistry
Mrs. Agnes Somogyi
c/o Hungarian Chemical Society
P. O. B 240
H-1368 Budapest / Ungarn

1 9 7 6.
7—12 June

**5th Conference on Solid Compounds of
Transition Elements**

Uppsala (Schweden)

Information: Prof. Dr. A. Rabenau
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
7000 Stuttgart 1, Postfach 1099

14—19. June

**8th International Symposium on
the Reactivity of Solids**

Gothenburg (Schweden)

Organizer: Royal Academy of Sciences,

Sponsors: Royal Academy of Engineering Sciences,
Swedish Chemical Society,

Information: Swedish Natural Science Research Council
Prof. O. Beckman
P. O. B. 534
Institute of Technology Univ. of Uppsala
S-75121 Uppsala / Schweden
and
Prof. s. Rundqvist
Institute of Chemistry Univ. of Uppsala
P. O. B. 531
S-75121 Uppsala / Schweden

20—26. June

**Europäisches Treffen für Chemische Technik und
ACHEMA 1976 — 18. Ausstellungstagung für
Chemisches Apparatewesen**

23.

**Chemietag der Gesellschaft Deutscher Chemiker
im Rahmen der ACHEMA**

Frankfurt/Main
(Germany)

Organizer: DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches
Apparatewesen

Information: DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches
Apparatewesen
6000 Frankfurt/Main 97, Postfach 97.01 46

27. June—1. July

World Congress of Chemical Engineering

Amsterdam
(Niederlande)

Organizer: European Federation of Chemical Engineering and
The Interamerican Confederation of Chemical Engineering
in co-operation with The Koninklijke Nederlandse
Chemische Vereniging and The Koninklijke
Ingenieursvereniging KVIV

Information: Secretariat: KVIV
s'Gravenhage / Niederlande
Prinsessegracht 23

1 9 7 6.

28. June—3. July IUPAC-
5th International Fermentation-Symposium
- Berlin (Germany)
- Organizer: DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches
Apparatwesen
Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie e. V.
Gesellschaft für Biologische Chemie
Gesellschaft Deutscher Chemiker
- Information: Secretariat: 5th International Fermentation Symposium
c/o Institut für Gärungsgewerbe und Biotechnologie
1000 Berlin 65, Seestraße 13
-
- 12—16. July 6th International Congress on Catalysis
- London (England)
- sponsored by IUPAC and The Chemical Society
- Information: Dr. John F. Gibson, The Chemical Society
Burlington House
London W1V 0BN / England
-
- 12—16. July VII. International Symposium on Organic Sulphur
Chemistry
- Hamburg (Germany)
- Organizer: Gesellschaft Deutscher Chemiker
- Information: Gesellschaft Deutscher Chemiker — Geschäftsstelle
6000 Frankfurt/Main 90, Postfach 90 04 40
-
- 25—31. July Tenth International Congres of Biochemistry
- Hamburg (Germany)
- Organizer: Gesellschaft für Biologische Chemie
sponsored by The International Union of Biochemistry
- Information: General Secretariat of the Tenth IUB Congress
Dr. W. Fritsche c/o Gesellschaft Deutscher Chemiker
6000 Frankfurt/Main 90, Postfach 90 04 40
-
- 16—21. August 8th International Symposium on Carbohydrate Chemistry
- Kyoto (Japan)
- Sponsored by IUPAC
- Information: Dr. K. Onodera
Laboratory of Biological Chemistry
Dept. of Agricultural Chemistry, Kyoto University
Kyoto 606 / Japan

1 9 7 6.

23—27. August

VIIth International Congress on RheologyGothenburg
(Schweden)

Organizer:

Swedish Rheological Society and
a special section of the Swedish National Committee
on Mechanics

Information:

Prof. J. Kubát
Chalmers University of Technology
Fack
S-402 20 Gothenburg / Schweden

September 1976.

3rd IUPAC-Conference on Physical Organic ChemistryMontpellier
(Frankreich)

Sponsored by

Information:

IUPAC
Prof. G. Lamaty
Laboratoire de Chimie Organique Physique
Université de Languedoc
F-35060 Montpellier Cedex / Frankreich

6—10. September

XVIIth International Conference on
Coordination Chemistry

Hamburg (Germany)

Organizer:

Information:

Gesellschaft Deutscher Chemiker
Dr. W. Fritsche
Sekretär der XVIIth I. C. C. C.
c/o Gesellschaft Deutscher Chemiker
6000 Frankfurt/Main 90, Postfach 90 04 40

20—23. September

109. Versammlung der
Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
Chemietag der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Stuttgart (Germany)

Organizer:

Information:

Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
Prof. Dr. E. Auhagen, Generalsekretär
5600 Wuppertal-Elberfeld, Friedrich-Ebert-Straße 217
und
Gesellschaft Deutscher Chemiker — Geschäftsstelle
6000 Frankfurt/Main 90, Postfach 90 04 40

4—6. October

4. Gemeinschaftstagung DGMK/ÖGEW

Salzburg (Österreich)

Organizer:

Information:

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft
und Kohlechemie e. V.
Österreichische Gesellschaft für Erdölwissenschaften
Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft
und Kohlechemie e. V.
2000 Hamburg 1, Steindam 71

1 9 7 6.
26—29. October

9th World Congress on Metal Finishing

Amsterdam
(Niederlande)

Organizer:

Vereniging voor Oppervlaktetechnieken van Metalen
under the auspices of The International Union for
Elektrodeposition and Surface Finishing

Information:

Secretariat Organisatie
Bureau Amsterdam B. V.
P. O. B. 7205
Amsterdam — Niederlande

1 9 7 7.
20—22. April

Hauptversammlung des VTCC

Baden-Baden
(Germany)

Organizer:

Verein der Textilchemiker und Coloristen e. V.

Information:

Verein der Textilchemiker und Coloristen e. V.
Geschäftsstelle
6900 Heidelberg 1, Rohrbacher Straße 76

18—23. July

18th International Conference on Coordination Chemistry

Sao Paulo
(Brasilien)

Organizer:

?

Information:

Professor Paschoal Senise
Instituto de Quimica, Universidade de Sao Paulo
Caixa Postal 20780
Sao Paulo / Brasilien

SADRŽAJ

M. Laćan i H. Džanić: Infracrveni spektri metalohelata p-kumenoilacetona i 1,6-diaril-1,3,4,6-heksantetrona	1
A. Nikolin, B. Nikolin i R. Knežević-Grujić: Određivanje fenolskih glikozida u biljnom materijalu	13
J. Savić i M. Savić: Potencimetrijsko određivanje konstanti stabilnosti metoksiacetato- i etoksiacetato-kompleksa kobalta(II) i nikla(II)	17
J. Savić i M. Savić: Potencimetrijsko određivanje konstanti stabilnosti metoksiacetato- i etoksiacetato-kompleksa indijuma(III)	25
M. Laćan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski: Metalohelati simetričnih 1,5-diaril-1,3,5-pentantriona i etilestera 2,4-dikso-4-(4-hidroksi-6-metil-2H-piran-2-on-3-il) maslačne kiseline sa Cu(II), Ni(II) i Co(II)	35
M. Glavaš: Termičko ponašanje dimetilacetamid-kompleksa cinka i kadmijuma	39
T. Fetahagić, F. Krileža i B. Topić: Otapanje kalcium fosfata iz dentina i zubne cakline sa dinatrium etilendiaminotetraacetatom	45
M. Slovenc, N. Vasilčić i B. Težak: Kinetika taloženja stroncium karbonata u vodenim otopinama $Sr(NO_3)_2 - Na_2CO_3$	49
V. Durkin: Ponašanje breznkatehin violeta u sistemima voda-glicerol i voda-trietanolamin	57
K. Dursun, M. Hadžić i A. Hadžić: Kondenzacioni spojevi 8-hidrazinoteobromina i saharida	63
T. Ribar i A. Papo: Dekarboniliranje etilformijata i mravlje kiseline u koncentrovanoj sulfatnoj kiselini	65
T. Ribar, B. Škundrić, N. Čegar i J. Penavin: Konstante disocijacije mravlje kiseline u mešovitim rastvaračima	69
D. Murko: Hemijsko iskorišćavanje šuma u srednjevjekovnoj Bosni i u otomanskom periodu	71
Justus von Liebig (1803—1873)	77
Mihail Semjonovič Cvet	79
25-godišnjica kemijske nastave na Univerzitetu u Sarajevu	A1
II Jugoslovenski kongres za industrijsku hemiju	A2
B. Težak: Programske napomene uz pojavu kompleksnog časopisa SCIENTIA YUGOSLAVICA	A3
Pregled naučnih radova, kongresnih referata i ugovornih tema članova Hemijskog instituta Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu od 1. I. 1971. do 31. VIII. 1974.	A5
In memoriam	A6
Bibliografija	B1
Upute autorima	C1
Obavijest i preporuka suradnicima Glasnika hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine	C4
Kalendar Jugoslovenskih naučnih manifestacija	C5
Kalendar međunarodnih sastanaka	C6

CONTENTS

M. Lačan and H. Džanić: Infrared Spectra of Metallochelates Containing p-Cu-menoylacetone and 1,6-Diaryl-1,3,4,6-Hexane Tetrone Ligands	1
A. Nikolin, B. Nikolin and R. Knežević-Grujić: Determination of Phenolic Glucosides in Plant Material	13
J. Savić and M. Savić: Potentiometric Determination of Stability Constants of Methoxyacetate and Ethoxyacetate Complexes of Cobalt(II) and Nickel(II)	17
J. Savić and M. Savić: Potentiometric Determination of Stability Constants of Methoxyacetate and Ethoxyacetate Complexes of Indium(III)	25
M. Lačan, S. Malazogu, H. Džanić, I. Sušnik-Rybarski: Die Metallchelate von Symmetrischen 1,5-Diaryl-1,3,5-Pentantrions und Äthylester 2,4-Dioxo-4-(4-Hydroxy-6-Methyl-2H-Piran-2-on-3-yl) Buttersäure mit Cu(II), Ni(II) und Co(II)	35
M. Glavaš: Das thermische Verhalten der Dimethylacetamidkomplexe von Zink und Kadmium	39
T. Fetahagić, F. Krleža und B. Topić: Die Auflösung von Calciumphosphat aus dem Dentin und Zahnschmelze mit Dinatriumsalzes Aethylendiamintetraessigsäure	45
M. Slovec, N. Vasilčić and B. Težak: Kinetics Precipitation of Strontium Carbonate in $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ Aqueous Solution	49
V. Đurkin: The Behaviour of Brenzcatechinviolett in Water-glycerine and Water-triethanolamine Systems	57
K. Dursun, M. Hadžić and A. Hadžić: Über die Kondensationsprodukte von 8-Hydrazino-theobromin mit Zuckern	63
T. Ribar and A. Papo: Decarbonilation of Ethyl Formate and Formic Acid in H_2SO_4 of High Concentration	65
T. Ribar, B. Škundrić, N. Čegar and J. Penavin: Dissociation Constants of Formic Acid in the Mixed Solvents	69
D. Murko: Chemische Ausbeutung der bosnischen Forsten im Mittelalter und im otomanischer Periode	71
Justus von Liebig (1803—1873)	77
M. S. Tswett	79
Announcements	A1
In memoriam	A6
Bibliographia	B1
Information	C1
Conference	C6

Ovaj svezak Glasnika — kao i prijašnji — štampan je uz finansijsku pomoć Republičke zajednice za naučni rad BiH.

Za izdavanje i sadržaj odgovorni urednik prof. dr. Franjo Križić
Instituta za historiju, filozofiju i društvenu nauku PMF-a Univerziteta u Sarajevu,
11000 Sarajevo, V. Putnika 4

Štampano u "Izdavačnici" Sarajevo. Za Sarajevlje: graf. izd.
Davor Skerf

TEKST



Pojedini svezak Glasnika stoji 100 Din. Članovi saveza hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine primaju Glasnik, a njihova pretplata za Glasnik obuhvaćena je članarinom.

Za izdavača odgovara Glavni i odgovorni urednik prof. dr Franjo Krleža, Sarajevo, Hemijski institut PMF-a Univerziteta u Sarajevu, 71000 Sarajevo, V. Putnika 43

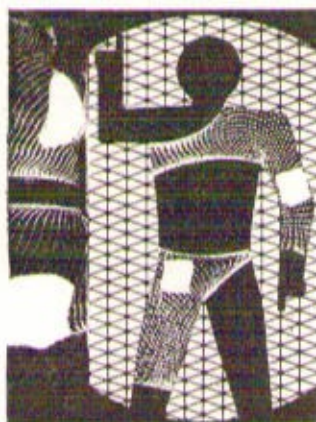
Štampa: NIŠP »Oslobođenje« Sarajevo. Za štampariju: graf. inž. Petar Skert

SANITEKS TVORNICA SANITETSKOG MATERIJALA

»SANITEKS«

TVORNICA
SANITETSKOG
MATERIJALA

77230 Velika Kladuša Avnoja b. b.
Telefon (077) 75-042, 75-022 i 75-002,
Telex 45 158



»SANITEKS« proizvodi:

- gazu hidrofилnu i sterilnu,
- zavoje kaliko i mull rezane i utkane,
- zavoje za prvu pomoć i abdominalne zavoje,
- komprese sterilne i nesterilne,
- mrežaste elastične zavoje komercijalnog imena »TURBAN«,
- staničevina,
- medicinske flastere i tehničke ljepljive trake (za obučarsku, vojnu i elektro-industriju),
- hiruške maske,
- kutije prve pomoći za motore i automobile,
- sanitetske ormariće,
- dječije gaćice »Ga-ga«,
- tetra pelene,
- medicinsku dječiju kozmetiku i
- vunene pojaseve »Dr. Gibaud«.

Svi navedeni proizvodi se mogu naći u prodaji u svakoj našoj apoteci, a svoji plasman imaju i na tržištu van naših granica.

Sa svojim proizvodima:

»SANITEKS POMAŽE U LIJEČENJU«

SANITEKS TVORNICA SANITETSKOG MATERIJALA