

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

DVADESET PET VOLUMENA GLASNIKA HEMIČARA
I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE

i
DVADESET PET GODINA HEMIJSKOG INSTITUTA PRIRODNO-
-MATEMATIČKOG FAKULTETA UNIVERZITETA U SARAJEVU
1953—1978.

25

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1977—78.

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

DVADESET PET VOLUMENA GLASNIKA HEMIČARA
I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE

ⁱ
DVADESET PET GODINA HEMIJSKOG INSTITUTA PRIRODNO-
-MATEMATIČKOG FAKULTETA UNIVERZITETA U SARAJEVU
1953—1978.

25

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1977—78.

BULETIN OF THE CHEMISTS AND TECHNOLOGISTS
SOCIETY OF BOSNIA AND HERZEGOVINA

Sarajevo, Yugoslavia

Volume 25 (1977—78)

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

**Zvonko Knežević, Milka Milenković, Vladimir Miličević, Anica Nikolin,
Zdravko Pujić, Tibor Ribar, M. Savić**

Članovi savjeta redakcije — Members of the Editorial Committee

M. Glavaš, M. Horgas, Č. Jelačić, M. Milenković, V. Miličević, M. Trković

Adresa redakcije — Editorial Office

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

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Sarajevo,
Vojvode Putnika 43

Activation Parameters of the Base-catalysed Exchange of Hydrogen-Tritium Between Thiophene and Water in Dimethylsulphoxide Solvent

B. Galić and T. Škerlak

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

The pseudo-first order velocity constant of the base-catalyzed substitution of tritium by hydrogen in thiophene in a mixed DMSO-water solvent is proportional to the concentration of the catalyst from 0 to 0.3 M KOH. The logarithm of the catalytic constant k_{OH} depends linearly on the mole fraction of DMSO (X_{DMSO}) and on the following functions: H_- , $H_- + \log a_w$ and $H_- + \log (C_w/C_{OH^-})$. The subscript w indicates water.

ΔG^* decreases linearly with increasing X_{DMSO} . The same obtains for ΔH^* , but the slope of the straight line changes at $X_{DMSO} = 0.33$. ΔS^* decreases up to this value of X_{DMSO} , but from here on the slope of the straight line $\Delta S^* \cdot X_{DMSO}$ becomes positive. This form of the dependence of ΔS^* and ΔH^* on X_{DMSO} can be explained by assuming that ΔS^* has two components: one internal, ΔS_i , depending on the reactants only, and one external, ΔS_e , representing their interaction with the solvent, and depending on the state of the solvent. ΔS^* has a minimum if X_{DMSO} corresponds to the composition of the dihydrate $DMSO \cdot 2H_2O$, because in this region the solvent is in a state of high order and many of its properties acquire extreme values.

(2 tables, 7 figure, 30 references, original in English)

T. RIBAR

Studies in the Furan Series. XVIII. Synthesis of

Furylacrylic Acids

G. Karminski-Zamola and K. Jakopčić

Institute of Organic Chemistry, Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, Yugoslavia

α -Cyanosubstituted furylacrylic acids were prepared with very good yields by the reaction of the corresponding hydrofuranamide or azomethine with α -cyanoacetic acid. In the products only one of the possible stereoisomers (E) was detected. Its configuration was determined on the basis of 1H NMR data.

(1 table, 2 figures, 12 references, original in English)

K. DURSUN

<p>Activation Parameters Base-Catalysed Exchange of Hydrogen-Tritium Thiophene Water and Dimethylsulphoxide Solvent.</p> <p>541.124:541.128</p>	<p>1. Activation Parameters of the Base-Catalysed Ex- change of Hydrogen-Tri- tium Between Thiophene and Water in Dimethylsulph- oxide Solvent I. Galic B. II. Skerlak T. III. Institute of Chemistry, Fa- culty of Science, Univer- sity of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p> <p>GHTBH — 48</p>	
<p>Furan Series Studies Synthesis Furylacrylic Acids of</p> <p>547.72</p>	<p>1. Studies in the Furan Se- ries XVIII Synthesis of Furylacrylic Acids. I. Karminski-Zamula G. II. Jakopčić K. III. Institute of Organic Che- mistry, Faculty of Tech- nology, University of Za- greb, Zagreb, Croatia, Yugoslavia</p> <p>GHTBH — 49</p>	

Determination of Free Amino Acids in Mistletoe**(*Viscum album*) and its Host, the Pear**

K. Dursun, M. Maksimović, M. Prskalo and B. Petronjević
Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo,
Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

Free amino acid content in the hemiparasitic plant *Viscum album* and its host, the pear, have been determined in the estival and the autumnal vegetation period. The free amino acids were separated by chromatography on paper in the system butanol-acetic acid-water (4:1:5)⁵, and analysed by spectrophotometry after treatment with ninhydrine and extraction with a solution of CdCl₂ in methanol. It was found that the mistletoe contains more free amino acids than its host (Table 2), and considerably more in the estive vegetative period than in the autumnal. (2 tables, 7 references, original in Croatia-Serbien — Serbo-Croatien)

Z. PUJIĆ

Rheological Properties of Oleogel Systems of Estersile**Mixtures with Hydrocarbons**

Huseljić H. and Huseljić N.

Sodaso—Hemiplast, »HEMIJA«, Modriča, Bosnia and Herzegovina,
Yugoslavia

For the purpose of evaluating the performances in friction centers, rheological properties of structured dispersions of estersils (n-butoxy-SiO₂ esters) in a hydrocarbon mixture of mineral oil were investigated. Results point to the possibility of obtaining good performances with this plastic lubricant system, especially for friction centers operating under conditions of low velocity. (2 tables, 2 figures, 7 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbien)

Z. PUJIĆ

<p>547.912:547.26</p> <p>Rheological Properties of Oleogel Systems of Esterlike Mixtures of Hydrocarbons</p>	<p>GHTBH — 51</p> <p>I. Rheological Properties of Oleogel Systems of Esterlike Mixture with Hydrocarbons. I. Husejlic A. II. Husejlic N. III. Sodaso-Hemiplast, «HEMIJA» — Modriča, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	<p>547.46</p> <p>Determination of Free Amino Acids of (Viscum Album) the Pear-Host</p>	<p>GHTBH — 50</p> <p>I. Determination of Free Amino Acids in Mistletoe (Viscum Album) and its Host, the Pear. I. Dursum K. II. Maksimovic M. III. Prskalo M. IV. Petronijevic B. V. Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	
--	---	--	---	--

**Influence of Fermentation Curing on the Tannins
Contained in Blackberry Leaves an Ingredient
of »Home Tea«**

D. Murko and M. Stajić

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

The influence of fermentation curing on the tannins in leaves of plants used as ingredients of surrogates for tea has been studied using standard methods for the analysis of tannin and by spectrophotometry and thin-layer chromatography on silica-gel G. It has been found that fermentation causes, in addition to changes in aroma, also notable changes in the composition of tannins, resulting in an increase of phlobaphene content.

(1 figure, 2 tables, 15 references, original Croato-Serbien — Serbo-Croatien)

A. NIKOLIN

**Influence of the Structure of Polyhydroxy Alcohols
on their Reactivity**

F. Krleža

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

The influence of the structure of 1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,2,3-propanetriol, and 1,2,6-hexanetriol on their reactivity has been investigated. In the first place, the turbidities of the system $\text{Me(III)} + \text{KOH}$, in absence and in presence of the alcohol, were determined and then the ratio Me^{3+} : alcohol at the upper limit of Me^{3+} concentration at which it was possible to determine this concentration complexometrically. Experimental results show that the propanetriol is the most reactive.

(6 tables, 3 references, original Serbo-Croatian — Croato-Serbien)

V. ĐURKIN

<p style="text-align: right;">547.98</p> <p style="text-align: right;">Fermentation of Curing Tannin Backberry Leaves «Home Tea»</p>	<p style="text-align: right;">GHTBH — 52</p> <p>1. Influence of Fermentation Curing on the Tannins Contained in Backberry Leaves an Ingredient of «Home Tea» I. Murko D. II. Stajić M. III. Institute of Chemistry, Faculty of Science, Uni- versity of Sarajevo, Sara- jevo, Bosnia and Herze- govina, Yugoslavia</p>	
<p style="text-align: right;">547.42:541.12</p> <p style="text-align: right;">Structure of Polyhydroxy Alcohols of Reactivity</p>	<p style="text-align: right;">GHTBH — 53</p> <p>1. Influence of the Structure of Polyhydroxy Alcohols on their Reactivity. I. Križka F. II. Institute of Chemistry, Faculty of Science Uni- versity of Sarajevo, Sara- jevo, Bosnia and Herze- govina, Yugoslavia</p>	

The Determination of Nickel, Cobalt, Chrome, Manganese, Molybdenum, Vanadium and Tungsten in Alloy Steels with low and high Content of Alloy Element by Atomic Absorption Spectroscopy

E. Škaljić and M. Savić

Faculty of Metallurgy, Zenica, University of Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

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

The content of nickel, cobalt, chrome, manganese, molybdenum, vanadium, tungsten as alloy elements in nine standard samples of alloy steels were determined by atomic absorption spectroscopy. The determination of all these alloy elements was made in the same originally weighed-in quantity of sample. The methods of dissolving samples of different steels were investigated in order to find the best ones; the precision of calibration curves, the confidence limits of results and the relative standard deviation of series of parallel determinations were ascertained.

(4 tables, 21 references, original in Croato-Serbian — Serbo-Croatian)

F. KRLEŽA

Base Catalysed Hydrolysis of Acetamide in a Mixed Methanol-Water Solvent System

B. Škundrić, J. Penavin and N. Cegar

Technological Faculty University of Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

The base hydrolysis of acetamide has been investigated in a mixed solvent system methanol-water of 0,0 to 0,6 mole fraction of methanol. The interpretation of kinetic results has been based on the Laidler's mechanism for the hydrolysis of amides. Plot of $\log k$ against $1/D$ gives two different experimental slopes, one in mole fraction range of 0,0 to 0,27 methanol and another from 0,27 to 0,6 methanol in the mixed solvent. These results are discussed in terms of the characteristics of solvents.

(1 table, 1 figure, 11 references, original Serbo-Croatian — Croato-Serbian).

T. RIBAR

<p>Atomic Absorption Spectroscopy Alloy Steels Ni, Co, Cr, Mn, Mo, V, W</p> <p>545.82</p>	<p>1. The Determination of Ni, Co, Cr, Mn, Mo, V, W in Alloy Steels with low and high Content of Alloy Element by Atomic Absorption Spectroscopy.</p> <p>I. Skrajic E.</p> <p>II. Savic M.</p> <p>III. Faculty of Metallurgy, Zenica</p> <p>IV. Institute of Chemistry, Faculty of Science University of Sarajevo, Sarajevu, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	
<p>Base Catalyzed Hydrolysis of Acetamide in a mixed Methanol-Water System</p> <p>541.128:541.8</p>	<p>1. Base Catalyzed Hydrolysis of Acetamide in a mixed Methanol-Water Solvent System.</p> <p>I. Skundric B.</p> <p>II. Penavin J.</p> <p>III. Cegar N.</p> <p>IV. Technological Faculty University of Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	

GHTBH — 54

GHTBH — 55

Aromatization on an UO_2 - γ Al_2O_3 Catalyst

B. Skundrić, T. Ribar and M. Španić
Faculty of Technology, Banja Luka and Faculty of Science,
Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

An UO_2 catalyst on γ Al_2O_3 as catalyst carrier has been prepared. The catalyst has been tested on the reaction of dehydrogenation of cyclohexane to benzene in an integral, continuous flow reactor. The condensate obtained by cooling of the reaction products with a water-ice mixture has been analyzed by refractometry. The results have been discussed in reference to the probable oxidation state of the catalyst, and the catalytic activity has been compared with the catalytic activity of a Cr_2O_3 catalyst. The specific surface area of the catalyst has been measured before and after the reaction; a drastic diminution of the surface area during the reaction has been found.

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

V. MILIĆEVIĆ

**Conductivity of Electrolyte Solutions in Mixed Solvent
Water-Dimethylsulphoxide**

T. Ribar and A. Papo
Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo,
Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia

The molar conductivity of infinitely diluted solutions of potassium chloride, potassium hydroxide and hydrochloric acid at 25°C in mixed solvent WATER-dimethylsulphoxide has been determined. The composition of the mixed solvent ranged from 5 to 97,5 volume per cent dimethylsulphoxide. The Walden product $\lambda_{\infty}\eta_0$ was for all the three electrolytes constant up to 40 volume per cent sulphoxide in the mixed solvent.

(2 figures, 6 references, original in Serbo-Croatian — Croato-Serbian)

V. SIŠLOV

<p>541.133</p> <p>Electrolyt Solution of Dimethylsulfoxide Water Mixed Solvent</p>	<p>1. Conductivity of Electrolyte Solutions in Mixed Solvent Water-Dimethylsulfoxide.</p> <p>I. Ribar T.</p> <p>II. Papo A.</p> <p>III. Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p> <p>Conductivity</p>	
<p>541.128:547.53</p> <p>Aromatization of CO_2 on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst</p>	<p>1. Aromatization on an CO_2-$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst</p> <p>I. Skundric B.</p> <p>II. Ribar T.</p> <p>III. Spanic M.</p> <p>IV. Faculty of Technological, Banja Luka</p> <p>V. Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, Yugoslavia</p>	<p>GHTBH — 56</p> <p>541.128:547.53</p>

The Coagulation Stability of Nickel Ammonia Complexes

S. Heimer, N. Kallay

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

The coagulation ability of electrolyte mixtures $\text{NiSO}_4\text{-NH}_3\text{OH}$ and $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-KNO}_3$ or HNO_3 on the AgI/I^- colloid in aqueous media was investigated. The critical coagulation concentrations were determined by tyndallometric method. The coagulation ability of nickel ammonia complexes was found to be higher than that of the nickel aquo complex. The critical coagulation concentration of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ does not change by HNO_3 addition but it shows a slight change in the case of KNO_3 addition.

(4 figures, 20 references, original in Croato-Serbien — Serbo-Croatien)

F. KRLEŽA

The Thermal Decomposition of Coordination Compounds of Zinc and Cadmium with N-methylformamide

M. Glavaš, E. Dželliović

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

The following coordination compounds of zinc and cadmium salts with N-methylformamide (NMF) were prepared and their thermal decomposition studied: $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NMF}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NMF}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{NMF}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NMF}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NMF}$ and $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NMF}$.

(2 figures, 6 references, original in Croato-Serbien — Serbo-Croatien)

F. KRLEŽA

1. The Thermal Decomposition of Coordination Compounds of Zinc and Cadmium with N-methylformamide.

I. Glavaš M.

II. Dželić E.

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

Coagulation Stability of Nickel Ammonia Complexes

1. The Coagulation Stability of Nickel Ammonia Complexes.

I. Helmer S.

II. Kallay N.

III. Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, Yugoslavia

DVADESET I PET VOLUMENA GLASNIKA HEMIČARA I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE

Prvi volumen našeg časopisa izašao je 1952. godine, pa je volumen XXV — za 1977 — jubilarni volumen. U životu Glasnika hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine prvi glavni momenat je osnutak časopisa (glavni urednik Mladen Deželić), a drugi važan momenat je uvođenje dokumentacionih kartica i jugoslavenske, a za radove na svjetskim jezicima i međunarodne — recenzije (glavni urednik Franjo Krleža).

U ovih dvadeset i pet volumena objavljeno je:

5 uvodnih članaka, 240 radova iz fundamentalne kemije (118 iz teoretske, fizikalne, eksperimentalne, analitičke i anorganske kemije; 122 rada iz organske kemije i biokemije), 44 rada iz problematike kemijske industrije Bosne i Hercegovine, 12 priloga biografija i nekrologa, 15 priloga iz povijesti i nastave i 6 priloga iz različitih područja, pretežno u vezi sa kemijskim časopisima. U točki 6 »Društvene vijesti« u Bibliografiji sakupljen je 31 prilog o aktivnosti kemijskih organizacija, pretežno iz naše republike. U svemu su objavljena 353 naslova, a osim toga objavljeno je 59 kartica naučnih radova.

Od volumena XV suizdavač Glasnika je Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu.

Radovi štampani na svjetskim jezicima, koji su recenzirani, a to su svi radovi od volumena XIX—XX, ulaze u Collectanea Chemica Jugoslavica, a tamo ulaze i naslovna stranica, sadržaji pojedinih volumena i sve dokumentacione kartice. Od volumena XXI—XX časopis ima ISSN broj: YU ISSN 0367-4444.

Uzevši sve ovo u obzir ovaj časopis reprezentira kemijsku nauku Bosne i Hercegovine.

U volumenu XXV nalazi se i bibliografija svih objavljenih radova i priloga u ovih dvadeset i pet volumena, a doneseno je i autorsko kazalo: 160 pojedinačnih autora. U Bibliografiji navedeni su i ostali podaci važni za povijest časopisa: naslovi časopisa, odnosno kako se mijenjalo njegovo ime u tom vremenskom periodu, kao i popis glavnih i pomoćnih urednika.

Hoc olim meminisse iuvabit!

Franjo Krleža

**Referat Prof. dr Franje Krleže, direktora Hemijskog instituta na proslavi
25-godišnjice Hemijskog instituta Prirodno-matematičkog fakulteta
Univerziteta u Sarajevu, održan 14. aprila 1978. godine**

Drugovi i drugarice,

Kemijski institut PMF u Sarajevu osnovan je kao Institut za hemiju Filozofskog fakulteta u Sarajevu 1953. godine, dok je kao samostalna naučna ustanova registriran 1964. godine na osnovu zaključka Savjeta Prirodno-matematičkog fakulteta. Njegovi su članovi profesori, docenti i asistenti kemije svih fakulteta, koji su locirani u Sarajevu.

Institut ima četiri odjeljenja: Odjeljenje za opću i anorgansku kemiju, Odjeljenje za analitičku kemiju, Odjeljenje za organsku kemiju i biokemiju i Odjeljenje za Fizikalnu kemiju. Najnovijim nacrtom Statuta Instituta predviđena je i grupa za kemijsko održavanje energetske postrojenja, koja već radi na osnovu zaključaka organa upravljanja Instituta. U Institutu osim laboratorija odgovarajućih odjeljenja imamo poseban laboratorij za radiokemiju, a predviđa se laboratorij za kemijsku tehnologiju i Laboratorij za kemijsko održavanje energetske postrojenja.

U Institutu surađuje 25 doktora nauka, 12 magistara kemijskih nauka i 14 dipl. inženjera kemije-asistenata te 1 službenik, što predstavlja i brojčano i po sastavu znatan naučni potencijal. Do sada je u Institutu izrađeno 57 naučnih projekata, sada je u radu 9, a u stadiju pregovaranja odnosno planiranja imamo 4 projekta. Projekti su rađeni na osnovu ugovora sa Savezom savjetom za naučni rad, Republičkim savjetom za naučni rad i u posljednje vrijeme sa Republičkom zajednicom BiH za naučni rad. Neki su projekti rađeni u suradnji sa poduzećima (Energoinvest, Bosnalijek i drugi).

Članovi Instituta publicirali su do sada 242 rada u jugoslavenskim kemijskim časopisima i 43 rada u inozemnim kemijskim časopisima, a održali su 155 referata na jugoslavenskim simpozijima i kongresima kemičara i 45 referata na takvim sastancima u inozemstvu.

Institut je suizdavač Glasnika hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine u zajednici sa Savezom hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine. Naša je želja, da ovaj časopis ne bude samo glasilo Saveza hemi-

čara i tehnologa BiH i ovog Instituta, nego i kemijsko glasilo sarajevskog univerziteta, kao što je *Croatica Chemica Acta* u Zagrebu i Glasnik hemijskog društva u Beogradu: zagrebačkog sveučilišta odnosno beogradskog univerziteta.

Upravo se dovršava 23+24. godište za 1975. i 1976, koja su posvećena 25. godišnjici kemijske nastave na sarajevskom univerzitetu i 75. godišnjici prof. dr Mladena Deželića, člana Akademije nauka Bosne i Hercegovine, osnivaču i dugogodišnjem uredniku Glasnika, sa ovom posvetom:

Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine vicesimo quinto anniversario temporis quo primum chemia in Universitate studiorum Saraviensi doceri coepta est, et professori Mladeno Deželić ad septuagesimum quintum annum-hoc volumen dedicant.

Nažalost, sa izlaženjem smo u priličnom zakašnjenju radi poteškoća oko prikupljanja suradnje i tehničkom odugovlačenju u vezi štamparije.

Momentano se završava prikupljanje radova za broj 25 — 1977/78 koji će biti jubilarni broj, a sadržavati će i registar radova i autora za ovo razdoblje. On treba svakako izaći ove jeseni, dok se istovremeno sakuplja suradnja za broj 26 — 1979, koji treba prema dogovoru glavnih urednika svih kemijskih časopisa biti na tehnički modernijem načinu prezentiran.

Institut je ovih 25 godina surađivao sa nizom privrednih organizacija, od kojih posebno navodimo Energoinvest i Bosnalijek.

Tokom rada u odjeljenjima izrađivani su projekti od primarne važnosti, tako u odjeljenju za organsku kemiju i biokemiju: sinteze niza organskih spojeva i biokemijski problemi, u odjeljenju za analitičku kemiju i anorgansku kemiju: odvajanja i dokazivanja komponenata, razvoj suvremenih analitičkih i strukturnih metoda za naučna i rutinska ispitivanja u privredi, priređivanje novih anorganskih spojeva, ispitivanje naših boksita i glina. U odjeljenju za fizikalnu kemiju osobita je pažnja posvećena bila problemima homogene i heterogene katalize i termodinamici otopina sa dimetilsulfoksidom kao otapalom.

Danas pred Institutom postoje veliki zadaci, da se organizira u smislu novog Zakona o naučnim ustanovama i Zakona o udruženom radu. Prateći društvena kretanja u nas, Institut treba imati suradnike-istraživače u stalnom radnom odnosu, dok bi naučni radnici sa fakulteta udruživali rad sa Institutom do polovice radnog vremena, kako to traži zakon o udruženom radu. Tako će rad u Institutu odgovarati suvremenim zahtjevima u pogledu samoupravljanja, a pripasti će mu važna uloga u rješavanju fundamentalnih problema kemije, povezano sa kemijskom industrijom i metalurgijom, fakultetima kako u naučnoj tako i u nastavnoj problematici, jer se jedno od drugog može teško odvajati. Moramo nastojati, da se nastava vrši putem naučnog rada i tako podigne na još viši nivo, a na taj će se način proširiti kadrovska baza naučnog rada.

THE ACTIVATION PARAMETERS OF THE BASE CATALYSED
HYDROGENITRIUM EXCHANGE REACTION BETWEEN
THIOPHENE AND WATER IN THE SOLVENT
DIMETHYLSULFOXIDE-WATER^{*)}

B. Galić and T. Škerlak

Received December 23, 1977.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF NATURAL SCIENCES, SARAJEVO

The pseudo-first order rate coefficient of the base catalysed detritiation of thiophene in DMSO-water is proportional to the concentration of KOH up to 0.3 M of the catalyst. The log of the catalytic constant is linear in the mole fraction x_2 of DMSO and in the functions H_- , $H_- + \log a_w$ and $H_- + \log (C_w/C_{OH-})$. The subscript w refers to water.

ΔG^{\ddagger}) and ΔH^{\ddagger} decrease linearly with increasing x_2 , however the slope of ΔH^{\ddagger} against x_2 changes near x_2 0.33. In this region, the slope of ΔS^{\ddagger} is reversed. A qualitative explanation is offered: ΔS^{\ddagger} is set equal to the sum of the internal and external contributions, ΔS_i and ΔS_e . The ΔS_e term is associated with solvent-solute interaction and depends strongly on the state of the solvent. The slope of ΔS_e against x_2 is reversed simultaneously with the slope of the excess-entropy of mixing, when the composition of the solvent corresponds to a highly ordered state of the solvent. ΔS_i is intrinsic to the reaction and is assumed to be a monotonic function of x_2 or essentially constant.

INTRODUCTION

The presence of two solvent species in DMSO-water is the reason for its usefulness as a reaction medium¹, on the other hand, that is why its behaviour is still not exactly understood². In a macroscopic sense, the protic — polar aprotic properties of the solvent can be continuously changed by the variation of the mole fraction of DMSO. However, due to preferential solvation, the local concentration of DMSO near a solute

^{*)} The data for the present paper have been taken from the Ph. D Thesis of B. Galić (Sarajevo, 1975).

¹⁾ For technical reasons, the parameters of activation have been asterisked throughout the text. In the plots the usual superscripts of activation have been retained.

particle can differ from x_2 and its variations will not necessarily follow exactly the variations in x_2 . Even at $x_2 = 0.5$, the hydroxide ion is assumed to be trihydrated³. A further complicating factor is the inter-component interaction, such as the formation of the stable association complex $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The viscosity⁴, the thermodynamic excess functions⁵ and other properties^{5,6} of the solution reach extreme values around $x_2 = 0.33$, when the mole fraction of DMSO in the solvent corresponds to the 1:2 ratio of the components.

A great deal of experimental work has been devoted to the study of properties of the DMSO-water system and to the reactions carried out in this solvent. However much work remains to be done before a deeper theoretical understanding can be expected.

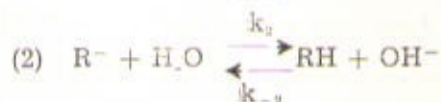
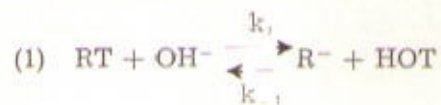
We have investigated the KOH catalysed detritiation of thiophene in DMSO-water at tracer level of tritium. Special attention was paid to the dependence of the activation parameters on the composition of the solvent.

The tritium-hydrogen isotope exchange at tracer level of tritium can proceed in DMSO-water by simple kinetics in three cases. One possibility is the exchange between the components of the solvent, DMSO and water. Another possibility is the reaction between a solute and water, if this exchange proceeds much faster than does the isotope exchange between water and DMSO. Finally, the detritiation of any solute will be kinetically simple if both components of the mixed solvent are in very large excess over the concentration of the solute. In such a case the concentration of tritium in the solute changes substantially during the exchange while the tritium level remains negligible in the solvent.

At tracer level of the distinguishable isotope every exchange reactions is first order^{8, 9, 10}, however the exchange will proceed with only one exchange rate constant k , if there is only one exchange reaction or if other simultaneous reactions are undetectable v. the »main« reaction.

In our experiments, the concentration of thiophene was kept low (its solubility in presence of water is low anyway), so its detritiation in DMSO- H_2O belongs to the »third group« of exchange reactions with simple kinetics.

We assume the reaction to proceed by a slow ionisation of the substrate followed by rapid reaction of the carbanion



$$(3) \quad k_1, k_{-2} \ll k_{-1} k_2$$

R^- , RH and RT stand for $SC_4H_3^-$, SC_4H_4 and SC_4H_3T ,²⁾ respectively; v is the rate.

The steady state rate expression is

$$(4) \quad v = \frac{(k_1 k_2 [RT] + k_{-1} k_2 [RH]) [HOH] [OH^-]}{k_{-1} [TOH] + k_2 [HOH]} - k_{-2} [RH] [OH^-]$$

The first term in the denominator can be omitted, because TOH is at tracer level. Therefore, the rate is given simply by

$$(5) \quad v = k_1 [RT] [OH^-]$$

In this and in similar cases the experimental rate constant refers to the rate of the rupture of the C-T bond by hydroxyl ion^{12, 13, 14, 15}.

In some cases³⁾ it is possible to relate the rate constant to the acidity function H_- or to some expression which contains H_- , such as $H + \log a_w$, $H_- + \log c'_w$ or $H_- + \log (c_w/c_{OH^-})$. Here a_w stands for the activity of water, c'_w , c_{OH^-} are the concentrations of »free water«, water and hydroxyl ions, respectively. Linear correlations with H_- , $H_- + \log a_w$ ^{19, 20} and $H_- + \log c'_w$ ²¹ have been derived under certain assumptions concerning the mechanism, activity coefficients and solvation; the $H_- + \log (c_w/c_{OH^-})$ function has been derived by Bell and Cox²² and if the substrate behaves like an H_- acidity function indicator, the plot of $\log k_{OH^-}$, where k_{OH^-} is the second order rate coefficient of the hydroxide ion reaction, v , the above function, is the equivalent of a Brønsted or Eigen plot of $\log k_{OH^-}$ $v.$ pK ²³.

The possibilities of employing such correlation to choose between different mechanisms are limited to cases, in which they have been studied for a series of reactions of known mechanism, conforming to the possible alternatives. However, if the mechanism is known, H_- plots replacing Brønsted plots can provide information concerning transition state structure^{16, 20}. Our main interest was in the activation parameters ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger of the exchange reaction, which are tied up with the experimental exchange constant k (more exactly: with the catalytic constant k_{OH^-}). ΔG^\ddagger has been calculated by the Eyring equation. The

²⁾ T is in the α -position as the preparation of tritiated thiophene in acidic solution is an electrophilic substitution which proceeds normally at the α -position of thiophene. The tritiation of a substance RH_n always yields a set of products $RH_{n-i}T$ (where i varies from 1 to n), however it is very easy to show¹¹ that at tracer level the probability of all but $RH_{n-1}T$ is negligible.

³⁾ H_- is not a general measure of the proton abstracting ability of the solution from a neutral weak acid. Its numerical value depends on the class of indicator used to measure it¹⁶ and in some cases it is useless. It has been pointed out by Kreevoy and Baughman¹⁷ that »no Hammett acidity function exists for phenols or carboxylic acids in mixtures of water and DMSO made basic by the addition of small, constant, concentrations of a strong base«.

energy of activation E_a was determined from Arrhenius plots of $\log k$ against $1/T$ and ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger were calculated by:

$$(6) \quad \Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

$$(7) \quad \Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T}$$

EXPERIMENTAL

Chemicals

Dimethylsulfoxide (reagent grade, Merck, containing maximum 0.01% water) was used without purification. The water used was redistilled. Solutions of KOH were made up by diluting Merck volumetric standards. Thiophene (Merck, «for syntheses») was distilled twice (b. p. 84°C).

Thiophene was labelled with tritium by a slightly modified version of the method of Ostnam and Olsson²⁴. 10 g inactive material and 2 ml tritiated water (Radiochemical Centre Amersham 8 mCi per ml) were added to 10 ml 9 M H_2SO_4 and shaken in a sealed ampule for 10 hours at room temperature.

After separation of the layers, thiophene was dried with $CaCl_2$ for three days, and then distilled twice. 0.1 ml of the tritiated thiophene in an aliquot of the kinetic procedure (see below) had a count of 2.5×10^5 per minute.

Kinetic Measurements

100 ml of the appropriate DMSO- H_2O -KOH solution in a glass stoppered flask were thermostated (Ultrathermostat Haake, modified to keep the temperature to $\pm 0.02^\circ C$ or better). After thermal equilibrium has been reached, 0.1 ml of tritiated thiophene was added and the vessel was shaken vigorously. 10 ml samples were extracted at suitable time intervals and added in a glass stoppered 100 ml conical flask to a mixture of 25 ml water, toluene and just sufficient HCl to neutralise the KOH in the sample. The flask was shaken by hand exactly for one minute. After 5–6 hours, during which time the layers separated, 10 ml aliquots of the toluene layer were added to 5 ml of the scintillating solution and subjected to liquid scintillation counting in a Packard Tricarb model A-2211 for 5 to 20 minutes.

The scintillating solution contained 5.0 g 2,5 diphenyloxazole and 0.5 g p-bis (o-methyl styryl) benzene per litre of toluene.

RESULTS AND DISCUSSION

The pseudo first order rate constants k of exchange were determined from the slope of \log of the difference of the observed count numbers in an aliquot at time t and infinity, respectively.

$$(8) \quad k = \frac{d \log (A_t - A_\infty)}{dt}$$

The slopes were calculated by the least square method. A typical plot of $\log (A_t - A_\infty)$ against time is shown in Fig. 1.

The pseudo first order constants are proportional to the concentration of the base (KOH) up to 0.3 M, as shown in Fig. 2. This is important, because second order catalytic constants k_{OH} can be calculated up to a relatively high concentration of the base:

$$(9) \quad k_{OH} = \frac{k}{(OH^-)}$$

In all such calculations the concentrations were the actual values after the mixing of the components at the temperatures concerned.



Figure 1. Determination of the exchange rate constant. Plot of $\log(A_t - A_\infty)$ against time. A_t and A_∞ counts per aliquot per 10 minutes at times t and infinity, respectively. Solvent 32.0 mol percent DMSO, temperature $65 \pm 0.02^\circ\text{C}$. Catalyst 0.3 M KOH. The exchange rate constant k is $2.73 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.



Figure 2. Plot of $10^6 k$ against $10^2 [\text{KOH}]$, $65 \pm 0.02^\circ\text{C}$. Solvent 32.0 mole percent DMSO.

The values of k and k_{OH} for various values of the mole fraction x_2 at different temperatures are Table 1. and Table 2.

Table 1

Rate constants for the detritiation of thiophene at 45° C and 55° C.
 k is the pseudo first order constant and k_{OH} the catalytic rate.

X_{DMSO}	$10^3 k, \text{sec}^{-1}$	$[OH^-], M$	$10^3 k_{OH}, M^{-1} \text{sec}^{-1}$
45° C			
	0.287		
0.320	0.276	0.302	0.93
	0.269		
0.400	0.284	0.101	2.75
	1.845		
0.553	1.835	0.0698	26.4
	8.967		
0.672	8.448	0.0595	146
	31.78	0.0395	
0.779	22.34	0.0296	755
	15.71		
0.813	16.31	0.0099	16×10^2
55° C			
	0.1916		
0.172	0.1808	0.499	0.373

Table 2

Rate constants for the detritiation of thiophene at 65° C.
 k is the pseudo first order constant and k_{OH} the catalytic specific rate.

X_{DMSO}	$10^6, \text{sec}^{-1}$	$[OH^-] \cdot 10^2, M$	$10^3 k_{OH}, M^{-1} \text{sec}^{-1}$
65° C			
	0.0651		
0.172	0.0675	49.5	0.0134
	0.103	9.91	
0.320	0.195	19.8	0.101
	0.300	29.8	
0.400	0.264	9.98	0.264
	1.59		
0.553	1.48	6.86	2.24
	6.90		
0.672	6.70	5.84	11.6
	15.4		
0.779	15.0	2.91	52.2
	9.43		
0.813	11.3	0.968	107

There is a linear relation between $\log k_{OH}$ and x_2 as is shown by Fig. 3. Within our range of measurements, viz. x_2 from 0.320 to 0.813 and H_- from 16.6 to 21.3, $\ln k_{OH}$ is a linear function also of the following variables: H_- (Fig. 4), $H_- + \log a_w$ (Fig. 5) and $H_- + \log (c_w/c_{OH^-})$ (Fig. 6). The corresponding slopes are 0.63, 0.50 and 0.60, respectively.

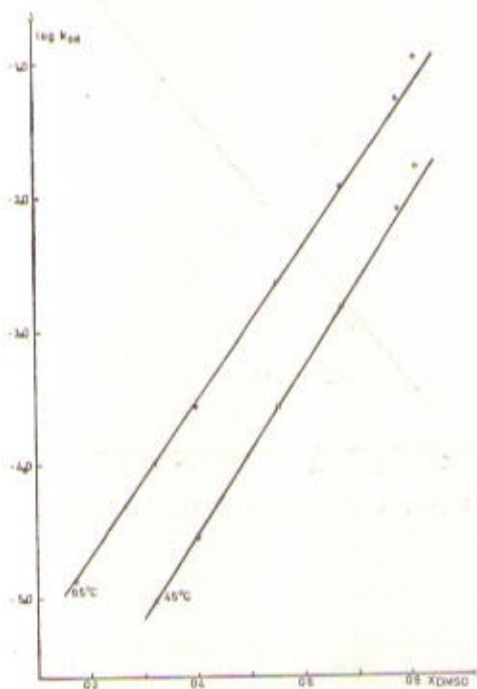
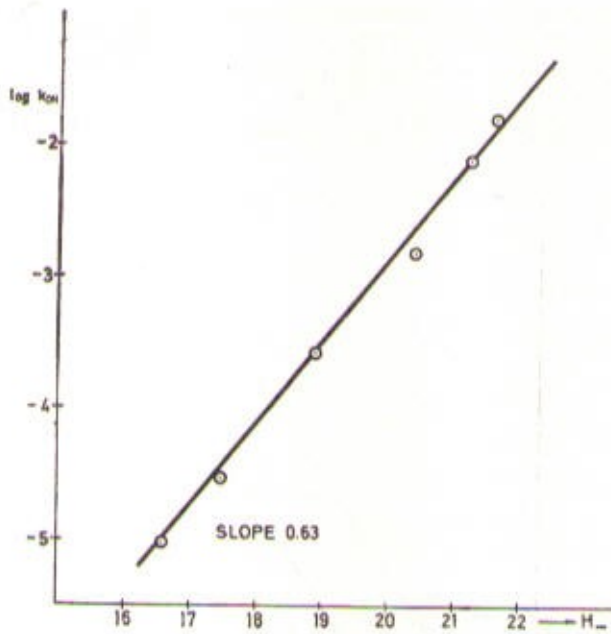
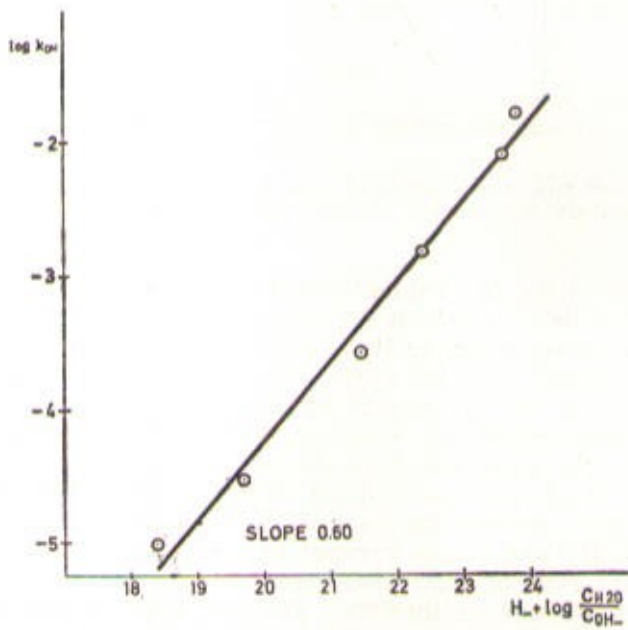


Figure 3. Plot of $\log k_{OH}$ as a function of mole fraction of DMSO in solvent at 65°C and 45°C, respectively. k_{OH} is the catalytic rate constant in $\text{mole}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{dm}^3$.

In these correlations the H_- values were those corresponding to the concentration of the base, at which the rate constant has been determined. They were calculated assuming $H_- - \log C_{OH^-}$ to be constant for a given solvent composition²². The reference values were taken from a compilation by Jones²⁵ of the H_- acidity functions of Bowden—Cockerill and Cockerill—Lamper, which are based on fluorene type indicators. Unfortunately, due to the slowness of the detritiation of thiophene, most of our kinetic measurements were carried out at 45 and 65°C while the H_- refer to 25°C. Our plots present the logs of the 45°C k_{OH} values against the 25°C values of H_- and of the derived functions.

As the interval of our measurements was not broad enough to enable us to reject one or the other function used in our correlations, we tried to use all of them as quasi-Bronsted plots and their slopes as quasi β -Bronsted values.

Figure 4. Correlation of $\log k_{OH}$ and H_- .Figure 5. Plot of $\log k_{OH}$ against $H_- + \log a_w$.

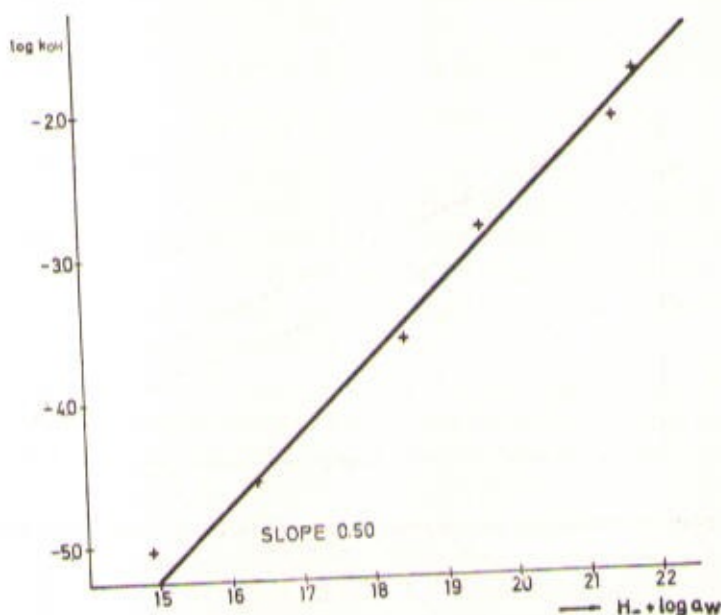


Figure 6. Plot of $\log k_{OH}$ against $H_- + \log (C_w/C_{OH^-})$.

If our mechanism is correct, the transition state is (without the solvating molecules) $R^- \dots H^+ \dots OH^-$. According to the Marcus theory²⁶ the bond order of the $H^+ \dots OH^-$ bond is between 0.50 and 0.63. The same result can be expressed in terms of the Leffler²⁷ transition state parameter α : the degree of resemblance of the transition state to the products is between 0.50 and 0.63. In other words, the proton is shifted slightly more towards the hydroxyl ion. This result is unexpected, as R^- is a far stronger base than OH^- and one would expect the proton to be shifted almost completely towards the hydroxyl.⁴⁾

The linearity between $\log k_{OH}$ and x_2 , in other words the exponential dependence of k_{OH} on x_2 implies a linear relationship between the Gibbs energy of activation ΔG^* and x_2 . This is seen in Figure 7.

Within the range of our experiments, ΔG^* decreases linearly with increasing x_2 , which is also essentially true of ΔH^* , however the slope of the ΔH^*-x_2 function changes near $x_2 = 0.33$. The sharp change of the slope on the plot is almost certainly accidental and the change is

⁴⁾ It seems that the plots of $\log k_{OH}$ against H_- or against any of the functions of H_- can not be regarded as quasi Brønsted plots in the case of thiophene, because the pK of thiophene exceeds considerably the pK of any of the indicators used to establish the H_- scale.

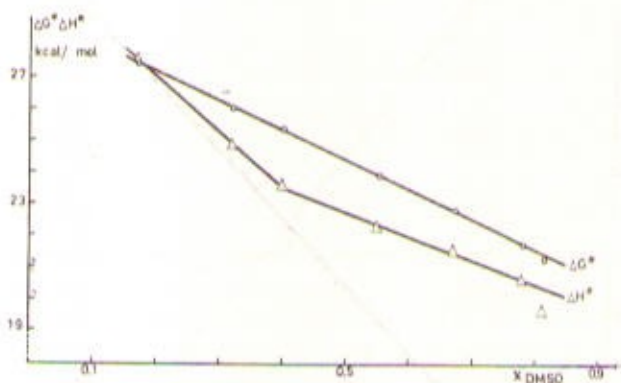


Figure 7. Plot of activation parameters ΔG^* and ΔH^* against mole fraction of DMSO. 45°C

very probably continuous within a certain range round the mole fraction of 0.33. The difference of the ΔH^* and ΔG^* curve is $T \Delta S^*$.

$$(10) \quad \Delta H^* - \Delta G^* = T \Delta S^*$$

It has not been drawn separately, but from Fig. 7, it is obvious that from low values of x_2 up to the region around 0.33, ΔS^* drops linearly to reach a minimum (probably again not a sharp as could be concluded from the plot), and to increase later at a constant slope.

There is obviously a solvent linear Gibbs energy relationship and this automatically implies a partial compensation between ΔH^* and ΔS^*

$$\delta(\Delta H^*) = k' \delta(\Delta S^*)$$

ΔG^* decreases with increasing x_2 as a result of the enhanced activity of OH^- and on account of growing stabilisation of the transition state by DMSO. The kinetic and thermodynamic activity of OH^- is not made greater because of its dehydration. There is enough water available in the whole x_2 range of our experiments for trihydration⁹ of OH^- , but with increasing x_2 the activity (and activity coefficient)⁴ of water decreases.

To explain the minimum on the ΔS^* function and the change of the ΔH^* - x_2 line at least qualitatively, we adapt the procedure put forward first by Hepler and O'Hara,²⁹ extended in later papers and reviewed by Bolton and Hepler³⁰.

We assume, that both ΔS^* and ΔH^* are composed of an »internal« part intrinsic to the reactants (and the activated complex) and an »exter-

nal^a contribution which results from the interaction of the reactants and of the activated complex with the solvent.

$$\Delta S^* = \Delta S_{\text{int}}^* + \Delta S_{\text{ext}}^*$$

$$\Delta H^* = \Delta H_{\text{int}}^* + \Delta H_{\text{ext}}^*$$

The external contribution will obviously depend on the state of the solvent. Around $x_2 = 0.33$, corresponding to the composition of the association complex $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihydrate), the solvent is in its relatively most ordered state. The excess entropy of mixing ΔS^E and the enthalpy of mixing ΔH_{mix}^E both assume minimal values here (the absolute value of the heat of mixing is maximal).

We assume ΔS_{int}^* to be negative, because during the formation of the activated complex translational (and some rotational) degrees of freedom are lost^b). On the other hand, during the same process of activation some water will be released from the hydrated OH^- . It becomes part of the solvent. The change of entropy due to this solvent participation ΔS_{ext}^* is minimal when the structure of the solvent has the relatively most ordered structure^b). ΔS_{int}^* is more or less constant or it changes monotonously with x_2 . ΔS_{ext}^* decreases (becomes more negative) towards the region around 0.33 and then increases again in the direction of higher x_2 values. We need not treat separately the changes in ΔH^* because they are proportional to the changes of ΔS^* .

Our qualitative interpretation of the solvent effects on ΔG^* and ΔS^* is probably oversimplified. But there is no doubt that in the region of the composition of the dihydrate $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ the activation parameter ΔS^* has a minimum and so has ΔS^E . There must be a connection.

Acknowledgments. We wish to thank Professor M. Kreevoy for very valuable comments. The financial support of the Research Council of the Socialist Republic of Bosnia and Herzegovina is gratefully acknowledged.

^b) To put it more precisely: pseudolattice vibrations and librations are converted to internal degrees of freedom in the formation of the transition state, and thus the species involved are subject to more constraint.

^a) The entropy of a solution — relative to the pure components — is the sum of the entropy of mixing of the ideal solution $\Delta S_{\text{mix}}^{\text{id}}$ (which is always positive) and the excess entropy which is around the composition of the dihydrate so strongly negative, that the total entropy of mixing is negative or near zero. The order in the solution is higher or roughly the same as in the separated pure components. (For $x_2 = 0.30$ $T \Delta S_{\text{mix}}^{\text{id}} = 362$ and $T \Delta S^E = -399$, so $T \Delta S_{\text{mix}} = -37$; if x_2 is 0.40, $T \Delta S_{\text{mix}}^{\text{id}} = 399$, $\Delta S^E = -395$ and $\Delta S_{\text{mix}} = +0.004$. The units are cal mol⁻¹).

LITERATURE

1. A. J. Parker, *Chem Revs.* **69**, 1 (1969).
2. R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Second Edition, Chapman and Hall, London 1973, p. 71.
3. A. Yagil, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1610 (1969).
4. J. M. G. Cowie and P. M. Toporowski, *Can. J. Chem.*, **39**, 2240 (1961).
5. J. Kentamaa and J. J. Lindberg, *Suom. Kemistil.*, **B 33**, 98 (1960).
6. E. A. Symons, *Can. J. Chem.*, **49**, 3940 (1971).
7. D. D. Macdonald and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **49**, 611 (1971).
8. A. H. C. Kay, *Nature*, **142**, 997 (1938).
9. G. M. Harris, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 716 (1951).
10. C. A. Bunton, D. P. Craig and E. A. Halevi, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 196 (1955).
11. A. L. Brodskij, *Himija izotopv.* Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1957, p. 346.
12. E. A. Halevi and F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2809 (1961).
13. R. Stewart and J. R. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5069 (1967).
14. A. Albagli, R. Stewart and J. R. Jones, *J. Chem. Soc.*, (B) 1970, 1509.
15. J. R. Jones, *The Ionisation of Carbon Acids*, Academic Press, London and New York 1973, p. 14.
16. C. H. Rochester, *Quart. Rev.*, **20**, 511 (1966).
17. M. M. Kreevoy and E. H. Baughman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 8178 (1973).
18. R. Stewart, J. P. O'Donnel, D. J. Cram and B. Rickborn, *Tetrahedron*, **18**, 917 (1962).
19. W. D. Kollmeyer and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1784 (1968).
20. J. R. Jones, Proton Transfer Reaction in Highly Basic Media, in A. Streitwieser and R. W. Taft Ed., *Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol. 9, p. 251, New York — London, 1972.
21. M. Ambar, M. Bobtejsky, D. Samuel, B. Silver, and G. Yagil, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2380 (1963).
22. R. P. Bell and B. G. Cox, *J. Chem. Soc. B*, 194 (1970), 783 (1971).
23. Zafra Margolin and F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2757 (1973).
24. B. Ostnam and S. Olsson, *Arkiv for Kemi*, **15**, 275 (1960).
25. J. R. Jones, *The Ionisation of Carbon Acids*, Academic Press, London and New York, 1973, p. 105.
26. F. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1610 (1969).
27. J. E. Leffler, *Science*, **117**, 340 (1953).
28. J. E. Leffler and E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1963, p. 158.
29. L. G. Hepler and W. F. O'Hara, *J. Phys. Chem.*, **65**, 811 (1961).
30. P. D. Bolton and L. G. Hepler, *Quart. Rev.*, **25**, 521 (1971).

IZVOD

**Aktivacijski parametri bazno-katalizirane razmjene hidrogen-tricijum
između tiofena i vode u rastvaraču dimetilsulfoksid-voda**

B. Galić i T. Škerlak

Konstanta pseudoprvog reda brzine bazno-kataliziranog detritiranja tiofena u mješovitom rastvaraču DMSO-voda je proporcionalna koncentraciji katalizatora od 0 do 0,3 M KOH. Logaritam katalitičke konstante k_{OH} linearno zavisi od molskog razlomka DMSO (X_{DMSO}) i od slijedećih funkcija: H_- , $H_- + \log a_w$ i $H_- + \log (C_w/C_{OH-})$. Indeks w označava vodu.

ΔG^* uz priraštaj X_{DMSO} linearno opada. Isto važi i za ΔH^* , ali se nagib pravca mijenja oko vrijednosti 0,33 za X_{DMSO} . Do ove vrijednosti molskog razlomka, ΔS^* opada, ali tu nagib pravca $\Delta S^* - X_{\text{DMSO}}$ postaje pozitivan. Ova zavisnost ΔS^* i ΔH^* od X_{DMSO} može se kvalitativno objasniti, ako se pretpostavlja da ΔS^* ima dvije komponente, internu ΔS_i , koja zavisi samo od reaktanata, i eksternu ΔS_e , koja odražava njihovu interakciju sa rastvaračem i zavisi od stanja rastvarača. ΔS ima minimum ako X_{DMSO} odgovara sastavu dihidrata $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jer se rastvarač u tom području nalazi u stanju visokog reda i mnoge njegove makroskopske osobine tu imaju ekstrem.

LABORATORIJ ZA FIZIČKU HEMIJU,
INSTITUT ZA HEMIJU PRIRODNO-MATEMATIČKOG
FAKULTETA U SARAJEVU,
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA

Primijeno 23. decembra 1977.

STUDIES IN THE FURAN SERIES. XVIII.^{a)}
A NOVEL SYNTHESIS OF CYANOFURYLACRYLIC ACIDS^{b)}

G. Karminski-Zamola and K. Jakopčić

Received January 10, 1978.

LABORATORY OF ORGANIC CHEMISTRY, FACULTY OF TECHNOLOGY,
UNIVERSITY OF ZAGREB, 41000 ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

α -Cyanosubstituted furylacrylic acids were prepared by the reaction of either hydrofuramide or corresponding azomethines with α -cyanoacetic acid. Only one stereoisomer (E) has been detected. The determination of configuration was based on the ¹H NMR data.

INTRODUCTION

Most procedures for the preparation of substituted 3-aryl- and 3-heteroaryl-acrylic acids are based on a standard or modified Perkin reaction and on Knoevenagel condensation. Such reactions we used in our previous papers¹⁻³ to prepare a number of substituted 3-furylacrylic acids and their derivatives.

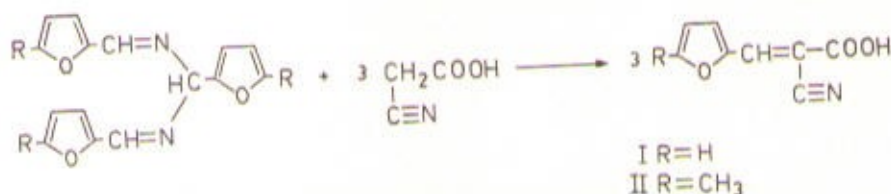
As a part of our continuing interest in the photochemistry of furyl-ethylenic compounds we turn the attention to α -cyanosubstituted 3-furylacrylic acids, since profound electronic effect of cyano group to their excited states was expected.

It should be noted that 3-(2-furyl)-2-cyanoacrylic acid (I) has been prepared before^{4, 5}, but the yield was poor.

In this communication we wish to report a preparation of 3-(2-furyl)-2-cyanoacrylic acid (I) and 3-(5-methyl-2-furyl)-2-cyanoacrylic acid (II) in a very good yield (80—90%) by the novel method starting from corresponding hydrofuramide and 2-cyanoacetic acid. (Method A, scheme 1.).

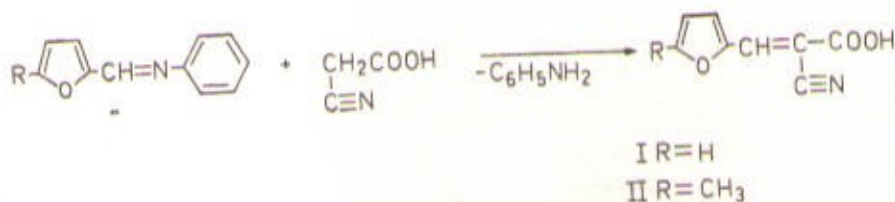
^{a)} For part XVII see: G. Karminski-Zamola, D. Palanović and K. Jakopčić, *Croat. Chem. Acta* **49** (1977) 521.

^{b)} Taken in part from the Ph. D. Thesis of G. Karminski-Zamola, University of Zagreb, 1972.



Scheme 1.

Similar results were obtained in the condensation of equimolar quantities of the corresponding azomethines with cyanoacetic acid (method B, scheme 2.), but in the preparation of I by this method the yield was diminished due to some unidentified oily by-product.



Scheme 2.

The reaction probably starts by the nucleophilic attack of cyanoacetate carbanion to the C=N bond of hydrofurfamide or Schiff base, similarly as in the condensation of azomethines with nitroacetate⁶.

The acids I or II obtained by the both methods were identical according to their IR and ¹H NMR spectra and represents the E isomers. The presence of Z isomer were not detected even in crude products.

The configuration of prepared compounds was determined from the ¹H NMR data comparing measured value for the chemical shift of the olefinic protons with values calculated according to the literature⁷ using additive increments for substituents in gem., cis and trans position relative to the proton.

Table

¹H NMR Data for acids and their Me-esters

№	R	R'	H _{3(a)} b)	H _{4(a)} b)	H _{5(a)} b)	H _(β-CH) a)	H _(COOR) d)	H _(COOCMe) a)	H _β a)	
									found	calc'd e)
I	H	H	7.58 (d), 1H (J _{3,4} = 3.8)	6.90 (q), 1H (J _{3,4} = 3.8) (J _{4,5} = 2.0)	8.08 (d), 1H (J _{4,5} = 2.0)		6.25 bs), 1H		8.14 (s), 1H	8.16
Ia	H	CH ₃	7.42 (d), 1H (J _{3,4} = 3.7)	6.69 (q), 1H (J _{3,4} = 3.7) (J _{4,5} = 2.0)	7.79 (d), 1H (J _{4,5} = 2.0)			3.90 (s), 3H	8.00 (s), 1H	8.19
II	CH ₃	H	7.37 (d), 1H (J _{3,4} = 3.8)	6.44 (d), 1H (J _{3,4} = 3.8)		2.47 (s), 3H	8.85 (s), 1H		7.92 (s), 1H	8.16
IIa	CH ₃	CH ₃	7.49 (d), 1H (J _{3,4} = 3.8)	6.28 (d), 1H (J _{3,4} = 3.8)		2.06 (s), 3H		3.84 (s), 3H	7.82 (s), 1H	8.19

s = singlet, d = doublet, q = quartet, bs = broad singlet.

a) Chemical shift given in ppm (δ); b) Coupling constants given in Hz; c) Calculated values for E isomer; d) Disappears on addition of D₂O.

EXPERIMENTAL

M. ps. are uncorrected. The IR spectra were taken on Perkin-Elmer 137 Infracord spectrometer in KBr-discs. The UV spectral data were obtained with a Perkin-Elmer 124 spectrophotometer using ethanolic solutions. The $^1\text{H NMR}$ spectra were recorded on a Varian T-60 spectrometer. Chemical shifts are given in δ units with TMS as internal standard and coupling constants are expressed in Hz.

(E)-3-(2-furyl)-cyanoacrylic acid (I)**A) From hydrofufuramide**

The solution of hydrofufuramide⁸ (28.0 g, 0.1 mol) in methanol (250 ml) was added into the solution of cyanoacetic acid (20.0 g, 0.24 mol) in methanol (30 ml). After standing overnight the solution was acidified with 2n H_2SO_4 . The crude product (34.0 g, 89%) was recrystallized from diluted methanol. Pure I (27.0 g, 70%) m. p. 221–223° was obtained. Lit.⁴, m. p. 218°.

Anal. $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$ (163.1) calc'd: C 58.90; H 3.09%

found: C 59.09; H 2.98%

IR spectrum: ν_{max} 1590 cm^{-1} (C=C); 1670 cm^{-1} (C=O); 2190 cm^{-1} (C=N).

UV spectrum: λ_{max} (log ϵ) 204 nm (3.74); 247 (3.51); 333 (4.41).

B) From furfurylidenaniline

The solution of redistilled furfurylidenaniline⁹ (4.27 g, 0.025 mol) in methanol (5 ml) was added into the solution of 2.12 g (0.025 mol) cyanoacetic acid in methanol (5 ml). On standing at room temperature crystalline precipitate was formed. The precipitate was taken into saturated sodium carbonate solution. After the separation of an insoluble brown oil and acidification with 20% hydrochloric acid crude product was obtained. Pure crystalline I (1.25 g, 31%) melting at 219–220° was obtained by recrystallization from diluted methanol.

Methyl ester (Ia)

To the ethereal solution of I (2.0 g, 0.012 mol) an excess of diazomethane was added. After the evaporation in vacuo methyl ester was distilled at reduced pressure. Yield: 0.65 g (30%), m. p. 94–96°. Lit.¹⁰, m. p. 91–92°.

Anal. $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$ (178.2) calc'd: C 61.00; H 3.98; N 7.90%

found: C 61.29; H 4.17; N 7.71%

IR spectrum: ν_{max} 1590 cm^{-1} (C=C); 1710 cm^{-1} (C=O); 2190 cm^{-1} (C=N).

UV spectrum: λ_{max} (log ϵ) 206 nm (3.63); 248 (3.26); 338 (4.25).

Cyclohexylammonium salt (Ib)

To the solution of I (0.5 g, 0.03 mol) in minimum amount of ethylacetate an equimolar quantity of cyclohexylamine was added. The precipitate was recrystallized from ethanol yielding 0.6 g (75%) of Ib m. p. 199–200° C.

Anal. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3$ (262.3) calc'd: C 64.10; H 6.92; N 10.68%

found: C 64.30; H 6.82; N 10.62%

(E)-3-(5-methyl-2-furyl)-2-cyanoacrylic acid (II)**A) From 5-methylhydrofufuramide**

The mixture of 5-methylhydrofufuramide¹¹ (8.7 g, 0.023 mol) in methanol (30 ml) and cyanoacetic acid (5.0 g, 0.059 mol) in methanol (10 ml) gave on standing a precipitate. The solution of the precipitate in water (50 ml) was acidified with 20% hydrochloric acid. The crude product (10.2 g, 97.5%) was recrystallized from methanol yielding 8.1 g (78%) of pure II melting at 175–176°.

B) From 5-methyl-2-furfurylidenaniline

Following exactly the same procedure as in the preparation of I by method B, methanolic solutions of 5-methyl-2-furfurylidenaniline¹² (13.0 g, 0.07 mol) and cyanoacetic acid (6.3 g, 0.07 mol) yielded 10.0 g (79%) of pure crystalline II melting at 175–176°.

Anal. $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$ (178.2) calc'd: C 61.00; H 3.98; N 7.90%

found: C 61.14; H 4.03; N 7.97%

IR spectrum: ν_{\max} 1590 cm^{-1} (C=C); 1670 cm^{-1} (C=O); 2180 cm^{-1} (C=N).

UV spectrum: λ_{\max} (log ϵ) 206 nm (3.79); 246 nm (3.29); 350 nm (4.34).

Methyl ester (IIa)

From 0.6 g (0.003 mol) of II and an excess of diazomethane.

Yield: 0.35 g (18.5%) m. p. 44–46°.

Anal. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$ (191.2) calc'd: C 62.81; H 4.75; N 7.32%

found: C 63.02; H 5.09; N 7.10%

IR spectrum: ν_{\max} 1590 cm^{-1} (C=C); 1710 cm^{-1} (C=O); 2180 cm^{-1} (C=N).

UV spectrum: λ_{\max} (log ϵ) 207 nm (3.84); 248 nm (3.41); 356 nm (4.26).

Cyclohexylammonium salt (IIb)

From 0.5 g (0.028 mol) II and an equimolar amount of cyclohexylamine.

Yield: 0.75 g (96%) m. p. 218°.

Anal. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (276.3) calc'd: C 65.20; H 7.29; N 10.14%

found: C 65.43; H 7.20; N 10.32%

Acknowledgements: The financial support of the Selfmanagement Communities for Scientific Work of SR Croatia is gratefully acknowledged. The authors wish to thank Mrs. I. Guštak-Mašek for the microanalyses and R. Deanović for recording the NMR spectra.

REFERENCES

1. G. Karminski-Zamola and K. Jakopčić, *Croat Chem. Acta*, **46** (1974) 71.
2. G. Karminski-Zamola and K. Jakopčić, *Bull. Sci. Sect. A Yougosl.*, **21** (1976) 134.
3. G. Karminski-Zamola, D. Palanović and K. Jakopčić, *Croat. Chem. Acta*, **49** (1977) 521.
4. R. Heuck, *Ber.*, **27** (1894) 2624.
5. W. W. Rodionow and A. M. Fedowa, *Arch. Pharm. Ber. deutsch. pharm. Ges.*, **271** (1933) 292.
6. D. Vegh, J. Kováč and M. Dandárová, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **41** (1976) 2422.
7. U. E. Matter, D. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon and S. Sternbell, *Tetrahedron*, **25** (1969) 691.
8. G. Fownes, *Liebigs Ann.*, **54** (1845) 52.
9. G. de Chalmot, *Liebigs Ann.*, **271** (1892) 11.
10. M. Černayová, J. Kováč and J. Surá, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **42** (1977) 726.
11. G. Fownes, *Liebigs Ann.*, **54** (1848) 64.
12. R. W. Drisko, H. Mc Kennes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (1952) 2626.

IZVOD

Studije u redu furana. XVIII. Sinteza cijanofurilakrilnih kiselina*G. Karminski-Zamola i K. Jakopčić*

α -Cijanopostituirane furilakrilne kiseline pripravljene su u vrlo dobrom iskorištenju reakcijom odgovarajućih hidrofuramida ili azometina s α -cijanooctenom kiselinom. U produktima je detektiran samo jedan od mogućih stereoizomera (E). Utvrđivanje konfiguracije izvršeno je na osnovi ^1H NMR podataka.

ZAVOD ZA ORGANSKU KEMIJU,
TEHNOLOŠKI FAKULTET SVEUČILIŠTA
U ZAGREBU, 41000 ZAGREB

Primljeno 10. januara 1978.

ODREĐIVANJE SLOBODNIH AMINOKISELINA IMELE (VISCUM ALBUM) I NJENOG DOMAČINA KRUSKE

K. Dursun, M. Maksimović, M. Prskalo i B. Petronijević

Primljeno 18. maja 1977. godine

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

Određivane su slobodne aminokiseline poluparazitske biljke imele (*Viscum album*) i njenog domaćina kruške u dva vegetaciona perioda. Izvršena je identifikacija slobodnih aminokiselina, a određena je i njihova količina.

Bijela imela (*Viscum album*) spada u grupu poluparazitskih biljaka. Život imele zavisi od biljke na kojoj se razvija, ali pošto sadrži hlorofil može da vrši proces fotosinteze.¹ Imela, od biljke na kojoj se razvija, dobiva uporedo sa vodom i mineralnim materijama i niz organskih spojeva.²

U literaturi postoje veoma oskudni podaci koji tretiraju pitanje razlika metabolizma saharida imele i biljke domaćina. Isto tako, ima veoma malo podataka koji tretiraju pitanje metabolizma azotnih materija.³

Određivanjem slobodnih aminokiselina imele i kruške na kojoj parazitira željeli smo da dobijemo odgovor u kojoj mjeri zavisi broj i količina slobodnih aminokiselina biljke-poluparazita od biljke domaćina. Eksperimente smo provodili u dva vegetaciona perioda — proljeće i jesen.

EKSPERIMENTALNI DIO

IZOLACIJA SLOBODNIH AMINOKISELINA

Za priređivanje ekstrakta slobodnih aminokiselina koristili smo lišće i grančice imele i kruške. Materijal, sakupljan na padini Igmana tokom 1975. godine, sušili smo na 50°C i mljeli u prah. Ekstrakciju slobodnih aminokiselina vršili smo etanolom. Pigmente i lipoidne supstance smo odstranjivali hloroformom. Koncentrirani alkoholni ekstrakt koristili smo za identifikaciju slobodnih aminokiselina i njihovo kvantitativno određivanje.⁴

Rad je referisan na I kongresu biokemije Jugoslavije, Portorož, septembra 1976. godine.

ODREĐIVANJE AMINOKISELINA

Za separaciju i identifikaciju slobodnih aminokiselina koristili smo metodu hromatografije na papiru. Kao pokretna faza koristio nam je sistem butanol-sirćetna kiselina-voda (4:1:5). Da bi odvajanje aminokiselina bilo što uspješnije operaciju razvijanja hromatograma ponavljali smo tri puta.⁵ Na hromatogram su nanošene i slobodne aminokiseline kao test supstance. Vizuelizaciju aminokiselina smo provodili ninhidrinom.

KVANTITATIVNO ODREĐIVANJE AMINOKISELINA

Kvantitativno određivanje pojedinih aminokiselina provodili smo spektrofotometrijskom metodom nakon razdvajanja i identifikacije pojedinih aminokiselina hromatografskom metodom. Nakon vizuelizacije aminokiselina ninhidrinom, nastali derivati ekstrahovani su sa papira 0,5%-tnim rastvorom kadmijum hlorida u 40%-tnom metanolu.⁶ Pri tome nastaje ružičasto obojena kompleksna so kadmijuma sa diketohidririndilenhidririndaminom, koji je nastao pri dejstvu ninhidrina na aminokiseline. Intenzitet nastalog ružičastog obojenja mjerili smo na spektrofotometru UNICAM-SP-500 na maksimumu apsorpcije svake aminokiseline (500 nm). Izmjereni podaci o optičkoj gustoći poslužili su za kvantitativno određivanje aminokiselina u uzorcima kruške i imele, nakon prethodno određenog ekstinkcionog koeficijenta za svaku pojedinu aminokiselinu. Količine slobodnih aminokiselina u imeli u raznim vegetacionim periodima i kruški date su u tabeli 1.

Tabela 1

AMINOKISELINA	IMELA ubrana u pro- ljetnom periodu u ‰ 10 ⁻³	IMELA ubrana u je- senjem periodu u ‰ 10 ⁻³	KRUŠKA ubrana u pro- ljetnom periodu u ‰ 10 ⁻³
CISTIN SA CISTEINOM	11,70	5,37	0,80
LIZIN	21,96	9,21	5,07
ARGININ	81,66	7,18	4,12
GLICIN	5,41	1,36	0,82
SERIN	13,50	5,28	2,72
GLUTAMINSKA KISELINA	8,35	5,68	1,13
ALANIN I METIONIN	24,52	20,20	1,13
PROLIN*	—	—	—
VALIN	11,26	9,36	0,61
FENILALANIN	22,50	8,85	3,10
LEUCIN I IZOLEUCIN	59,10	1,18	4,35

ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih eksperimenata može se zaključiti da imela sadrži veće količine slobodnih aminokiselina od svog domaćina kruške. Količina slobodnih aminokiselina kreće se u granicama od $5,41 \times 10^{-3} \text{ ‰}$ do $81,66 \times 10^{-3} \text{ ‰}$ i znatno je veća nego u kruški. Ti odnosi su dati u tabeli 2.

* PROLIN nije određivan kvantitativno.

Ispitivanjem sadržaja slobodnih aminokiselina u imeli u dva različita vegetaciona perioda ustanovljeno je da je u proljetnom periodu taj sadržaj znatno veći nego u jesenjem.

Tabela 2

AMINOKISELINA	IMELA	KRUSKA
CISTIN SA CISTEINOM	15	: 1
LIZIN	4	: 1
ARGININ	20	: 1
GLICIN	7	: 1
SERIN	5	: 1
GLUTAMINSKA KISELINA	7	: 1
ALANIN I METIONIN	23	: 1
VALIN	20	: 1
FENILALANIN	7	: 1
LEUCIN I IZOLEUCIN	15	: 1

LITERATURA

1. N. Seledžanu, D. Gelan-Fabian, *Fiziol. rasteinij*, 8 (1961) 547.
2. H. Moliseh, *Phflanzenphysiologie als Theorie der Gartreni*, Jena, Verlag von G. Fisher, 1930.
3. V. L. Kretovič, Z. G. Jestognjejeva, Z. S. Kogan, K. B. Acjejeva, G. Čjojtnev, *Problemi evoljuacionoj i tehničeskoj biohimi*, «Nauka» Moskva 1964, str. 198—205.
4. B. Grujić-Injac, W. Kolarski, *Arhiv za poljoprivredne nauke*, Beograd, 24 (1971) 88.
5. Z. N. Lebedeva, *Lab. Delo* (1964) 451—453.
6. M. Milenković i saradnici, *Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, 15 (1967) 59.
7. M. Montreuil, Y. Khouvine, *Bull. Soc. Biol.*, 36 (1954) 425.

SUMMARY

Determination of free amino acids in mistletoe (*Viscum album*) and its host, the pear

K. Grom-Dursun, M. Maksimović, N. Prskalo and B. Petronijević

Free amino acid content in the hemiparasitic plant *Viscum album* and its host, the pear, have been determined in the estival and the autumnal vegetation period. The free amino acids were separated by chromatography on paper in the system butanol-acetic acid-water (4:1:5)^o, and analysed by spectrophotometry after treatment with ninhydrine and extraction with a solution of CdCl₂ in methanol. It was found that the mistletoe contains more free amino acids than its host (Table 2), and considerable more in the estive vegetative period than in the autumnal.

ISPITIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA OLEOGEL SISTEMA MJEŠAVINE ESTERSILA U UGLJIKOVODICIMA

Huseljić Husejn i Huseljić Namka

Primljeno 12. decembra 1977.

SODASO-HEMIPLAST, »HEMIJA«, MODRICA

U svrhu procjene performanse u centrima trenja vršeno je ispitivanje reoloških svojstava strukturiranih disperzija estersila (n-butoksi-SiO₂ estera) u ugljikovodičnoj mješavini petrolejskog (mineralnog) ulja. Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost postizanja kvalitetnih performansi ovog plastičnog mazivog sistema, naročito za centre trenja koji djeluju u uslovima malih brzina.

UVOD

Visokodispersni silikatni esteri u svijetu se proizvode već tridesetak godina. Prvi je Iler¹ ustanovio da visokodispersni silika-gel može hemijski reagovati sa primarnim i sekundarnim alkanolima, dajući na taj način silikatnom supstratu hidrofobne i oleofilne osobine.

Najčešći je ester n-butanola, poznatiji pod popularnim imenom estersil. Georgi² je na osnovu laboratorijskih i testova performanse ustanovio da estersil ne posjeduje abrazivnost do veličine čestice od 5×10^{-6} m. Pojava estersila omogućila je rješavanje niza problema u području boja i lakova, tečnih i čvrstih polimera, kozmetike i farmacije, maziva i praškastih sredstava za gašenje požara.

Estersil se podlozi dodaje u manjim količinama (1—2%), a u plastične mazive sisteme kao ugušćivač ulazi u koncentraciji od 10%.

O svojstvima visokodispersnog estersila u svjetskoj periodici su objavljeni brojni radovi, čijoj su pojavi naročito doprinijele nove istraživačke tehnike^{4, 5}.

EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivan je efekt ugušćivanja dispergovanjem estersila u petrolejskom (mineralnom) ulju naglašeno alkanske osnove, radi ustanovljavanja reoloških svojstava nastalog oleogela kao osnove za priređivanje plastičnih mazivih sistema namijenjenih za podmazivanje centara trenja koji funkcionišu u širokom području temperature, uključujući tu i više temperature (preko 403 K).

Upotrebjeno petrolejsko (mineralno) ulje, standardom JUS.B.H3.633 predviđeno za multifunkcionalne masti, imalo je karakteristike prikazane u tabeli broj 1.

Tabela 1
KARAKTERISTIKE PETROLEJSKOG (MINERALNOG) ULJA

Grupni sastav ugljikovodika (računski iz IR spektra)	
$\% C_A$	55,5
$\% C_C$	10,0
$\% C_M$	34,5
Stin'šte, ASTM D 97, K	258
Plamište, M, K	498
Viskoznost, 323 K, $m^2/s \times 10^{-4}$	60

Karakteristike upotrebjenog estersila date su u tabeli 2.

Tabela 2
KARAKTERISTIKE ESTERSILA

Sadržaj estera $\% t.$	Površina, BET, m^2/g	Φ čestice, $10^{-9} m$	R_2O_3 $\%$	Gubitak sušenjem 383 K, $\% t.$	Nasipna težina g/m^3
Iznad			Ispod		
99,8	120 ± 20	20	0,1	0,1—0,2	$3-5 \times 10^3$

Za viskozimetrijska ispitivanja upotrebjen je rotacioni viskozimetar sistema Brookfield (model HBT, rotaciono tijelo 2 i 3)⁶.

Uzorci su priređeni prema postupku datom u⁷.

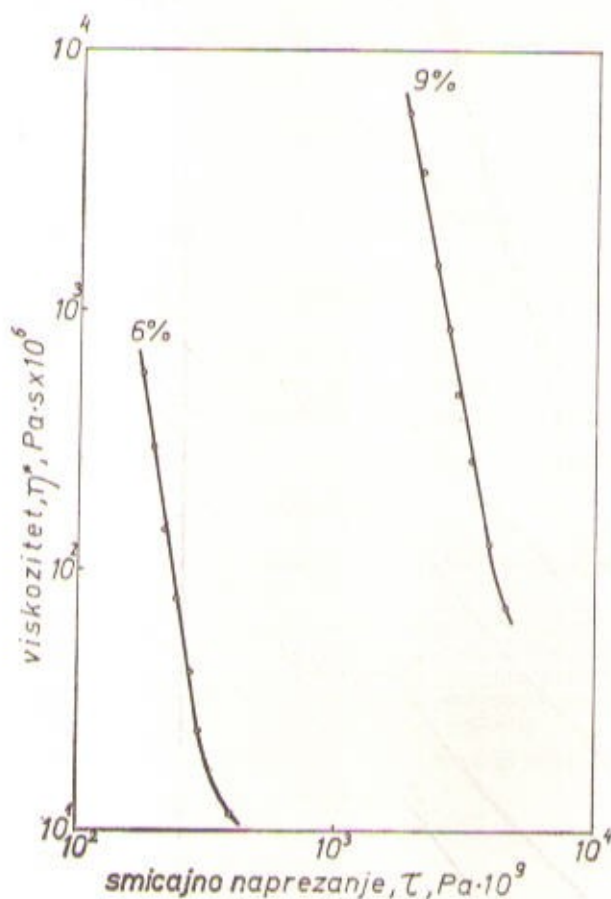
REZULTATI I KOMENTAR

Ugušćivanjem petrolejskog (mineralnog) ulja estersilom nastaje tiksotropni oleogel tipa Binghamovog plastika, za čiju deformaciju (tečenje) je potrebno postići uslove smicanja većeg od granice tečenja.

Viskozimetrijske karakteristike strukturiranog sistema estersil/petrolejsko (mineralno) ulje, za područje koncentracija 6 i 9 $\%$ (i temperaturu 298 K) date su na dijagramu broj 1. Te vrijednosti pokazuju da je kritična veličina napona smicanja za oleogel sa 6 $\%$ t. čvrste faze $3,3 \times 10^{11}$ Pa, a sa 9 $\%$ t. 6×10^{13} Pa.* To je vrijednost smicajnog napona iznad koje nastupa lavinska deformacija manifestovana tečenjem oleogela. Na osnovu tih rezultata i drugih podataka može se proračunati područje retencije estersil-oleogela u centrima trenja uređaja koji se podmazuju. Osim toga,

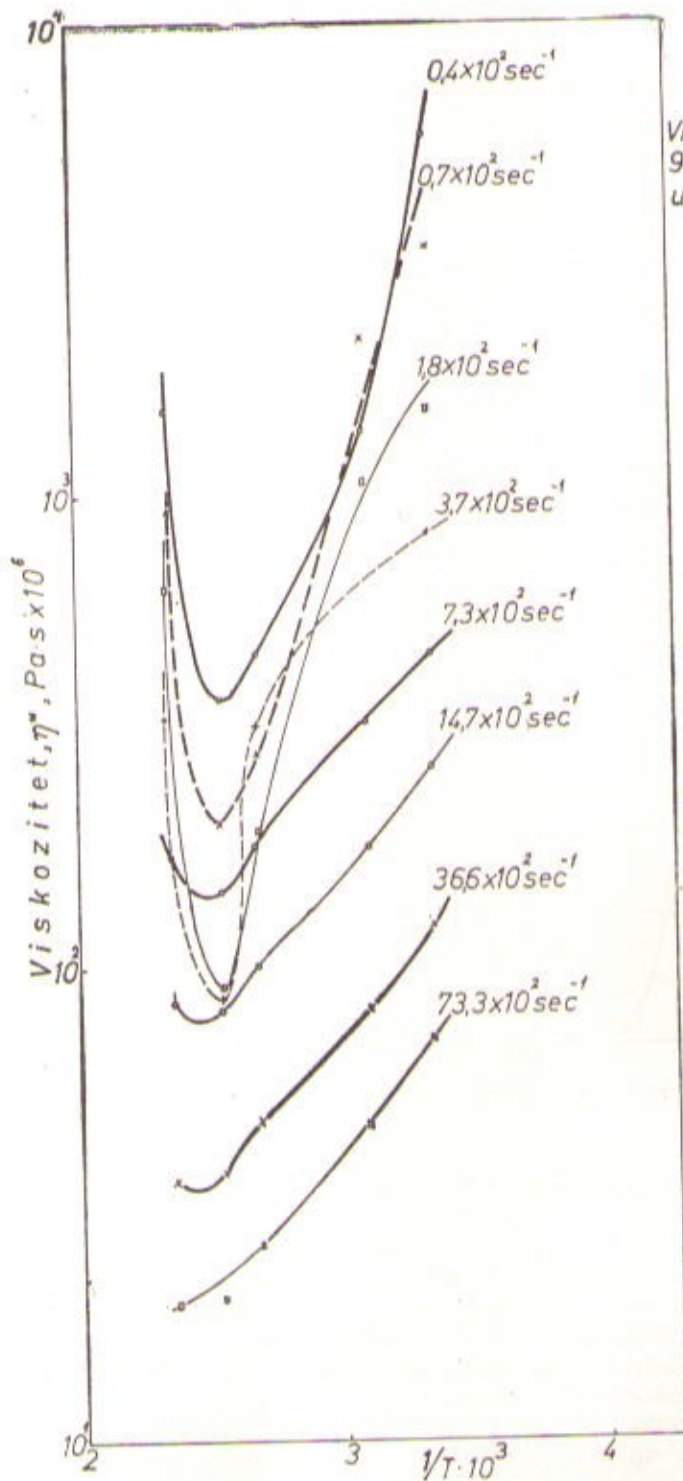
* Mjerenja se odnose na posudu od $6 \times 10^{-7} m^3$.

estersil-oleogelu sa 9% čvrste faze određene su, uz upotrebu istog rotacionog tijela (V3), viskozimetrijske karakteristike na temperaturama 298, 323, 373, 393 i 423 K. Dobijene vrijednosti tih mjerenja date su u dijagramu broj 2.



DIJAGRAM 1

Prividna viskoznost u dijagramu 2 definisana je brzinom smicanja i temperaturom, što ga razlikuje od viskoznosti u konvencionalnom smislu značenja pojma kakav važi za newtonovske fluide. Za jednu istu brzinu smicanja viskoznost estersil-oleogela opada sa porastom temperature do 393 K, a zatim pravi skok koji označava dodatno restrukturiranje oleogela kod 423 K, zbog čega ovakav sistem i može da posluži kao osnova za razvoj plastičnog maziva za centre trenja koji funkcionišu pri višim



DIJAGRAM 2.

Viskoznost disperzija
9% estersila u petrolejskom
ulju

temperaturama. Uzimajući u obzir iste podatke, ova osobina naročito dolazi do izražaja pri nižim vrijednostima brzina smicanja.

U tim uslovima posebno izražena tiksotropiska svojstva omogućuju zadovoljavajuće održavanje takvog maziva na površinama trenja.

ZAHVALNOST za pokazanu predusretljivost u smislu pružanja dragocjene pomoći kroz korištenje dijela laboratorijske opreme, autori ovim iskazuju posebnu zahvalnost osobi IRC — ENERGOINVEST — Rafinerija Modriča.

LITERATURA

1. Iler, cit. prema Milberger, E. C., Lorraine, J. S., NLGIS, I, 18—29 (1953).
2. Georgi, cit. prema Synitsin, V. V., Podbor i Primenenie Plastichnikh Smasok, KHIMIA, Moskva (1969).
3. Meyer, G. C., Braendle, R. O., NLGIS, XII, 8—16 (1954).
4. Boner, C. J., Manufacture and Application of Lubricating Grease, Rhein. Pbs., 702—722 (1954).
5. Ferch, H., SOEFW, 8, 235—241 (1970).
6. Brookfield Eng. Co., Mass., Inst. Manual (1975).
7. Huseljić, H., Indok (1973), Energoinvest — Rafinerija Modriča.

SUMMARY

Rheological Properties of Oleogel Systems of Estersile Mixtures with Hydrocarbons *Huseljić H. and Huseljić N.*

For the purpose of evaluating the performances in friction centers, rheological properties of structured dispersions of estersils (n-butoxy-SiO₂ esters) in a hydrocarbon mixture of mineral oil were investigated. Results point to the possibility of obtaining good performances with this plastic lubricant system, especially for friction centers operating under conditions of low velocity.

SODASO-HEMIPLAST, «HEMIJA», MODRIČA

Received December 12, 1977.

ISPITIVANJE UTICAJA FERMENTATIVNE OBRADJE NA TANINE LIŠĆA KUPINE KAO KOMPONENTE DOMAĆEG ČAJA

D. Murko i M. Stajić

Primijeno 8. decembra 1977.

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

Izvršeno je ispitivanje uticaja fermentativne obrade na taninske materije lišća biljaka koje se koriste za proizvodnju nadomjestaka za pravi čaj. Ispitivanja su izvršena standardnim metodama za analizu tanina, kao i postupcima spektrofotometrije i kromatografije na tankom sloju silikagela G.

Utvrđeno je da tokom fermentacije, pored izmjene arome, dolazi i do znatnih promjena u građi taninskih materija, koje prvenstveno rezultiraju povećanjem količine flobafena.

Nadomjestci za pravi čaj (*Theae folium*) izrađuju se fermentativnom obradom mješavine mladih listova različitih vrsta bilja, prvenstveno kupine (*Rubus fruticosus* L.), jagode (*Fragaria vesca* L.), maline (*Rubus idaeus* L.), ribizle (*Ribes rubrum* L.) i ogrozla (*Ribes grossularia* L.)¹. Fermentacija lišća se provodi kroz četiri uzastopna ciklusa parenja, presovanja i sušenja lišća, donekle slično kao što se to vrši i prilikom proizvodnje crnog čaja². Iako ovakav postupak ima za cilj postizavanje ugodne »čajne« arome, on u znatnoj mjeri utiče i na modifikaciju pojedinih kemijskih sastojaka čaja, među koje spadaju i taninske materije³. U toku fermentacione obrade lišća pravog čaja (*Theae folium*), pod uticajem katehinoksidaze, katehinske komponente tanina prelaze u flavone⁴.

Polazeći od pretpostavke da se ovakvi procesi odvijaju i prilikom analogne obrade drugih taninskih droga, autori su izvršili fermentativnu obradu mladog lišća kupine, uz jednovremeno praćenje izmjena taninskih materija do kojih dolazi u toku tog procesa.

EKSPERIMENTALNI DIO

Materijal i metode ispitivanja

Ispitivanje kemijskih karakteristika taninskih materija lišća kupine, kao i njihovih izmjena u toku procesa fermentacije izvedeno je standardnim metodama taninske analitike⁵, kao i kromatografijom na tankom sloju^{6,7} i UV-spektrofotometrijom.

Za ispitivanja je korišteno mlado lišće kupine ubrano maja mjeseca 1977 godine na području Sarajeva. Lišće je nakon branja držano dva dana na gomilicama, uz povremeno rastresivanje, kako bi djelimično uvenulo i započela fermentacija, a zatim je u platnenim kesama pareno i presovano¹. Nakon četiri uzastopna ciklusa parenja i presovanja, lišće je osušeno na 70–80° C i pohranjeno u dobro zatvorenoj posudi.

Prije svakog ciklusa parenja, kao i po završetku sušenja, uzimani su uzorci i vršeno je ispitivanje sadržaja i svojstava tanina.

Određivanje sadržaja tanina

Određivanje taninskih materija u svježem lišću kupine, kao i u lišću koje je bilo podvrgnuto pojedinim fazama fermentativne obrade, izvršeno je sa vodenim ekstraktima dobivenim u ekstraktoru po Kochu⁸. Taninske materije su određene postupkom filtriranja kroz slabo kromirani kožni prah, dok su ekstraktivne materije određene postupkom uparavanja određenog volumena vodenog ekstrakta, te vaganjem zaostalog, apsolutno suhog ostatka. Flobafeni su određeni gravimetrijskim postupkom, nakon ekstrakcije sa kloralhidratom⁹. Rezultati ovih određivanja prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1

Sadržaj ekstraktivnih materija, tanina i flobafena u lišću kupine nakon pojedinih faza fermentativne obrade u komparaciji sa analognim komponentama pravog čaja (*Theae folium*)

Komponente	Ekstraktivne materije %	Tanin %	Netanin %	Flobafeni %
Lišće kupine nefermentirano	24,3	7,1	17,2	1,8
fermentirano nakon				
I faze	21,6	6,9	14,7	1,9
II faze	18,4	6,3	12,1	2,3
III faze	15,8	5,5	10,3	2,7
IV faze	14,3	5,1	9,2	3,0
(V faze)	11,6	4,4	7,2	3,6
Pravi čaj:				
zeleni:	29,90	17,75	12,15	1,90
crni:	17,14	8,10	9,04	6,25

Iz podataka prikazanih u tabeli br. 1 vidljivo je da u toku fermentativne obrade lišća kupine dolazi do znatnog smanjenja topivih i taninskih komponenti, uz evidentno povećanje sadržaja kondenziranih spojeva flobafenskog tipa. Iz komparativnog prikaza sadržaja analognih spojeva u pravom, nefermentiranom (zele- nom) i fermentiranom (crnom) čaju, vidljivo je da se slični procesi odvijaju i prilikom fermentacije lišća *Theae folium* (pravog čaja).

Određivanje kemijskih karakteristika tanina iz lišća kupine

U cilju određivanja kemijske prirode taninskih materija u lišću kupine, prije i nakon fermentativne obrade, izvršena je njihova identifikacija standardnim reakcijama na polifenolne taninske spojeve^{5, 10}. Korišteni su vodeni ekstrakti dobiveni pomoću Kochovog ekstraktora, a rezultati određivanja prikazani su u tabeli broj 2.

Tabela 2

Pregled kvalitativnih reakcija taninskih ekstrakata lišća kupine prije i nakon fermentativne obrade u komparaciji sa analognim reakcijama zelenog i crnog, pravog čaja (*Theae folium*)

Reakcija Reagens	Svježe lišće kupine	Fermentirano lišće kupine	P r a v i č a j zeleni crni	
Formaldehid + HCl Bromna voda	intenzivan talog	intenzivan talog	intenzivan talog	intenzivan talog
$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$	plav talog pozeleni	zelen talog	zeleno-plav	tamno plav
$\text{PbAc}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$	slab talog, filtrat se sa Fe^{3+} oboji zeleno	slab talog	jasan talog, filtrat sa Fe^{3+} pozeleni	
Vanilin + HCl	ružičasto obojenje	ružičasto obojenje	ružičasto obojenje	crveno obojenje
KCN	ružičasto obojenje	ružičasto obojenje	ružičasto obojenje	crveno obojenje
$\text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$	—	ružičasto obojenje	nespeci- fično	—

Iz rezultata ispitivanja, navedenih u tabeli 2, vidljivo je da tanini lišća kupine pripadaju grupi kondenziranih (pirokatehinskih) tanina sa izvjesnim sadržajem galokatehinskih komponenti. U toku fermentativne obrade oni djelimično kondenziraju u makromolekularne spojeve flobafenskog karaktera, uz odcjepljivanje galne kiseline.

Kromatografska ispitivanja

Kromatografska ispitivanja su provedena sa ciljem identifikacije nekih komponenti taninskih ekstrakata i razgradnih produkata što nastaju alkalnom i kiselinskom hidrolizom tanina kupine. Ispitivanja su izvršena na aluminijskim folijama (pločama) sa tankim slojem silikagela G (SILUFOL UV₂₀₄), tvornice Kavalier — Praha¹¹ uz upotrebu eluenta na bazi mješavine kloroforma, etilacetata i mravlje kiseline u odnosu 50 : 40 : 107. Detekcija karakterističnih mrlja vršena je prskanjem sa 1% -tnom vodenom otopinom ferum III-amonijum sulfata, 1% -tnom otopinom vanilina u kloridnoj kiselini, kao i 0,5% -tnom otopinom diazoreagensa («Echtblausalz B», FLUKA)¹². Jednovremeno je izvršena i kromatografska identifikacija nekih razgradnih produkata što nastaju zagrijavanjem taninskih ekstrakata sa 10% -tnom kloridnom kiselinom («kiselinska hidroliza»), odnosno natrium hidroksidom («alkalna hidroliza»)¹³. Kao komparativne test-supstance za upoređivanje R_f -vrijednosti i boje mrlja pojedinih komponenti na kromatogramima taninskih ekstrakata lišća kupine, poslužile su čiste supstance, proizvodi tvornice FLUKA iz Buchs-a.

U toku ovih ispitivanja utvrđeno je u vodenom ekstraktu lišća kupine prisustvo katehina ($R_f=0,28$), epikatehina ($R_f=0,22$) i galokatehina ($R_f=0,16$), uz tragove galne kiseline i njenih derivata pirogalola i elagne kiseline. Kromatografskim ispitivanjem produkata alkalne hidrolize utvrđeno je da se u hidrolizatu pojavljuje niz spojeva koji nisu konstatirani u ekstraktima. Među ovim produktima uspjeli smo identificirati protokatehu kiselinu ($R_f=0,46$), floroglucin ($R_f=0,27$) i pirogalol ($R_f=0,48$), dok je pri kiselinskoj hidrolizi, pored flobafena došlo do povećanja intenziteta mrlja galne kiseline ($R_f=0,36$), pirogalola i elagne kiseline ($R_f=0,05$).

Spektrofotometrijska ispitivanja

Spektrofotometrijska ispitivanja kemijske prirode tanina mladog lišća kupine, kao i njegovih promjena u toku fermentativne obrade, izvršena su sa 0,02%-tnim vodenim ekstraktima, na aparatu Unicam SP 500, uz primjenu kvarcne kivete debljine sloja od 1 cm ispitivane otopine.

Iz položaja apsorpcijskih krivih, prikazanih na diagramu 1, vidi se da spektri tanina kupine imaju oblik koji je tipičan za katehinske spojeve^{14, 15}. Maksimumi apsorpcije ekstrakata svježeg i fermentiranog lišća kupine nalaze se u području od 280 nm, ali posjeduju i nekoliko manjih kod 256 i 264 nm. U toku fermentacije dolazi jedino do povećanja intenziteta glavnog maksimuma (280 nm). Slična pojava zapaža se i kod spektara ekstrakata zelenog i crnog čaja (konc. ekstrakata 0,004%), čiji se maksimumi apsorpcije nalaze u istom valnom području.

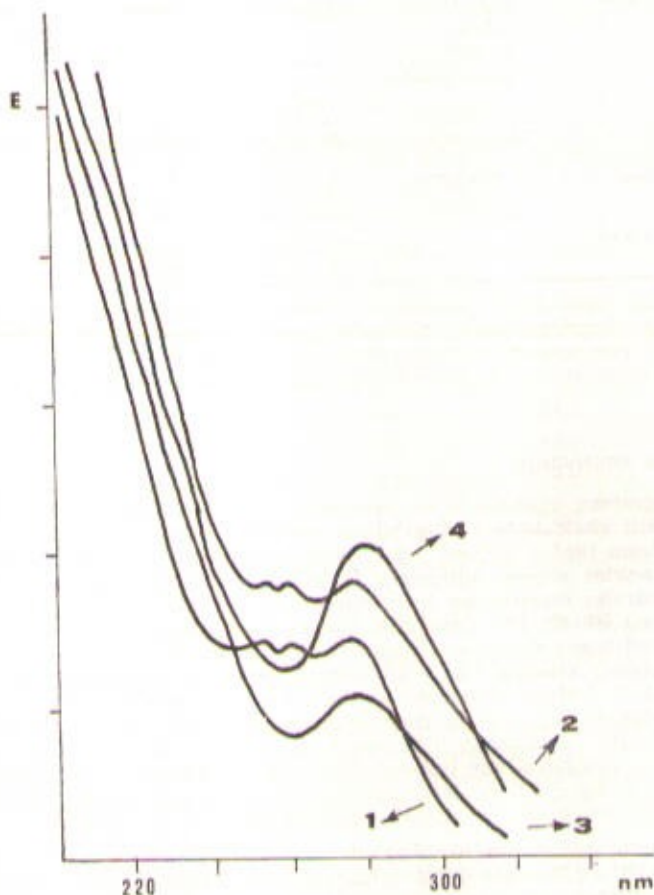


Diagram 1

Spektri apsorpcije ekstrakata svježe (1) i fermentirane kupine (2), te zelenog (3) i crnog (4) čaja (*Theae folium*)

ZAKLJUČAK

Na osnovu postignutih rezultata istraživanja može se zaključiti da tanin iz mladog lišća kupine spada u grupu katehinskih (kondenziranih) tanina, radi čega podliježe procesima polimerizacije i kondenzacije u visokomolekularne spojeve slično onim procesima što se odvijaju pri fermentacionoj obradi lišća pravog čaja (*Theae folium*). Galna kiselina i njeni derivati dolaze u hidrolizatu tanina kupine u minimalnim količinama, tako da se može smatrati da u lišću nema galotanina. Alkalnom hidrolizom ovog tanina nastaju produkti koji su kromatografijom na tankom sloju silikagela G, identificirani kao protokatehu kiselina i floroglucin, dok je među produktima kiselinske hidrolize uspjelo, pored flobafena, identificirati i minimalne količine galne kiseline, pirogalola i elagne kiseline. Spektrofotometrijskim ispitivanjem u UV-području ustanovljeno je da taninski ekstrakti tanina kupine pokazuju maksimum apsorpcije u području 280 nm, a intenzitet ovog maksimuma povećava se tokom fermentativne obrade. Pri tome se primjećuje slab pomak maksimuma u područje veće talasne dužine, što se zapaža i na spektrima zelenog i crnog čaja, čiji se maksimumi nalaze u istom području 280 nm.

U toku ovih ispitivanja takođe je utvrđeno da se tokom fermentativne obrade lišća kupine smanjuje količina tanina koji se otapaju u vodi, uz jednovremeno povećavanje sadržaja flobafena, što se manifestuje i promjenom okusa koji postaje donekle sličan okusu pravog čaja.

LITERATURA

1. J. Tucakov, Lečenje biljem, Kultura, Beograd 1971, 108.
2. M. A. Bokučava, Biohimijska čaja i čajnog proizvodstva, Izd-vo Akad. nauk SSSR, Moskva 1958.
3. M. A. Bokučava, N. I. Oragvelidze, Izmenenie dubil'nyh veščestv i katehinov v processe pererabotki čajnog lista, Biohimijska i progressivnaja tehnologija čajnog proizvodstva, Nauka, Moskva 1966, 293.
4. I. A. Hočolava, Tehnologija čaja, Pišćevaja promyšlennost', Moskva 1977, 190.
5. H. Gnam, Die Gerbstoffe und Gerbmittel, Wissenschaftl. Verlag GmbH, Stuttgart 1949, 160, 112.
6. E. Štal, Hromatografija v tonkih slojah, MIR, Moskva 1965, 388.
7. G. Pastuska, Z. analit. Chem., 179 (1961) 355.
8. A. Küntzel, Gerbereichemisches Taschenbuch, V Auflage, Theodor Steinkopff, Dresden—Leipzig 1943, 151.
9. E. Haslam, The Chemistry of Vegetable Tannins, Academic Press, London—New York 1966, 25.
10. H. R. Procter u. J. Paessler, Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen, J. Springer Verlag, Berlin 1901, 73.
11. A. Blažej, L. Šuty, Fenol'nye soedinenija rastitel'nogo proishozhdenija, MIR, Moskva 1977, 137.
12. Merck, Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie, E. Merck, Darmstadt 1970.
13. M. N. Zaprometov, Biohimijska katehinov, NAUKA, Moskva 1964, 131.
14. O. Th. Schmidt, Natürliche Gerbstoffe (u knjizi: Paech-Tracey: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg 1955, 533.
15. I. P. Kovalev, E. V. Titov, Infrakrasnye spektry pogloščenijsja nekotorych grupp prirodnyh soedinenij (Atlas spektrov), Harkov 1966.

SUMMARY

Influence of Fermentation Curing on the Tannins Contained in Blackberry Leaves, an Ingredient of »Home Tea«*D. Murko and M. Stajić*

The influence of fermentation curing on the tannins in leaves of plants used as ingredients of surrogates for tea has been studied using standard methods for the analysis of tannin and by spectrophotometry and thin-layer chromatography on silicagel G. It has been found that fermentation causes, in addition to changes in aroma, also notable changes in the composition of tannins, resulting in an increase of phlobaphene content.

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

Received December 8, 1977.

ISPITIVANJE UTJECAJA STRUKTURE POLIHIDROKSILNIH ALKOHOLA NA MOGUĆNOST MASKIRANJA KATIONA

F. Krileža

Primljeno 15. oktobra 1977.

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

Ispitivanje utjecaja strukture na kemijsku reaktivnost polihidroksilnih alkohola: 1,2-etandiola (I alkohol), 1,3-propandiola (II alkohol), 1,2,3-propantriola (III alkohol) i 1,2,6-heksantriola (IV alkohol) vršeno je najprije fotonefelometrijski određivanjem mutnoće sistema: Me (III) + + KOH bez i u prisutnosti alkohola, a zatim na osnovu kompleksometrijskog određivanja Me (II) u prisutnosti Me (III), koji se maskira s jednim od ovih alkohola.

EKSPERIMENTALNI DIO

1. a) Fotonefelometrijsko ispitivanje mutnoće sistema:

5,0 ml 10^{-1} N $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ odnosno $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 5,0 ml do 0,5 ml KOH 10^{-1} N sa razlikom od 0,5 ml od sistema do sistema + H_2O od 0,0 do 4,5 ml sa razlikom od 0,5 ml od sistema do sistema, bez alkohola i zatim sa po 10 ml alkohola I, II, III, IV (tablica 1 i 2).

Tablica 1

5,0 ml 10^{-1} N $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + 5,0 ml do 0,5 ml 10^{-1} N KOH (kao gore)

Rbr sistema	Mutnoće u Kolemanovim jedinicama, odmah nakon miješanja uz 10 ml alkohola				
	bez alkohola	I	II	III	IV
1	512	122	133	119	220
2	327	100	129	100	163
3	320	88	102	86	179
4	253	87	85	83	154
5	220	84	81	78	184
6	153	38	75	70	170
7	94	36	73	70	97
8	74	24	72	64	86
9	44	15	60	60	86
10	17	14	51	50	86
pH	5,15—4,15	4,20—4,0	4,5—4,0	4,6—4,0	5,0—4,0

Ovaj rad izrađen je uz materijalnu pomoć Republičke zajednice za naučni rad SR BiH.

Tablica 2

5,0 ml 10^{-1} N $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 5,0 ml do 0,5 ml 10^{-1} N KOH (kao gore)

Rbr sistema	Mutnoće u Kolemanovim jedinicama, odmah nakon miješanja				
	bez alkohola	uz 10 ml alkohola			
		I	II	III	IV
1	306	156	102	92	262
2	286	150	91	60	248
3	272	186	99	63	214
4	244	166	92	55	189
5	204	144	72	55	173
6	168	96	74	56	97
7	157	54	71	54	118
8	80	33	65	55	72
9	62	20	56	58	70
10	26	26	26	52	70
pH	3,5—2,5	2,7—2,5	4,5—3,0	4,0—2,5	5,0—2,5

1. b) Fotonefelometrijsko ispitivanje mutnoće sistema:

5,0 do 0,5 ml 10^{-1} N $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ odnosno $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sa razlikom od 0,5 ml od sistema do sistema + H_2O od 0,0 do 4,5 ml sa razlikom od 0,5 ml od sistema do sistema + 5,0 ml 10^{-1} N KOH bez alkohola, a zatim sa po 10 ml alkohola I, II, III, IV (tablica 3 i 4).

Tablica 3

5,0 ml do 0,5 ml 10^{-1} N $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + 5,0 ml 10^{-1} N KOH (kao gore)

Rbr sistema	Mutnoće u Kolemanovim jedinicama, odmah nakon miješanja				
	bez alkohola	uz 10 ml alkohola			
		I	II	III	IV
1	450	191	117	110	u svim
2	63 zf	196	124	120	sistemima
3	60 zf	332	120	116	velike
4	275	134	96	100	mutnoće
5	127	136	83	74	
6	13	24	64	62	
7	13	41	60	62	
8	13	15	65	62	
9	12	11	30	30	
10	15	7	28	30	
pH	4,6—12,5	4,45—12,25	5,0—12,0	5,0—12,0	5,0—9,0

Legenda: zf = zeleni filter

Tablica 4

5,0 ml do 0,5 ml 10^{-1} N $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 5,0 ml 10^{-1} N KOH (kao gore)

Rbr sistema	Mutnoće u Kolemanovim jedinicama, odmah nakon miješanja				
	bez alkohola	I	II	III	IV
1	295	101	92	66	254
2	294	127	124	108	161
3	258	92	122	100	135
4	192	83	102	70	102
5	191	71	105	54	120
6	191	60	96	60	80
7	166	58	84	57	78
8	102	56	77	57	85
9	66	54	64	45	85
10	14	17	50	25	85
pH	2,7—12,35	2,9—11,5	4,0—10,5	4,0—12,0	5,0—8,9

Redosljed maskiranja Me^{3+} sa ispitivanim polihidroksilnim alkoholima je na osnovu mjerenja mutnoće prije navedenih sistema — fotonefelometrijskim putem — slijedeći:

 Al^{3+} i Fe^{3+}

srednje kiselo područje

slabo kiselo do jako bazično
područje

propantriol

propantriol

etandiol

etandiol

propandiol

propandiol

heksantriol

heksantriol

Redosljed sposobnosti maskiranja, kako vidimo, za oba trovalentna kationa ispitivanih alkohola je isti u oba pH-područja. Posebno se odvaja 1,2,3-heksantriol.

2. Određivanje Me^{2+} uz Me^{3+} kompleksometrijskom titracijom uz prethodno maskiranje Me^{3+} određenim alkoholom.

Sistemi za ispitivanje maskirajućeg djelovanja 1,2-etandiola; 1,3-propandiola; 1,2,3-propantriola i 1,2,6-heksantriola na trovalentne katione Al^{3+} i Fe^{3+} kod kompleksometrijskog određivanja Me^{2+} uz ove trovalentne alkohole: priređivani su tako, da je sistem u 100 ml sadržavao određenu količinu Me^{2+} i Me^{3+} i određeni broj ml jednog od spomenutih alkohola. S prikladnim puferom postignuta je potrebna pH-vrijednost, dodan indikator i kompleksometrijskom titracijom određivan Me^{2+} . Količina Me^{3+} povisivana je postepeno, a prema potrebi i količina alkohola za njegovo maskiranje, dok se nije odredila gornja granica za Me^{3+} , tj. količina uz koju je moguće odrediti i dvovalentni kation kompleksometrijskom titracijom. Na osnovu odnosa:

 Me^{3+} : alkohol

za gornju granicu Me^{3+} odredila se sposobnost maskiranja pojedinog alkohola i postavio relativan red njihove reaktivnosti.

Tablica 5

Određivanje Me^{2+} uz Al^{3+} kompleksometrijskom titracijom.
 Al^{3+} maskiran redom sa pojedinim alkoholima.

Me^{2+}	Uzeto u 100 ml		Alkohola (ml)	pH	Odstupanje	
	Me^{2+}	Al^{3+}			mg	%
Cu^{2+}	10,42	40,64	40	3,7	+0,14	+1,34
Ni^{2+}	10,12	40,64	30	10,5	+0,08	+0,08
			propandiola			
Cu^{2+}	9,72	15,98	20	3,5	+0,04	+0,45
Ni^{2+}	11,68	37,47	30	10,5	+0,01	+0,09
			propantriola			
Cu^{2+}	10,00	50,00	30	3,5	+0,07	+0,7
Ni^{2+}	9,68	62,58	50	10,5	-0,01	-1,03
			heksantriola			
Cu^{2+}	9,74	9,74	15	3,5	+0,36	+3,73
Ni^{2+}	11,68	18,7	30	10,5	-0,23	-1,97

Postupak: direktna titracija. Indikator: mureksid.

Tablica 6

Određivanje Me^{2+} uz Fe^{3+} kompleksometrijskom titracijom.
 Fe^{3+} maskiran redom sa pojedinim alkoholima.

Me^{2+}	Uzeto u 100 ml		Alkohola (ml)	pH	Odstupanje	
	Me^{2+}	Fe^{3+}			mg	%
Cu^{2+}	2,57	43,44	60	12,5	-0,18	-4,66
Ni^{2+}	12,12	40,72	60	12,5	-0,18	-0,18
			propantriola			
Cu^{2+}	9,56	31,27	40	12,8	-0,29	-3,05
Ni^{2+}	11,32	66,24	60	12,8	+0,07	+0,62

Postupak: retitracija sa CaCl_2 uz kalcein kao indikator.

Kao primjer uzet je jedan dvovalentni kation iz druge analitičke grupe: Cu^{2+} i jedan dvovalentni kation iz četvrte analitičke grupe: Ni^{2+} , od kojih se jedan određuje u kiseloj, a drugi u bazičnoj sredini. Na osnovu gornje granice za Me^{2+} do koje je moguće određivanje Me^{2+} kompleksometrijskom titracijom uz potrebnu količinu alkohola, koja odgovara toj gornjoj granici za Me^{2+} za navedene slučajeve određivanja Cu^{2+} i Ni^{2+} uz Al^{3+} i Fe^{3+} u mješovitim sistemima: voda — alkohol, odnosi Me^{2+} : alkohol su ovi:

Kod određivanja Cu^{2+}

Al^{3+} : alkohol	pH	Fe^{3+} : alkohol	pH
I alkohol 1 : 476	3,7	1 : 1390	12,5
II alkohol 1 : 465	3,5		
III alkohol 1 : 222	3,5	1 : 995	12,8
IV alkohol 1 : 341	3,5		

Kod određivanja Ni^{2+}

Al^{3+} : alkohol	pH	Fe^{3+} : alkohol	pH
I alkohol 1 : 357	10,5	1 : 1888	12,5
II alkohol 1 : 298	10,5		
III alkohol 1 : 295	10,5	1 : 695	12,8
IV alkohol 1 : 351	10,5		

Na razlike omjera Me^{2+} : alkohol imaju utjecaj i specifična svojstva pojedinih trovalentnih kationa.

REZULTATI, ZAKLJUČCI I DISKUSIJA

Ispitivanja utjecaja strukture polihidroksilnih alkohola: 1,2-etandiola, 1,3-propandiola, 1,2,3-propantriola i 1,2,6-heksantriola na mogućnost maskiranja kationa na bazi fotonefelometrijskog određivanja mutnoća sistema:



bez i u prisutnosti navedenih alkohola pokazala su da je najreaktivniji propantriol, dok je u redosjedu reaktivnosti heksantriol na posljednjem mjestu. To se tumači duljinom njegovog lanca, položajem alkoholnih hidrosidnih grupa pa utjecajem $=\text{CH}_2$ grupa u molekuli na koje nije vezana alkoholna $-\text{OH}$ grupa. Najveća reaktivnost propantriola određena je brojem alkoholnih grupa i činjenicom, da je taj broj $-\text{OH}$ grupa maksimalan, tj. da se na svakom C-atomu nalazi vezana takova grupa. Određivanje Me (II) uz Me (III), koji je maskiran s jednim od primijenjenih alkohola dokazuje — uzevši u obzir gornju granicu za Me (III) uz koju je moguće kompleksometrijskom titracijom odrediti Me (II), da mogućnost privlačenja elektronskog para oksigena iz alkoholne $-\text{OH}$ grupe nije dovoljno velika, da omogući potpunu disocijaciju hidrogen iona². Zato su za maskiranje Me (III) potrebne veće količine alkohola i u kiselom i u bazičnom području, kako to pokazuje određivanje Cu (II) i Ni (II) uz Me (III). Dakle ispravno je stanovište, da treba dodavati alkohol u većoj količini, da bi se ravnoteža stvaranja kompleksa pomakla u smjeru stvaranja potonjeg³.

LITERATURA

1. F. Krleža, V. Đurkin-Marković, *Glasnik društva hem i tehn. NR BiH*, 9 (1960) 39.
2. V. Đurkin, *Glasnik hem. i tehn. BiH*, 19—20 (1971—1972) 95.
3. F. Krleža, *Microchimica Acta*, 1966, 785.

SUMMARY

Influence of the Structure of Polyhydroxy Alcohols on their Reactivity

F. Krleža

The influence of the structure of 1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,2,3-propanetriol, and 1,2,6-hexanetriol on their reactivity has been investigated. In the first place, the turbidities of the system Me (III) + KOH , in absence and in presence of the alcohol, were determined and then the ratio $\text{Me}^{3+} : \text{alcohol}$ at the upper limit of Me^{3+} concentration at which it was possible to determine this concentration complexometrically. Experimental results show that the propanetriol is the most reactive.

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

Received October 15, 1977.

**ODREĐIVANJE NIKLA, KOBALTA, HROMA, MANGANA,
MOLIBDENA, VANADIUMA I VOLFRAMA U SREDNJE I
VISOKO-LEGIRANIM ČELICIMA ATOMSKOM APSORPCIONOM
SPEKTROSKOPLJOM**

E. Skaljić i M. Savić

Primljeno 21. novembra 1977.

METALURSKI FAKULTET, ZENICA, UNIVERZITET SARAJEVO,
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA i
HEMLJSKI INSTITUT, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, SARAJEVO,
UNIVERZITET SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primjenom atomske apsorpcione spektroskopije u plamenu određivani su nikel, kobalt, hrom, mangan, molibden, vanadium i volfram, kao legirajuće komponente u devet standardnih uzoraka srednje i visoko-legiranih čelika. Određivanje svih komponenti vršeno je iz iste odvage. Ispitani su najbolji načini rastvaranja pojedinih čelika, preciznost primijenjenih kalibracionih krivih, određene su oblasti povjerenja za dobijene rezultate, kao i relativna standardna devijacija serije paralelnih određivanja.

O AAS analizama čelika postoji izvjesna, mada ne naročito bogata literatura.¹⁻¹⁶ Većina radova obrađuje problem AAS određivanja pojedinih elemenata u čelicima, npr. molibdena ili hroma, a u nekoliko radova se tretira AAS određivanje većeg broja elemenata u nisko i visoko-legiranim čelicima, ili željezu.

Tako su Sprague i Slavin¹ određivali Cu, Co, Ni, Mn i Mg u željezu i čelicima, uz rastvaranje uzoraka u smjesi HNO₃ i HCl (1:4). Uzorci koji su sadržavali volfram filtrirani su poslije rastvaranja. Područje sadržaja nikla bilo je šire nego za ostale elemente.

Taylor² je određivao Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti i V u ugljeničnim i nisko-legiranim čelicima. Uzorci su rastvarani u smjesi HNO₃, HClO₄ i H₂O₂, a Al, Cr, Mo, Ti i V su rađeni sa acetilen-N₂O plamenom. Standardni rastvori su pripremani na isti način kao i uzorci.

Beyer³ je određivao Mn, Cu, Cr, Ni i Mg u sivom livu i nisko-legiranom čeliku. Svih pet elemenata u datim sadržajima mogu se odrediti iz istog rastvora. Kalibracija je vršena sa NBS standardima.

AAS određivanjima hroma u nisko ili visoko-legiranim čelicima bavilo se nekoliko autora⁴⁻⁷, uz rastvaranje uzoraka u HClO₄, HCl i HNO₃ ili, kad ima više volframa, u H₂SO₄, H₃PO₄ i HNO₃. Za suzbijanje uticaja željeza neki od autora koriste dodatak amonijum-hlorida.

Određivanje molibdena ispitivali su Thomerson i Price⁷, Mostyn i Cunningham⁸ i Kirkbright, Smith i West⁹, a određivanje mangana Belcher i Kinson¹⁰ i Tyou i Catoul¹¹. Uzorke rastvaraju ili u $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, ili u $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ (3 : 1 : 1 : 1) (kada ima W)⁷ ili u $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, ili u $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ¹⁰, uz nekoliko kapi HNO_3 ¹¹. Neki autori u standard dodaju amonijum-hlorid⁸, a neki željezo.⁹ Kinson i Belcher¹² su određivali nikl u čeliku u plamenu acetilen- N_2O iz uzorka rastvaranog u H_3PO_4 . Dobili su zakrivljenu kalibracionu krivu.

Knight i Pyzyna¹³ su vršili određivanje Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si, V i W u alatnom čeliku. Uzorak su rastvarali u $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ (3 : 1 : 1 : 1). Rezultati su upoređivani sa rezultatima rentgenske fluorescencije i emisione spektrografije. Postupak je primijenjen i za određivanje Al, As i Sn.

Husler¹⁴ je određivao Cr, Mn, Mo, V i W u alatnim i srednje legiranim čelicima. Relativna greška određivanja bila je manja od 3%. NBS-standardi rastvarani su u $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ i u polietilenskim sudovima bili su stabilni više od šest nedelja. U standarde je dodavao željezo, kiseline i 1000 μg kaliuma na ml, radi uklanjanja smetnji. U nekim slučajevima, kod primjene plamena acetilen- N_2O , konstatovano je da HF i Fe jako povećavaju osjetljivost, dok je uticaj kaliuma neznatan.

Welcher i Kriege¹⁵ su određivali Al, Cr, Co, Fe, Mo, Nb, Ta, Ti, V i W u visokotemperaturnim legurama na bazi nikla. Detaljno je ispitan uticaj osnovne komponente i uslovi postizanja maksimalne tačnosti. Uzorci su rastvarani u $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, a uzorci bez volframa u carskoj vodi.

Scholes¹⁶ je dao pregled primjene AAS za određivanje Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Cd i Pb do 1967. g.

Nall, Brumhead i Whitham¹⁷ su dali šemu AAS određivanja Cr, Mo, Mn, Ni i Cu u svim tipovima čelika, u plamenu acetilen—vazduh, iz jedne odvage od 1 g/100 ml. Uzorci se rastvaraju u HCl, uz dodatak HNO_3 . Nerastvorni dio se filtruje. Shema je ispitana na BCS-standardima nisko, srednje i visoko-legiranih čelika.

EKSPERIMENTALNI DIO

Aparatura. Sva mjerenja su vršena na AA-spektrofotometru firme Perkin-Elmer, model 403.

Uzorci čelika. Ispitivanja su vršena na uzorcima standarda proizvodnje ČDK (ČSSR), NBS (SAD) i BCS (Engleska), čiji je kemijski sastav dat u tabeli 1.

Način rada

Za rastvaranje čelika koji ne sadrže volfram i kobalt, osim čelika NBS-121, kao najbolji pokazao se postupak rastvaranja 0,5 g uzorka u 25 ml smjese (3 : 1) 60%—tne HClO_4 i (1 : 1) HNO_3 (Rastvarač 1), koji su predložili Sabioncello i Filipović¹⁸. Vršiti se postepeno zagrijavanje do bijelih para.

Za visoko-legirani hrom-nikleni čelik NBS-121, potpuno rastvaranje je ostvareno sa 0,5 g uzorka u 15 ml HCl uz postepeno zagrijavanje, a zatim je vršena oksidacija dodavanjem kap po kap HNO_3 do prestanka burne reakcije (Rastvarač 2). Zagrijavanje se zatim nastavlja do istjerivanja smeđih oksida nitrogena.

Postupak je, u stvari, izvjesna modifikacija postupka koji su koristili Beyer za Cr i Ni u sivom livu i čeliku, Barnes⁴ kod određivanja Cr u nisko-legiranim čelicima, te Sprague i Slavin kod određivanja nikla u željezu i čeliku.

Tabela 1.

Pregled i sastav uzoraka čelika

Oznaka standarda	Kemijski sastav standarda, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Co	Mo	V	Ostalo
<u>ČDK</u>										
ČDK-154A	0,25	0,90	1,32	2,52	0,12	0,19	-	0,14	0,62	0,01 Ti
ČDK-158A	0,17	0,88	0,90	1,85	1,14	0,20	-	1,17	0,35	0,01 Ti
ČDK-161A	0,25	0,46	0,37	0,47	5,10	0,21	-	0,42	0,10	0,12 Ti
<u>NBS</u>										
NBS-121	0,038	0,64	1,31	17,58	10,51	0,14	-	0,16	0,048	0,42 Ti
NBS-1539	0,902	0,270	0,192	3,72	0,168	0,094	8,47	8,85	2,06	1,76 W
NBS-134A	0,808	0,323	0,218	3,67	0,088	0,101	-	8,35	1,25	2,00 W
NBS-S0G	0,719	0,311	0,342	4,13	0,069	+	-	0,082	1,16	0,022 Ti 18,44 W
<u>BCS</u>										
BCS-409	0,11	1,07	0,48	1,22	3,14	0,23	-	0,77	0,028	-
BCS-241/2	0,84	0,21	0,27	5,35	0,15	0,08	5,70	0,53	1,59	19,90 W

Visoko-legirani čelici koji sadrže volfram, poslije isprobavanja nekoliko postupaka rastvaranja^{7, 13, 14, 19}, ostavljali su jedan nerastvorni dio, vjerovatno karbid. Potpuno rastvaranje ovih čelika (0,1–0,2 g) postignuto je sa smjesom 20 ml konc. HCl, 2 ml konc. HNO₃, 2 ml HF i na kraju 1–2 ml konc. NH₃ (Rastvarač 3). Postupak je kombinacija postupaka opisanih kod Kirkbright, Smith i West-a⁹, Husler-a¹⁴ i Sabioncello i Filipovića¹⁸. Poslije razaranja nerastvornog dijela javlja se bijeli talog, vjerovatno volframove kiseline, koji se rastvara dodavanjem amonijaka.

Radni parametri na aparatu, kao što su talasna dužina, pukotina, pritisak i protok goriva i oksidansa, kao i vrsta plamenika, korišćeni su po uputstvima iz literature²⁰, sem za hrom u visoko-legiranim čelicima NBS-134A, NBS-1539, NBS-SOC i BCS-241/2, za koji su parametri utvrđeni vlastitim ispitivanjem (protok acetilena 4,25 l/min, a protok zraka 23,7 l/min). Sa N₂O kao oksidansom određivani su Mo, V i W, ostali sa zrakom.

Postupak pripreme uzoraka za analizu prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2.

Uzorak	Rastvarač	Količina uzorka g/ml	R a z b l a ž e n j e		
			bez	10x	100x
ČDK-154A	br.1	0,5/100	Ni, Mo, V	Cr, Mn	-
ČDK-158A	br.1	0,5/100	V	Mn, Cr, Ni, Mo	-
ČDK-161A	br.1	0,5/100	Mo, V	Mn, Cr, Ni	-
BCS-409	br.1	0,5/100	Mo	Mn, Cr, Ni	-
NBS-121	br.2	0,5/100	Mo	Mn	Cr, Ni
NBS-1539	br.3	0,1/100	V, Mo	Cr, Co	-
	br.3	0,2/100	W	-	-
NBS-800	br.3	0,1/100	V, W	Cr	-
NBS-134A	br.3	0,2/50	W	Cr, Mo, V	-
BCS-241/2	br.3	0,1/100	V, W	Cr, Co	-

Dobijeni rezultati upoređivani su sa kalibracionim krivama. Za izradu ovih krivih za niki, kobalt, hrom, mangan i vanadium korišćeni su standardni vodeni rastvori odgovarajućih soli firme Merck, koji sadrže 1000 ppm datog metala. Za molibden je korišćen rastvor (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, a za volfram rastvor Na₂WO₄·2H₂O. Rastvori za kalibracione krive pravljani su razblaživanjem standardnih rastvora tako da dobijene koncentracije leže unutar optimalnog područja koncentracija za AAS-određivanje datog metala.²⁰ U našim pokusima u rastvore za kalibracionu krivu svakog elementa dodavana je odgovarajuća količina rastvora spektrografski čistog željeza, rastvorenog u kiselini, kao i odgovarajuća kiselina. Nikakve druge supstance nisu dodavane za suzbijanje interferencija.

Osnovni podaci o kalibracionim krivama dati su u tabeli 3. Parametri baždarnih pravaca izračunati su po metodi regresione analize²¹.

Tabela 3. Podaci o kalibracionim krivama (KK)

KK za ele- ment i ra- stvarač	Oblast. koncent. /ppm (broj etal.)	Parametri KK		Osjetlj.odr. /ppm.digit ⁻¹	KK pri- mijenje- na na odr. čelika
		Odječak /digit	Nagib /digit.ppm ⁻¹		
Ni-1 Rastv.2	2 - 20 (5)	-0,44+ 0,83	10,00+ 0,07	0,10	NBS-121
Ni-2 Rastv.1	2 - 25 (6)	0,00+ 0,00	1,00+ 0,00	1,00	CDK-154A CDK-158A CDK-161A BCS-409
Co Rastv.3	4 - 15 (5)	1,82+ 0,51	2,68+ 0,06	0,37	BCS-241/2 NBS-1539
Cr-1 Rastv.1	2 - 25 (6)	-0,37+ 0,49	5,07+ 0,03	0,20	CDK-154A CDK-158A CDK-161A BCS-409
Cr-2 Rastv.2	2 - 20 (5)	1,14+ 1,02	4,76+ 0,08	0,21	NBS-121
Cr-3 Rastv.3	2 - 20 (5)	0,00+ 0,00	5,00+ 0,00	0,20	NBS-134A NBS-1539 NBS-800 BCS-241/2
Mn-1 Rastv.1	2 - 20 (5)	0,25+ 0,30	3,48+ 0,03	0,29	CDK-154A CDK-158A CDK-161A BCS-409
Mn-2 Rastv.2	2 - 20 (5)	-0,07+ 1,35	5,87+ 0,11	0,17	NBS-121
Mo-1 Rastv.1	10 -100 (6)	0,16+ 0,70	0,87+ 0,01	1,15	CDK-154A CDK-158A CDK-161A BCS-409
Mo-2 Rastv.2	5 - 30 (5)	-0,27+ 0,59	2,99+ 0,03	0,33	NBS-121
Mo-3 Rastv.3	10 -100 (6)	0,00+ 0,00	1,00+ 0,00	1,00	NBS-134A NBS-1539
V-1 Rastv.1	5 -100 (6)	0,49+ 0,40	0,98+ 0,01	1,02	CDK-154A CDK-158A CDK-161A
V-2 Rastv.3	5 - 30 (5)	8,11+ 5,67	3,24+ 0,31	0,31	NBS-134A
V-3 Rastv.3	5 - 25 (5)	0,40+ 0,38	0,96+ 0,02	1,04	NBS-1539 NBS-800 BCS-241/2
W Rastv.3	50 -400 (5)	-0,57+ 0,60	0,21+ 0,00	4,88	NBS-134A NBS-1539 NBS-800 BCS-241/2

REZULTATI I DISKUSIJA

Osam uzoraka čelika analizirano je u po šest, a jedan uzorak u pet paralelnih određivanja za svaki određivani element. Srednje vrijednosti dobijenih rezultata za sadržaj pojedinih elemenata podvrgnute su statističkoj obradi po metodi regresione analize²¹, radi dobijanja 95^o/_o-tnih granica povjerenja srednjih vrijednosti sadržaja (GP 95^o/_o), s obzirom na primijenjenu kalibracionu krivu, dok je rasipanje pojedinačnih rezultata za sadržaj pojedinih elemenata u paralelnim određivanjima izraženo pomoću relativne standardne devijacije serije u procentima (RSD^o/_o). Dobijeni rezultati analiza i podaci o preciznosti određivanja dati su u tabeli 4.

Iz dobijenih rezultata može se izvući nekoliko zaključaka.

— Postignuta tačnost određivanja u većini slučajeva je zadovoljavajuća. Najveće apsolutno odstupanje (0,4^o/_o) u odnosu na vrijednost atesta javlja se kod volframa u uzorku BCS-241/2, gdje je i sadržaj volframa najveći. Zatim dolazi kobalt u uzorku NBS-1539, sa razlikom od 0,25 apsolutnih procenata, dok se kod većine ostalih određivanja razlike u apsolutnim procentima kreću u granicama 0,10—0,02^o/_o.

— U pogledu preciznosti metode, odnosno širine 95^o/_o-tnih granica povjerenja za dobijene srednje vrijednosti sadržaja elemenata, izgleda da se određivani elementi mogu grubo podijeliti na grupu Ni, Co, Cr i Mn, kod koje se ove granice povjerenja u svim uzorcima kreću od $\pm 0,00$ do $\pm 0,40$ (najčešće $\pm 0,20$ do $\pm 0,30$), i grupu Mo, V i W, kod koje se ove granice većinom kreću od $\pm 0,92$ do $\pm 3,85$ za Mo i V, dok su kod volframa čak od $\pm 6,61$ do $\pm 9,84$. Interesantno je primijetiti da se ova podjela slaže sa podjelom prema vrsti plamena u kojem je vršeno određivanje pojedinih elemenata. Naime, Ni, Co, Cr i Mn su određivani u plamenu acetilen—vazduh, a Mo, V i W u plamenu acetilen—N₂O. Izgleda da je to vezano sa osjetljivošću mjerenja, jer su granice povjerenja najšire kod volframa, gdje je osjetljivost mjerenja daleko najmanja.

— U pogledu reproduktivnosti pojedinačnih rezultata za sadržaj pojedinih elemenata, izražene preko relativne standardne devijacije, situacija je znatno drukčija. Naime, ovde nema neke bitnije razlike između variranja RSD za pojedine elemente u raznim uzorcima, jer se manje—više kod svih javljaju i male i velike vrijednosti. Izgleda, ipak, da se veće vrijednosti RSD javljaju većinom pri manjim sadržajima elemenata u pojedinim uzorcima.

Inače, kao i uvijek, jedan od glavnih problema kod ovakvih analiza jeste postupak rastvaranja uzoraka čelika, koji se mora podesiti prema sastavu čelika.

Tabela 4.

Oznaka stand.	Naziv pokazatelja	Pokazatelji po pojedinim elementima %						
		Ni	Co	Cr	Mn	Mo	V	W
ČDK-154A	Vred.atesta	0,12	-	2,52	1,32	0,14	0,62	-
	Sred.vred.	0,13	-	2,51	1,31	0,14	0,61	-
	GP(95%)	$\pm 0,00$	-	$\pm 0,20$	$\pm 0,22$	$\pm 2,35$	$\pm 0,95$	-
	RSD(%)	12,87	-	0,44	0,84	0,00	1,80	-
ČDK-158A	Vred.atesta	1,14	-	1,85	0,90	1,17	0,35	-
	Sred.vred.	1,15	-	1,84	0,92	1,20	0,33	-
	GP(95%)	$\pm 0,00$	-	$\pm 0,21$	$\pm 0,24$	$\pm 2,37$	$\pm 1,08$	-
	RSD(%)	1,82	-	1,46	0,00	0,00	3,32	-
ČDK-161A	Vred.atesta	5,10	-	0,47	0,37	0,42	0,10	-
	Sred.vred.	5,19	-	0,47	0,37	0,42	0,10	-
	GP(95%)	$\pm 0,00$	-	$\pm 0,28$	$\pm 0,29$	$\pm 2,02$	$\pm 1,22$	-
	RSD(%)	0,47	-	2,33	5,00	3,01	0,00	-
BCS-409	Vred.atesta	3,14	-	1,22	0,48	0,77	0,02	-
	Sred.vred.	3,14	-	1,18	0,50	0,79	-	-
	GP(95%)	$\pm 0,00$	-	$\pm 0,21$	$\pm 0,28$	$\pm 1,73$	-	-
	RSD(%)	0,70	-	1,86	6,20	1,39	-	-
NBS-121	Vred.atesta	10,51	-	17,58	1,31	0,16	0,04	-
	Sred.vred.	10,48	-	17,48	1,29	0,19	-	-
	GP(95%)	$\pm 0,23$	-	$\pm 0,09$	$\pm 0,24$	$\pm 0,22$	-	-
	RSD(%)	1,05	-	0,63	0,87	5,88	-	-
NBS-1539	Vred.atesta	0,16	8,47	3,72	0,19	8,85	2,06	1,76
	Sred.vred.	-	8,23	3,67	-	8,76	2,17	1,72
	GP(95%)	-	$\pm 0,36$	$\pm 0,00$	-	$\pm 0,00$	$\pm 0,92$	$\pm 9,84$
	RSD(%)	-	1,83	1,41	-	0,96	2,39	1,62
NBS-134A	Vred.atesta	0,08	-	3,67	0,21	8,35	1,25	2,00
	Sred.vred.	-	-	3,69	-	8,42	1,33	1,93
	GP(95%)	-	-	$\pm 0,00$	-	$\pm 0,00$	$\pm 3,85$	$\pm 8,57$
	RSD(%)	-	-	1,33	-	0,50	1,17	5,35
NBS-80C	Vred.atesta	0,06	-	4,13	0,34	0,08	1,16	18,44
	Sred.vred.	-	-	4,06	-	-	1,23	18,53
	GP(95%)	-	-	$\pm 0,00$	-	-	$\pm 0,77$	$\pm 6,66$
	RSD(%)	-	-	1,28	-	-	4,21	0,56
BCS-241/2	Vred.atesta	0,15	5,70	5,35	0,27	0,53	1,59	19,90
	Sred.vred.	-	5,65	5,37	-	-	1,67	20,30
	GP(95%)	-	$\pm 0,40$	$\pm 0,00$	-	-	$\pm 0,75$	$\pm 6,61$
	RSD(%)	-	2,91	1,92	-	-	3,10	1,95

LITERATURA

1. Sprague S. and Slavin W., *Atomic Absorption Newsletter* 3 (1964) 72.
2. Taylor R., *Amer. Lab.*, (1970) Nov. 33.
3. Beyer M., *Atomic Absorption Newsletter*, 3 (1964) 73; 4 (1965) 212.
4. Barnes L., Jr., *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1083.
5. Reid J. and Goldrich D., *Colvilles Research Report* (1967) 12/2.
6. Kinson K., Hodges R. J. and Belcher C. B., *Anal. Chim. Acta*, 29 (1963) 134.
7. Thomerson D. R. and Price W. J., *Analyst*, 96 (1971) 321.
8. Mostyn R. A. and Cunningham A. F., *Anal. Chem.*, 38 (1966) 121.
9. Kirkbright F., Smith A. M. and West T. S., *Analyst*, 91 (1966) 700.
10. Belcher G. and Kinson K., *Anal. Chim. Acta*, 30 (1964) 483.
11. Tyou P. et Cotoul P., *La Metallurgie*, 98 (1966) 271.
12. Kinson K. and Belcher C. B., *Anal. Chim. Acta*, 30 (1964) 64.
13. Knight D. M. and Pyzyna M. K., *Atomic Absorption Newsletter*, 8 (1969) 131.
14. Husler J., *Atomic Absorption Newsletter*, 10 (1971) 60.
15. Welcher G. and Kriege H., *Atomic Absorption Newsletter*, 8 (1969) 97.
16. Scholes P. H., *Analyst*, 93 (1968) 197.
17. Nall W. R., Brumhead D. and Whitham R., *Analyst*, 100 (1975) 555.
18. Sabloncello P. i Filipović I., *Laboratorijski priručnik*, II dio, Nahladni zavod Hrvatske, Zagreb, 1948, str. 85 i 201.
19. *Handbuch für das Eisenhütten Laboratorium*, Bd. 2, Verlag Stahle'sen, Düsseldorf, 1966.
20. *Analytical Methods for AAS*, Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut, USA, 1968.
21. Doerfel K., *Statistika v analitičkoj hemiji*, «Mir», Moskva, 1969, str. 178—180 i 189—190.

SUMMARY

The Determination of Nickel, Cobalt, Chrome, Manganese, Molybdenum, Vanadium, and Tungsten in Alloy Steels with Low and High Content of Alloy Element by Atomic Absorption Spectroscopy

E. Skaljić and M. Savić

The content of nickel, cobalt, chrome, manganese, molybdenum, vanadium, tungsten as alloy elements in nine standard samples of alloy steels were determined by atomic absorption spectroscopy. The determination of all these alloy elements was made in the same originally weighed-in quantity of sample. The methods of dissolving samples of different steels were investigated in order to find the best ones; the precision of calibration curves, the confidence limits of results and the relative standard deviation of series of parallel determinations were ascertained.

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

Received November 21, 1977.

BAZNO KATALIZIRANA HIDROLIZA ACETAMIDA U SISTEMU VODA—METANOL

B. Skundrić, J. Penavin, N. Čegar

Primljeno 27. decembra 1977.

TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET BANJA LUKA — JUGOSLAVIJA

Kinetika hidrolize acetamida, uz natrijum hidroksid kao katalizator, praćena je u mješovitom rastvaraču voda—metanol, pri čemu je molski razlomak alkohola varirao od 0,0 do 0,6. Uz pretpostavku da važi mehanizam koji je predložio Laidler sa saradnicima, diskutovani su neki aspekti ponašanja kinetike ove reakcije. Nađeno je da ΔG^* raste, da raste i ΔH^* , dok ΔS^* opada sa porastom sadržaja metanola u rastvaraču. Funkcionalna zavisnost $\log k$ od $1/D$, umjesto pravca, daje dva pravca koja se sijeku kod $X_{alk} = 0,27$, odnosno, kada na jednu molekulu dolaze dvije molekule vode. Postojanje dva koeficijenta pravca objašnjava se promjenom osobina rastvarača.

Hidroliza amida je ispitivana i kao bazno katalizirana i kao kiselinsko katalizirana reakcija i uz različite uslove ali uglavnom u vodenom mediju. Tek poneki rad se odnosi na nevodene rastvarače, a još su rjeđi radovi koji se odnose na mješovite rastvarače¹⁻⁵. Mješoviti rastvarači su pogodni i radi toga što omogućuju kontinuiranu promjenu dielektrične konstante medija, pa se u njima uspješno može pratiti uticaj rastvarača na brzinu reakcije. Kako je dielektrična konstanta jedan od odlučujućih parametara jonizirajuće moći rastvarača, to se praćenjem uticaja dielektrične konstante na brzinu reakcije može provjeravati ne samo važenje Hyghes-Ingold-ove kvalitativne teorije^{9, 10} za dati slučaj, nego i važenje nekih kvantitativnih teorija koje daju uticaj rastvarača na brzinu reakcije^{7, 8}.

U ovome radu je ispitana zavisnost konstante brzine reakcije i aktivacionih parametara od sastava mješovitog rastvarača voda—metanol, za bazno kataliziranu reakciju hidrolize acetamida.

EKSPERIMENTALNI DIO

Acetamid, firme Merck, prečišćen je prekrystalizacijom iz alkohola; metanol je bio p. a. (Merck), a destilovana voda propuštena je kroz kolonu sa jonolizmjenjivačkim smolama, tako da je provodljivost bila manja od $5 \cdot 10^{-7}$ mho/cm.

Reakcija je II reda, ali su uslovi eksperimenta bili tako podešeni, da se je odvijala kao reakcija pseudo I reda. To je postignuto tako što je koncentracija katalizatora bila za faktor 100 veća od koncentracije acetamida. Koncentracija acetamida, u reakcionoj smješi, bila je uvijek $5 \cdot 10^{-3}$ M, a koncentracija NaOH koji je služio kao katalizator, bila je 0,4325 M. Katalizator u ovako velikom višku učinio je i vrijednost jonske sile, praktično, konstantnom.

Temperatura reakcione smješe održavana je sa tačnošću od $\pm 0,05^\circ \text{C}$ pomoću Höppler-ovog ultratermostata. Reakcija je praćena na temperaturama od 320, 325 i 330 K. Na osnovu temperaturske zavisnosti konstante brzine reakcije računati su aktivacioni parametri.

Kinetika je praćena tako što su u različitim vremenskim intervalima, od reakcione smješe za analizu uzimani alikvoti od 5,0 ml, neutralisani ekvivalentnom količinom hlorovodonične kiseline, razblaženi do 50 ml i na to je dodavan 1,0 ml Nessler-ovog reagensa. Analiza je vršena spektrofotometrijski, mjerenjem optičke gustoće na 4.400 Å, na spektrofotometru Bausch & Lomb 340. Boja je razvijana 10 minuta.

REZULTATI I DISKUSIJA

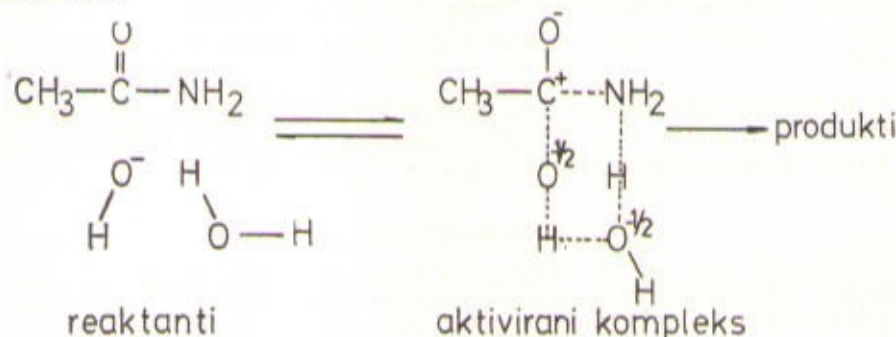
Sumarni pregled srednjih vrijednosti konstanti brzine reakcije I reda, na tri temperature u zavisnosti od sastava rastvarača dat je na tabeli I. Opadanje konstante brzine reakcije sa porastom sadržaja alko-

TABELA I

Specifična brzina hidrolize acetamida u zavisnosti od sastava rastvarača voda—metanol i temperature. Koncentracija katalizatora NaOH je 0,4235 M

Sastav rastvarača X metanola	Konstanta brzine reakcije $\cdot 10^5 \cdot \text{s}^{-1}$		
	318 K	323 K	328 K
0,00	8,98	12,57	17,73
0,05	7,33	—	—
0,10	5,24	—	—
0,20	3,86	5,39	7,73
0,30	2,47	—	—
0,40	1,92	2,94	3,71
0,50	1,53	—	—
0,60	1,37	2,07	2,52

hola u rastvaraču može se objasniti već i kvalitativnom Hughes-Ingold-ovom teorijom. Ako se Laidler-ov mehanizam⁸ specificira na reakcije amida ili još bolje na baznu hidrolizu acetamida, dobije se sljedeći mehanizam:



Na osnovu ovoga mehanizma lako se može zaključiti da je aktivirano stanje daleko polarnije od reaktanata, pa, u tom slučaju, Hughes-Ingold-ova teorija predviđa smanjenje brzine reakcije pri prelazu u rastvarač manje jonizacione moći, a sigurno je da dodatak metanola u vodu ima za posljedicu smanjenje jonizacione moći sredine.

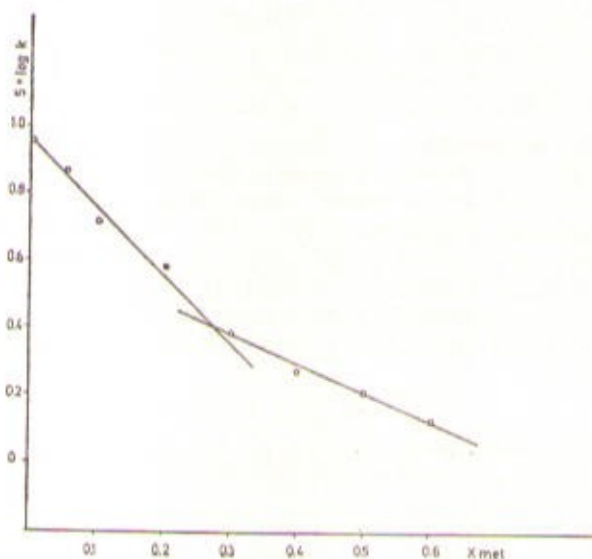
Aktivacioni parametri u zavisnosti od sastava rastvarača dati su u tabeli II i vidi se da rastu svi izuzev entropije aktivacije koja opada. Porast ΔG^* je u skladu sa smanjenjem brzine reakcije u rastvaraču bogatijem metanolom. Predznaci ΔH^* i ΔS^* su takvi da oba djeluju u pravcu povećanja ΔG^* . Smanjenje entropije aktivacije ukazuje da je na promjenu sastava rastvarača osjetljiviji aktivirani kompleks nego reaktanti. Smanjenje entropije aktiviranog kompleksa može se tumačiti time, da u solvataciji aktiviranog kompleksa sada učestvuju i voda i metanol.

TABELA II

Tabela aktivacionih parametara E_a , ΔG^* , ΔH^* i ΔS^* u zavisnosti od sastava rastvarača

Sastav rastvarača X metanola	E_a J/mol	ΔG^* J/mol	ΔH^* J/mol	ΔS^* J/K mol
0,00	$5.808 \cdot 10^4$	$8.148 \cdot 10^4$	$5.540 \cdot 10^4$	-80,748
0,20	$5.938 \cdot 10^4$	$8.374 \cdot 10^4$	$5.669 \cdot 10^4$	-83,720
0,40	$6.049 \cdot 10^4$	$8.557 \cdot 10^4$	$5.780 \cdot 10^4$	-85,938
0,60	$6.141 \cdot 10^4$	$8.652 \cdot 10^4$	$5.873 \cdot 10^4$	-86,064

Nasuprot ovim, manje ili više kvalitativnim zaključivanjima, Laidler sa saradnicima je dao realizaciju za kvantitativno tretiranje uticaja rastvarača na brzinu reakcije i testirao je na reakcijama hidrolize estera, amida i anilida. Po toj relaciji postoji linearna zavisnost $\log k$ od $1/D$, a koeficijent pravca daje mogućnost računanje radijusa aktiviranog kompleksa. Pošto se u ovome radu nije išlo za računanjem radijusa aktiviranog kompleksa, a kako je $1/D$ smješe voda—metanol proporcionalno sa molskim razlomkom alkohola, $\log k$ je koreliran sa molskim razlomkom metanola. Na osnovu radova Laidler-a i saradnika mogla se očekivati linearna zavisnost u cijelom području sastava mješovitog rastvarača, ali takav rezultat je izostao. Pokazalo se je da linearna zavisnost postoji, ali da postoje dva koeficijenta pravca, tj. da funkcionalna zavisnost ima lom kod određenog sastava rastvarača (sl. 1). Interesantno je da se ovaj lom u granicama eksperimentalnih grešaka slaže sa maksimum viskoznosti sistema voda—metanol, tj. blisko je vrijednosti $X_{max}=0,27$. Kod toga molskog razlomka na 1 molekulu metanola dolazi 1,5 molekula vode, pa je ponašanje brzine reakcije kao da se radi o dva mješovita rastvarača. U prvom dijelu (gdje je veći pad brzine reakcije) voda — smješa voda metanol odnosa 1 : 1,5 i u drugom dijelu (sa blažim padom brzine reakcije) rastvarač bi bio sastavljen od smješe voda metanol odnosa 1 : 1,5



Slika 1. Zavisnost logaritma konstante brzine bazne hidrolize acetamida u smjesi voda—metanol od molskog razlomka metanola

i metanola. Za svaki od ovih »mješovitih rastvarača« dobije se linearna funkcionalna zavisnost $\log k$ o molskom razlomku metanola, a to znači i $\log k$ o $1/D$. Kako se pri tome mijenja i nagib pravca, to bi se mijenjao i radijus aktiviranog kompleksa računatog preko nagiba pravca, a to ima smisla uz pretpostavku da se mijenja karakter rastvarača.

Blagi lom funkcionalne zavisnosti $\log k$ o $1/D$ može se registrovati i na grafovima koje prezentiraju Laidler i saradnici⁸ za rastvarač voda—metanol. Ovde se mora naglasiti da su ovi lomovi za neke druge rastvarače daleko izraženiji nego za metanol i etanol¹¹.

Sličan lom pomenute funkcionalne zavisnosti o sastavu rastvarača mora se, jasno, naći i za aktivacione parametre.

LITERATURA

1. P. D. Bolton, J. R. Wilson, *Aust. J. Chem.*, **188** (1965) 795.
2. P. D. Bolton, *Aust. J. Chem.*, **19** (1966) 1013.
3. P. D. Bolton, G. L. Jackson, *Aust. J. Chem.*, **24** (1971) 969.
4. J. W. Barnett, C. J. Hyland, C. J. O. Connor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **12** (1972) 720.
5. D. C. Zavoianu, *Rev. Chim.*, **22** (1971) 464.
6. M. A. Azim, M. B. Ilahi, *J. Nat. Sci. Math.*, **4** (1964) 193.
7. M. M. Elsemongy, *Z. Phys. Chem.*, **84** (1973) 294.
8. K. J. Laidler, P. A. Landskroener, *Trans. Faraday Soc.*, **52** (1956) 200.
9. E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* (1935) 244. Citirano prema 10.
10. J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Tokyo 1962, p. 73.
11. B. Škundrić, N. Cegar, J. Penavin (nepublikovan rad).

SUMMARY

Base Catalysed Hydrolysis of Acetamide in a Mixed Methanol-Water Solvent System*B. Skundrić, J. Penavin and N. Čegar*

The base hydrolysis of acetamide has been investigated in a mixed solvent system methanol-water of 0,0 to 0,6 mole fraction of methanol. The interpretation of kinetic results has been based on Laidler's mechanism for the hydrolysis of amides. Plot of $\log k$ against $1/D$ gives two different experimental slopes, one in mole fraction range of 0,0 to 0,27 methanol and another from 0,27 to 0,6 methanol in the mixed solvent. These results are discussed in terms of the characteristics of solvents.

TECHNOLOGICAL FACULTY,
UNIVERSITY OF BANJA LUKA,
YUGOSLAVIA

Received December 27, 1977.

AROMATIZACIJA NA UO_3 — γ Al_2O_3 KATALIZATORU

B. Skundrić, T. Ribar i M. Španić

Primljeno 27. decembra 1977.

TEHNOLOŠKI FAKULTET, BANJA LUKA I PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET,
SARAJEVO, JUGOSLAVIJA

Pripremljen je UO_3 katalizator na γ Al_2O_3 kao nosaču katalizatora. Katalizator je testiran na reakciji dehidrogenizacije cikloheksana u benzen u integrainom, protočnom reaktoru. Refraktometrijski je analiziran kondenzat koji se dobije hlađenjem produkata smjesom voda—leđ. Traženi su optimalni uslovi reakcije, regeneracije i aktivacije katalizatora. Rezultati su diskutovani s obzirom na vjerovatno oksidaciono stanje katalizatora, a katalitička aktivnost je komparirana sa Cr_2O_3 katalizatorom. Mjerena je specifična površina prije i poslije reakcije i nađen drastičan pad površine za vrijeme rada katalizatora.

U literaturi nema mnogo podataka o katalitičkoj aktivnosti urana i njegovih spojeva naročito ako poredimo sa ostalim elementima podgrupe VI grupe Periodnog sistema elemenata. U svojoj podgrupi, uran zauzima posebno mjesto i radi toga što je on jedini f-prelazni element (svi ostali su d-prelazni elementi i imaju izrazita katalitička svojstva).

Oksidni uranski katalizatori spominju se kod reakcija izotopske razmjene¹, nekih reakcija polimerizacije¹, razlaganja² i oksidacije^{3,4}. UO_3 je, između ostalog, citiran i kao dodatak miješanom bakarnom katalizatoru za reakciju hidrogenacije benzena u cikloheksan⁵. Sve ovo je bio razlog da se ispituje reakcija dehidrogenacije cikloheksana u benzen na UO_3 katalizatoru. Kao nosač UO_3 katalizatora korišten je γ Al_2O_3 .

EKSPERIMENTALNI DIO

Nosač katalizatora, γ - Al_2O_3 , pripreman je na slijedeći način. Aluminijum-hidroksid je taložen iz 30% -tne vodene otopine aluminijum-nitrata sa amonijakom kod pH-vrijednosti 6,5 i talog je ispiran 2,5% -tnim amonijum-nitratom. Sušenje i žarenje taloga vršeno je u nekoliko faza. Prvo je temperatura sušenja lagano dizana do 100° C i na toj temperaturi ostavljena 24 sata. Dalje sušenje je vršeno uz blagi vakuum (cca 20 Tora) na 100° C kroz 8 sati, a potom je temperatura lagano dizana na 500° C (kroz 5 sati). Na koncu se talog žari, sada bez vakuuma, 4 sata na 600° C. Od usiñjenog taloga za tabletiranje je uzimana frakcija zrna veličine od 0,065 do 0,125 mm. Tabletiranje je vršeno bez ikakvih dodataka, promjer tablete je bio 8 mm, a prosječna težina 0,26 g. Tabletirano je na uređaju firme WILHELM FETTE BECK tipa El uz maksimalni pritisak.

Katalizator je na nosač nanošen metodom impregnacije. Za dobivanje UO_3 polazilo se od UO_2 * koji je otapan u azotnoj kiselini. Tablete nakvašene uranil-nitratom sušene su 24 sata na $100^\circ C$, a potom na $450^\circ C$ kako bi uranil-nitrat prešao u UO_3 . Odnos $U : Al_2O_3$ je bio 1 : 100.

Katalitička reakcija konverzije cikloheksana u benzen praćena je u protočnom integralnom reaktoru. Punjenje reaktora je sadržavalo sloj od 5 cm staklenih perli, zatim 8 cm katalizatora (cca 20 g) i ponovo 8 cm staklenih perli. Produkti reakcije su hladeni prvo vodom, a potom smjesom voda—led. Kondenzat je analiziran refraktometrijski. Svaki pojedinačni eksperiment trajao je 1 sat i za to vrijeme je kroz reaktor propušteno 6,25 ml ili 4,85 g cikloheksana.

Regeneracija katalizatora je vršena žarenjem u struji vazduha na temperaturi od $500^\circ C$, a za većinu eksperimenata, aktivacija je izvršena u struji vodika od 2040 ml/sat na $550^\circ C$, a trajala je 12 sati. Regeneracija i aktivacija su vršeni nakon što je katalizator radio 12 sati.

REZULTATI I DISKUSIJA

Prvi eksperimenti su vršeni na $450^\circ C$ i pokazalo se da reakcija ne ide. Povišenjem temperature rasli su i konverzija i molsko iskorištenje, ali su bili daleko od zadovoljavajućih vrijednosti. Gornju granicu radne temperature od $550^\circ C$ limitirala je staklena aparatura u kojoj su eksperimenti vršeni. Radi toga su se na toj temperaturi tražili optimalni uslovi aktivacije katalizatora. Kada su jedanput dobiveni, pod tim optimalnim uslovima, aktiviran je katalizator za sve ostale eksperimente.

Odmah se postavlja pitanje u kojem oksidacionom stanju se uran nalazi ako se podvrgne tretmanu kakav je primijenjen kod aktivacije katalizatora.

Prema literaturi⁶ UO_3 već na $502^\circ C$ ireverzibilno prelazi u U_3O_8 . Pri aktivaciji je i temperatura viša, a prisutan je i vodik. Katalitički eksperimenti pokazuju da se ne ostvaruje prelaz u U_3O_8 , jer pod pretpostavkom da je prelaz UO_3 u U_3O_8 ireverzibilan, aktivacija ne bi povećavala katalitičku aktivnost pošto je U_3O_8 daleko manje aktivan katalizator za reakciju dehidrogenizacije cikloheksana⁷, nego što je to UO_3 . Svi ostali uranski oksidi imaju odnos $O : U$ manji od 2,66, koliko ima U_3O_8 , pa je teško pretpostaviti da nastaje neki od njih. Ostaje, dakle, samo prostor između UO_3 i U_3O_8 , ali na osnovu podataka ovoga rada nije moguće tačno reći šta je katalizator.

Rezultati jedne serije mjerenja od 12 eksperimenata predstavljeni su na tabeli I. Odmah je uočljivo da je na početku konverzija (procenat benzena u kondenzatu) visoka, ali molsko iskorištenje (procenat nastanka benzena u odnosu na teoretsku vrijednost izraženu u molovima) nisko. Visoka konverzija je posljedica potpuno svježeg katalizatora, a izrazito nisko molsko iskorištenje je radi toga što tu još uvijek nisu uspostavljene adsorpcione ravnoteže, pa je veliki gubitak supstance. Vremenom količina kondenzata blago raste do maksimalne vrijednosti, a konverzija opada, pa kao rezultat ova dva suprotna djelovanja molsko iskorištenje

* UO_2 korišten u eksperimentima, dobili smo sa Instituta »Jožef Štefan«, Ljubljana, od dr D. Kolara.

TABELA I

Stepen konverzije i molsko iskorištenje za reakciju prelaza cikloheksana u benzen na $UO_2-\gamma Al_2O_3$ katalizatoru. Svaki eksperiment trajao je 1 sat, protok C_6H_{12} je bio 6,25 ml/h, a temperatura $550^\circ C$

Broj eksperimenta	Težina kondenzata u g	Volumen kondenzata u ml	Indeks loma	Procenat benzena u kondenzatu	Molsko iskorištenje u %
1	1,1528	1,2	1,4913	88,5	28,4
2	1,8258	1,8	1,4934	89,5	36,2
3	2,3126	2,6	1,4889	86,5	44,4
4	2,3814	2,6	1,4884	84,5	44,6
5	2,4294	2,8	1,4860	81,0	43,7
6	2,6194	2,7	1,4868	85,0	49,7
7	2,6364	3,0	1,4844	79,5	46,5
8	2,8127	3,2	1,4839	79,0	49,3
9	2,7764	3,1	1,4820	77,5	47,7
10	2,8598	3,2	1,4820	77,5	49,2
11	2,8000	3,2	1,4819	76,5	47,6
12	2,7067	3,0	1,4812	76,0	45,7

TABELA II

Zbirni stepen konverzije i molsko iskorištenje za prelaz C_6H_{12} u C_6H_6 na $UO_2-\gamma Al_2O_3$ katalizatoru. Svaka serija sastoji se od 12 eksperimenata od po 1 sat. Protok C_6H_{12} je 6,25 ml/h, a temperatura $550^\circ C$

Broj serije	Težina kondenzata u g	Volumen kondenzata u ml	Indeks loma	Procenat benzena u kondenzatu	Molsko iskorištenje u %
1	29,5134	32,25	1,4868	82,64	43,06
2	31,9213	34,99	1,4832	78,76	45,30
3	24,4349	26,85	1,4802	82,50	36,60

se ustali na vrijednostima bliskim 50% . U sljedećoj seriji mjerenja slika je veoma slična, ali u serijama poslije ove molsko iskorištenje brzo opada i pored toga što se konverzija zadrži na visokim vrijednostima. Sumarne eksperimentalne vrijednosti za prve tri serije mjerenja date su na tabeli II.

Smanjenje molskog iskorištenja ide paralelno sa smanjenjem količine kondenzata, odnosno sa povećanjem količine volatidnih produkata reakcije. Ovo ukazuje da sa starenjem katalizatora reakcija krekinga postaje sve izraženija, i da su sve izraženije ireverzibilne promjene na površini katalizatora, tj. one koje se opisanom postupkom regeneracije i ponovne aktivacije katalizatora ne mogu više popraviti. Na ovo ukazuje i drastično sniženje specifične površine katalizatora sa vremenom njegovog rada. Specifična površina, mjerena BET metodom adsorpcije azota na temperaturi tečnog azota, za svježe pripremljen katalizator ima vrijednost $140 m^2/g$, a nakon rada od 60 sati ta vrijednost padne na $78 m^2/g$. Ovo nameće zaključak da u toku rada dolazi do promjene strukture površine katalizatora.

Upoređivanjem katalitičke aktivnosti katalizatora na bazi UO_3 sa npr. Cr_2O_3 , koji još uvijek nije najbolji katalizator aromatizacije u ovoj grupi elemenata, dolazi se do konstatacije da je katalizator na bazi UO_3 manje aktivan i da je molsko iskorištenje i do 25% niže nego na kromnom katalizatoru.

LITERATURA

1. A. Clark, *Ind. Eugng. Chem.*, **45** (1953) 1476.
2. M. Kurokačeva, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **44** (1941) 4513.
3. J. J. Jofe, *D. A. N. SSSR*, **118** (1958) 747.
4. T. Ogawa, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **43** (1940) 116.
5. V. N. Ipatieff, *J. Phys. Chem.*, **45** (1941) 440.
6. J. W. Mellor, *A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, volume XII, Longmans, London 1961, p. 45.
7. B. Škundrić, T. Ribar, nepublikovan rad.

SUMMARY

Aromatization on $\text{UO}_3 - \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst

B. Škundrić, T. Ribar and M. Španić

The dehydrogenation of C_6H_{12} to C_6H_6 has been studied in flowing reactor over catalyst based at $\text{UO}_3 - \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. The catalyst was prepared starting from UO_3 . The catalyst showed the best activity after regeneration at 500°C in the air flow and activation at 550°C in the hydrogen flow. Measuring of the surface area of the catalyst before and after reaction showed remarkable decreasing value of surface area.

FACULTY OF TECHNOLOGY, UNIVERSITY
OF BANJA LUKA, YUGOSLAVIA and
INSTITUTE OF CHEMISTRY, FACULTY
OF SCIENCE, UNIVERSITY OF SARAJEVO,
YUGOSLAVIA

Received December 27, 1977.

PROVODLJIVOST ELEKTROLITA U MJEŠOVITOM RASTVARAČU VODA — DIMETILSULFOKSID

T. Ribar i A. Papo

Primljeno 27. decembra 1977.

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

Određena je molarna provodljivost kod beskonačnog razblaženja kalcijum hlorida, kalijum hidroksida i hloridne kiseline na 25° C u mješovitom rastvaraču voda—dimetilsulfoksid. Različite kompozicije mješovitog rastvarača sadržavale su 5—97,5 vol. % dimetilsulfoksida. Waldenov produkt, λ_{∞}^0 , za sva tri elektrolita konstantan je do 40 vol. % dimetilsulfoksida u mješovitom rastvaraču.

Ako se u mješovitom rastvaraču koji čini voda i dipolarno-aprotonski rastvarač dimetilsulfoksid (DMSO) sastav kontinuirano mijenja od čiste vode do rastvarača sa sve većim sadržajem DMSO, struktura vode se narušava a solvatacija iona postaje sve više karakteristična za dipolarno-aprotonsku komponentu¹. Takva promjena strukture rastvarača odražava se na provodljivost iona, posebno na provodljivost H⁺ i OH⁻ iona obzirom da nevodena komponenta neće podržavati štafetni mehanizam provođenja koji je specifičan za te ione. Efekat uticaja mješovitog rastvarača voda—DMSO na provodljivost elektrolita utvrđen je u nizu radova^{2, 3, 4, 5}. U ovom radu taj efekat posmatran je iz korelacije Waldenovog produkta i sastava mješovitog rastvarača te na osnovu klasične interpretacije Waldenovog produkta.

EKSPERIMENTALNI DIO

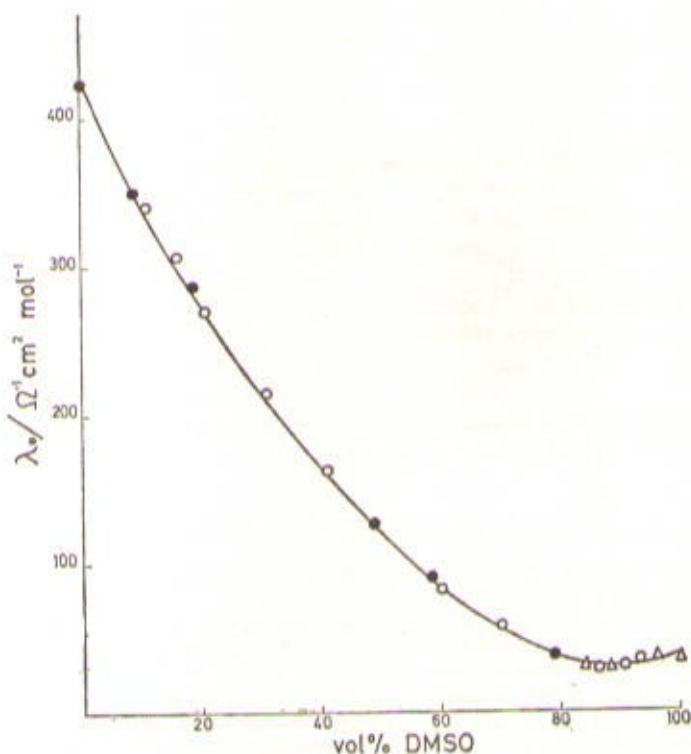
Dimetilsulfoksid, Merck p. a. sa 0,03% vode korišten je bez prethodnog čišćenja. Njegova specifična provodljivost bila je u intervalu $1-2 \cdot 10^{-8} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Mješoviti rastvarač voda—DMSO pripreman je volumetrijski, a najveća specifična provodljivost mješovitog rastvarača nije prelazila $3 \cdot 10^{-8} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Za pripremanje rastvora elektrolita korišteni su vodeni rastvori KOH i HCl te čvrsti, prethodno sušeni KCl, svi analitičke čistoće.

Provodljivost je mjerena komercijalnim konduktometrom »Philips« PW 9501 na 2000 Hz. Celijsa sa platiniziranim platinskim elektrodama imala je konstantu $0,78 \text{ cm}^{-1}$ koja je određena mjerenjem provodljivosti vodenog rastvora KCl. Celijsa

je termostetirana na 25° C a konstantna temperatura je održavana unutar $\pm 0,05^\circ$ C. Podaci za λ_0 dobiveni su ekstrapolacijom za $c=0$ ovisnosti λ_0 od \sqrt{c} , pri čemu je korištena metoda najmanjih kvadrata. Na taj način molarne provodljivosti kod beskonačnog razblaženja određene su sa tačnošću od $\pm 1\%$. Opseg koncentracija mjernih rastvora bio je između $1 \cdot 10^{-2}$ i $1 \cdot 10^{-3}$ M.

REZULTATI I DISKUSIJA

Određene su vrijednosti za molarnu provodljivost kod beskonačnog razblaženja, λ_0 , za KCl, HCl i KOH u različitim smjesama mješovitog rastvarača voda — dimetilsulfoksid. Različite kompozicije mješovitog rastvarača sadržavale su 5—97,5 vol. % dimetilsulfoksida. Rezultati naših mjerenja u dobroj su saglasnosti sa izvanredno preciznim podacima C. Cooka i saradnika⁴ koji su odredili provodljivost HCl u oblasti visokih koncentracija DMSO, a takođe i sa podacima Morela² (Dijagram 1).

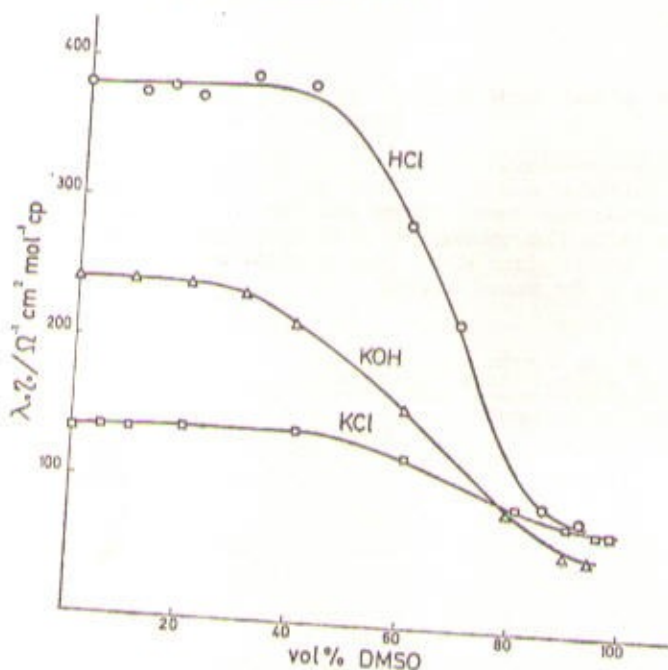


Dijagram 1. λ_0 za HCl u funkciji sastava mješovitog rastvarača H₂O — DMSO (○ — vlastiti podaci, ● — ref. 2, △ — ref. 4).

Provodljivost sva tri supstrata naglo opada sa povećanjem sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču. U rastvaraču sa sadržajem DMSO većim od 60 vol. % provodljivost opada sporije, tako da KCl kod 80 vol. % a HCl i KOH kod 90 vol. % prolaze kroz minimum provodljivosti. Takvo ponašanje provodljivosti elektrolita u sistemu voda — DMSO registrovano je i kod drugih elektrolita.^{2,3,4} Kvalitativna interpretacija takvog trenda svodi se na simultan uticaj tri faktora koja su bitna za provođenje; promjena mehanizma provođenja, promjena viskoznosti rastvarača i, konačno, promjena solvatacije iona.

Promjena viskoznosti djeluje u istom smislu na provodljivost sva tri supstrata. Međutim, dominantan uticaj u sistemu voda — DMSO ima promjena mehanizma provođenja, što se vidi iz veoma velike apsolutne promjene provodljivosti KOH i HCl za koje je karakterističan štafetni mehanizam provođenja u vodi a koji je u mješovitom rastvaraču narušen.

O uticaju sastava rastvarača na promjenu solvatacije iona zaključivali smo iz Waldenovog produkta i njegove klasične interpretacije, po kojoj nepromijenjenom Waldenovom produktu odgovaraju isti Stokesovi radiusi a prema tome i ista solvatacija iona.



Dijagram 2. Waldenov produkt u funkciji sastava mješovitog rastvarača H₂O — DMSO.

Waldenov produkt izračunat je za sve kompozicije mješovitog rastvarača, pri čemu su podaci za viskoznost dobiveni interpolacijom iz podataka

Cowia i Toporowskog⁶. Ako se napravi kriva promjene Waldenovog produkta u funkciji sastava mješovitog rastvarača (Dijagram 2), vidljivo je da je Waldenov produkt približno konstantan do 40 vol. % DMSO u mješovitom rastvaraču, pa je i solvatacija iona do te kompozicije rastvarača nepromijenjena i analogna solvataciji u vodi. U rastvaraču u kome je udio DMSO veći od 40 vol. % Waldenov produkt se kontinuirano smanjuje a solvatacija iona u tom području je specifična za svaku kompoziciju mješovitog rastvarača.

LITERATURA

1. J. A. Parker, *Chem Rev.*, **69** (1969) 1.
2. J. P. Morel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1405.
3. R. Smits, P. Van den Winkel, D. L. Massart, J. Juillard, J. P. Morel, *Anal. Chem.*, **45** (1973) 339.
4. C. Cooke, C. Mc Callum, A. D. Pethibridge, J. E. Prue, *Electrochim. Acta*, **20** (1975) 591.
5. R. Goitein, T. C. Bruice, *J. Phys. Chem.*, **76** (1972) 432.
6. J. M. Cowie, P. M. Toporowski, *Canad. J. Chem.*, **39** (1961) 2240.

SUMMARY

Conductivity of Electrolyte Solutions in Mixed Solvent Water—Dimethylsulphoxide
T. Ribar and A. Papo

The molar conductivity of infinitely diluted solutions of potassium chloride, potassium hydroxide and hydrochloric acid at 25°C in mixed solvent water—dimethylsulphoxide has been determined. The composition of the mixed solvent ranged from 5 to 97,5 volume per cent dimethylsulphoxide. The Walden product $\lambda_{\infty}\eta_0$ was for all the three electrolytes constant up to 40 volume per cent dimethylsulphoxide in the mixed solvent.

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

Received December 27, 1977.

KOAGULACIJSKO DJELOVANJE NIKAL AMONIJAČNIH KOMPLEKSA

S. Heimer i N. Kallay

Primljeno 29. decembra 1977.

FIZIČKO-KEMIJSKI ZAVOD, PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET,
SVEUČILISTE U ZAGREBU, ZAGREB, JUGOSLAVIA — 41001 ZAGREB, p. p. 163

Ispitivano je koagulacijsko djelovanje elektrolitnih smjesa NiSO_4 — NH_3OH i $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ — KNO_3 ili HNO_3 na koloid AgI/I^- u vodenoj sredini. Kritične koagulacijske koncentracije elektrolita određivane su tindalometrijskom metodom. Nađeno je da je koagulacijsko djelovanje nikal amonijačnih kompleksa izrazitije od nikal aquo kompleksa. Kritična koagulacijska koncentracija $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ne zavisi o dodatku HNO_3 , a slabo se mijenja s promjenom koncentracije KNO_3 .

UVOD

Stabilnost liofobnih koloida zavisi o mnogobrojnim faktorima. Za čvrste koloidne čestice dispergirane u tekućoj fazi to su svojstva i čvrste i tekuće faze. O njima zavisi struktura međusloja — metoričkog sloja¹. Stabilnost električno nabijenih koloidnih čestica zavisi ponajviše o svojstvima elektrolitnog medija. Za koagulaciju su značajni protuioni, tj. ioni suprotnog naboja od koloidne čestice. Prvenstveno je značajan naboj i koncentracija protuiona, dok veličina iona ne utječe znatno na koagulacijska svojstva.

Koncentracija protuiona (ili elektrolita) koja izaziva koagulaciju koloidnog sustava naziva² se kritična koagulacijska koncentracija (c.c.c.). Zavisnost kritične koagulacijske koncentracije protuiona o njegovom naboju može se prikazati izrazom^{3, 4, 5}:

$$\lg(c_{\text{coag}}/\text{mol dm}^{-3}) = B_{\text{crit}} - A|z| - \lg|z| \quad (1)$$

gdje c_{coag} označuje kritičnu koagulacijsku koncentraciju protuiona nabojnog broja z . B_{crit} i A su konstante svojstvene koloidnom sustavu. Npr. za negativno nabijene čestice srebro jodida⁶ u vodenoj sredini pri $t=20^\circ\text{C}$ je $A=1,85 \pm 0,15$.

U nekom elektrolitu (a i u smjesi elektrolita) obično koagulacijski djeluje samo jedna ionska vrsta. To će biti ona ionska vrsta za koju izraz $\lg(c/\text{mol dm}^{-3}) + A|z| + \lg|z|$ (2) imade najveću vrijednost (c je koncentracija ionske vrste).

Potrebno je razlikovati kritičnu koagulacijsku koncentraciju elektrolita (totalnu) od kritične koagulacijske koncentracije djelotvornog protuiona. Različite moguće interakcije među ionima u elektrolitu, što se naročito odnosi na elektrolite smjese, imaju za posljedicu prisustvo različitih ionskih vrsta u različitim koncentracijama.

Jednostavni ioni

Jaki elektroliti kao npr. NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ potpuno disociraju dajući jednostavne ione kao NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} i La^{3+} . Tako će i kritična koagulacijska koncentracija jakih elektrolita biti jednaka kritičnoj koagulacijskoj koncentraciji protuiona. Pokazano je da bi relacije (1) i (2) trebale umjesto koncentracije sadržati aktivnost iona,⁷ jer npr. porast koncentracije KNO_3 (u području gdje K^+ ion nije djelotvoran) uzrokuje porast c.c.c. za $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Kritična koagulacijska aktivnost (c.c.a.) Mg^{2+} ostaje stalna i nezavisna o dodatku KNO_3 sve dok koagulacijski ne počne djelovati K^+ ion iz KNO_3 .

Ionski parovi

Ionski parovi u elektrolitnom sustavu obično nisu djelotvorni protuioni. Razlog tome je smanjenje (ili povišenje) naboja iona koji ih čine. Tako će npr. u elektrolitnoj smjesi $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ nastajati ionski par LaSO_4^+ nabojnog broja malog u odnosu na nabojni broj La^{3+} iona. S obzirom na ravnotežno stanje koagulacijsko će djelovanje pokazati La^{3+} ioni, čija će koncentracija biti znatno niža od koncentracije odgovarajućeg elektrolita. Koagulacija će nastupiti kada koncentracija La^{3+} iona poprimi kritičnu vrijednost, što će odgovarati neočekivano visokoj koncentraciji elektrolita. Ovakva su razmatranja razjasnila pojavu tzv. ionskog antagonizma u koagulacijskom djelovanju elektrolita⁸⁻¹¹. Koagulacijska sposobnost elektrolita u kojima dolazi do sparivanja iona znatno je smanjena u odnosu na jake elektrolite.

Kompleksni ioni

Kompleksni ioni sastavljeni od centralnog iona i ionskih liganada pokazuju također efekt kompenzacije naboja. Ti ioni obično ne djeluju koagulacijski. U elektrolitnim sustavima gdje nastaju kompleksi, koagulacijski će djelovati disocirani protuioni. Kako je stabilnost kompleksa veća od stabilnosti ionskih parova, može se očekivati znatnije povišenje c.c.c. elektrolita u odnosu na c.c.c. djelotvornog protuiona. Rezultati¹² sa elektrolitnom smjesom $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{KF}$ potvrđuju ove navode.

Polinuklearni kompleksi

Polinuklearni kompleksni ion može imati viši naboj od bilo kojeg iona koji ga sačinjava. Tako će koagulacijska djelotvornost elektrolita nastajanjem polinuklearnih kompleksnih iona porasti. Ispitani su elektroliti u kojima nastaju kompleksni ioni $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n-4}^{4+}$ (ref. 13),

$Al_3(OH)_{10}(SO_4)_3^{4+}$ (ref. 14) i dr., a nađeno je da u pH području u kojem nastaju ti kompleksi koagulacijska koncentracija elektrolita znatno pada i da odgovara koagulacijskoj koncentraciji navedenih polinuklearnih kompleksnih iona karakterističnoj za ione nabojnog broja 4 prema jednadžbi (1).

Kompleksi i asocijati s neionskim ligandima

Nastajanje kompleksa s neionskim ligandima ne mijenja naboj iona pa se ni koagulacijska djelotvornost takvog elektrolita ne bi trebala znatno mijenjati. Istraživanja¹⁵ su pokazala da elektrolit u kojem dominira helatni kompleks Ni^{2+} iona s nabojnim brojem +2 ima koagulacijsku koncentraciju blisku koagulacijskoj koncentraciji $Ni(NO_3)_2$ odnosno Ni^{2+} iona.

Ovaj rad ima svrhu prikazati rezultate istraživanja koagulacijske djelotvornosti nikal amonijačnog kompleksa u odnosu na nikal aquo kompleks. Svrha je također ispitati koagulacijsku djelotvornost elektrolitne smjese $La(NO_3)_3 - KNO_3$ ili HNO_3 . Cilj je prikazanih istraživanja upotpuniti saznanja o koagulacijskom djelovanju složenih elektrolitnih sustava.

EKSPERIMENTALNI DIO

Metoda

Upotrebene kemikalije bile su čistoće p. a. slijedećih proizvođača

E. Merck (Darmstadt): $AgNO_3$, KI
 Kemika (Zagreb): HNO_3 , $NiSO_4$, $La(NO_3)_3$
 Laphoma (Skopje): KNO_3 , NH_4OH

Otopine su pripravane s redestiliranom vodom i standardizirane potenciometrijski. Koloidni sustavi pripravani su tako da je koloid koagulirao »in statu nascendi«, što znači da su čestice AgI nastajale u sredini koja je već sadržavala koagulacijsko sredstvo.

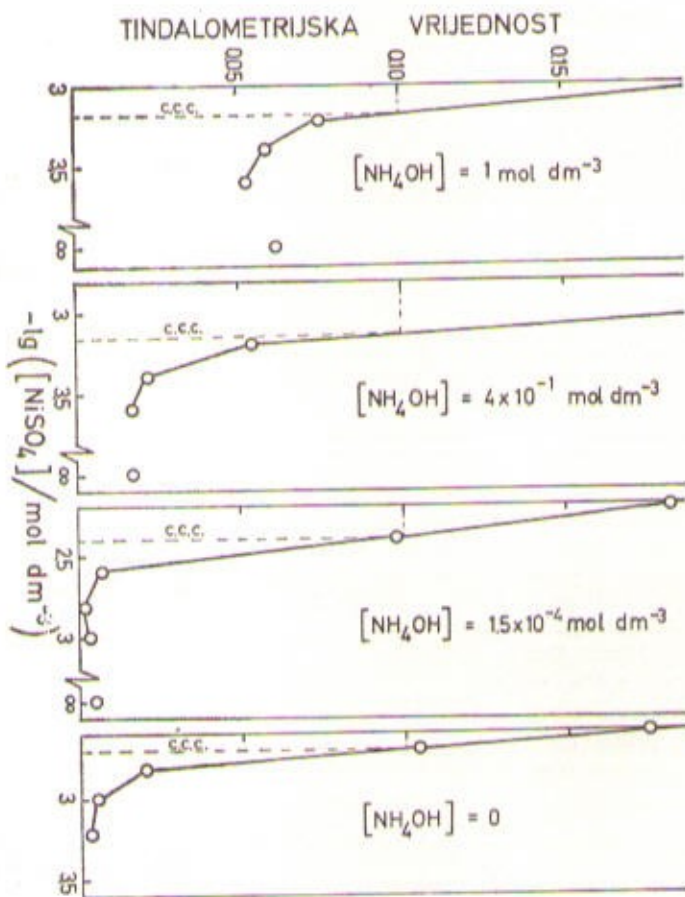
Koagulacijska svojstva nikal amonijačnog kompleksa ispitivana su sa AgI/I^- sustavima pripremanim tako, da se je 10 ml otopine $NiSO_4$ pomiješalo s 10 ml otopine NH_4OH , a talog nastalog $Ni(OH)_2$ (u nekim slučajevima, što je provjeravano mjerenjem mutnoće) odvajan je centrifugiranjem. Deset mililitara bistre matičnice dodano je u 1 ml otopine KI i promiješano sedam puta s 1 ml otopine $AgNO_3$. Takvom je sustavu određivana mutnoća.

Utjecaj KNO_3 i HNO_3 na kritičnu koagulacijsku koncentraciju $La(NO_3)_3$ ispitivan je sa AgI/I^- sustavima, koji su pripravani miješanjem otopine koja je sadržavala $AgNO_3$ i $La(NO_3)_3$ s otopinom koja je sadržavala KI i HNO_3 ili KNO_3 .

Kritična koagulacijska koncentracija određivana je modificiranom Težakovom metodom¹⁶ sa Zeissovom tinalometrom iz »desetminutnih tinalograma«. Koagulacijska koncentracija je prema upotrebjenoj metodi ona koncentracija koja proizvodi tinalometrijsku vrijednost 0,1 deset minuta nakon pripreme koloidnog sustava.

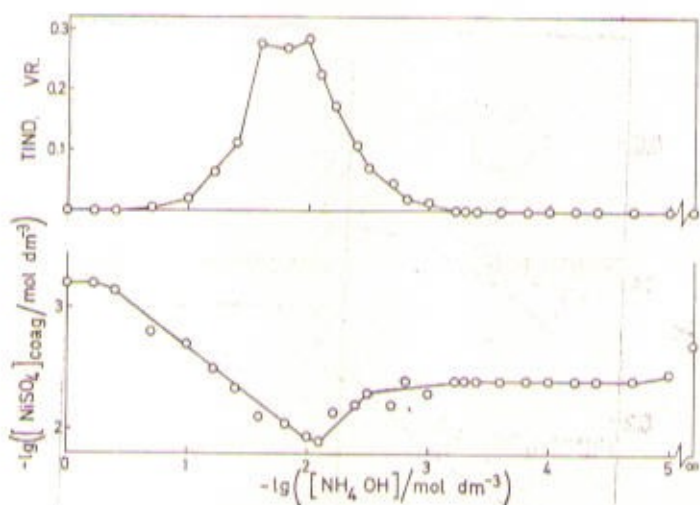
REZULTATI

Eksperimentalni rezultati prikazani su grafički na slikama od 1—4. Na slici 1 prikazano je određivanje kritične koagulacijske koncentracije NiSO_4 za AgI/I^- pri različitim koncentracijama NH_4OH . U prikazanim slučajevima ne dolazi do taloženja Ni(OH)_2 .



Slika 1. Određivanje kritične koagulacijske koncentracije NiSO_4 uz NH_4OH za AgI/I^- pri $[\text{AgI}(s)] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{I}^-] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $t \approx 20^\circ \text{C}$.

Na slici 2 prikazana je zavisnost c.c.c. NiSO_4 o koncentraciji NH_4OH . Gornji dio slike prikazuje taloženje Ni(OH)_2 . Količina taloga prikazana je mutnoćom otopine, tj. tinalometrijskom vrijednosti. Talog je odvojen centrifugiranjem, a bistra matičnica je upotrebljena kao koagulacijsko sredstvo.



Slika 2. Zavisnost kritične koagulacijske koncentracije NiSO_4 o koncentraciji NH_4OH (donji dio slike) za AgI/I^- pri

$[\text{AgI}(s)] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{I}^-] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $t \approx 20^\circ \text{C}$.

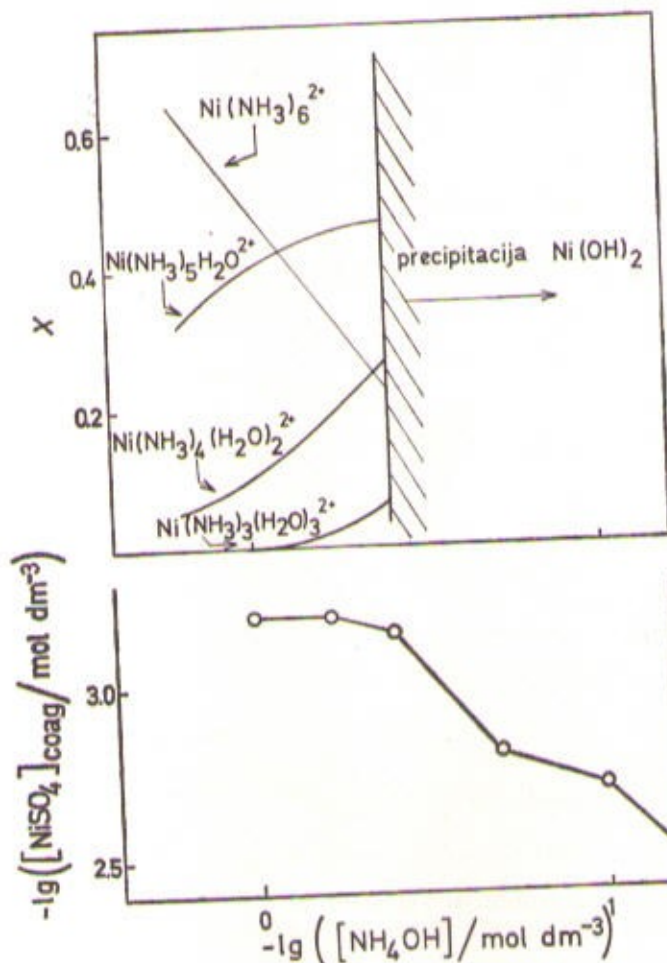
Taloženje $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prikazano je mutnoćom sustava u gornjem dijelu slike.

Donji dio slike ukazuje na koagulacijsku sposobnost različitih ionskih vrsta. U odsustvu amonijaka ($-\lg([\text{NH}_4\text{OH}]/\text{mol dm}^{-3}) = \infty$) dobiva se c.c.c. za NiSO_4 . Kritična koagulacijska koncentracija protuiona¹⁷ $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ nešto je manja od c.c.c. elektrolita zbog sparivanja Ni^{2+} sa SO_4^{2-} ionom. Konstanta ravnoteže reakcije¹⁷ sparivanja tih iona iznosi 250.

U koncentracijskom području NH_4OH od 6×10^{-4} do $4 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ taloži se $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Konstanta produkta topljivosti¹⁷ iznosi oko 10^{-16} .

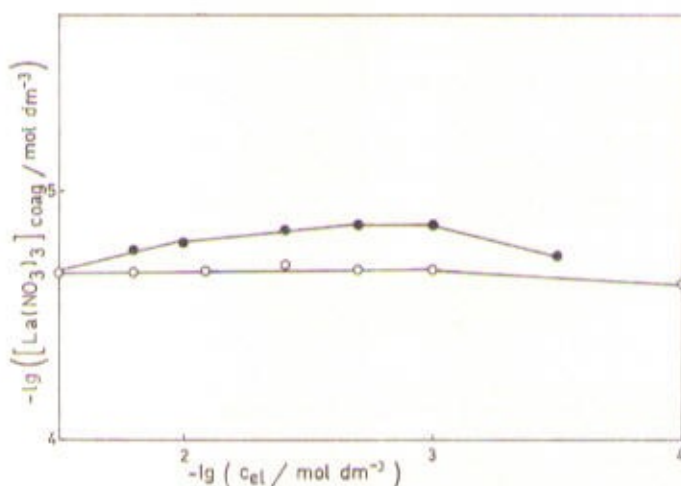
U tom području nije računata koncentracija pojedinih ionskih vrsta. Pri većim koncentracijama NH_4OH ne taloži se $\text{Ni}(\text{OH})_2$ uslijed nastajanja kompleksa¹⁷ $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ itd.

Na slici 3 prikazana je zavisnost c.c.c. elektrolita NiSO_4 za AgI/I^- (donji dio slike) i računate vrijednosti udjela pojedinih ionskih vrsta (gornji dio slike). Iz slike je vidljivo da već prema koncentraciji NH_4OH prevladavaju vrste $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}$ i $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$. Zbroj koncentracija tih ionskih vrsta daje c.c.c. NiSO_4 . Usporedba s koagulacijskom koncentracijom NiSO_4 u odsustvu NH_4OH ukazuje na činjenicu, da je koagulacijska sposobnost amonijačnih kompleksa veća od koagulacijske sposobnosti nikal aquo kompleksa. Udjeli različitih kompleksa računati su prema literaturnim podacima¹⁷.



Slika 3. Zavisnost kritične koagulacijske koncentracije $NiSO_4$ o koncentraciji NH_4OH za AgI/I^- u području nastajanja nikal amonijačnih kompleksa pri $[AgI(s)] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[I^-] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $t \approx 20^\circ \text{C}$ (donji dio slike). Na gornjem dijelu slike prikazani su količinski udjeli X pojedinih kompleksnih vrsta. Prikazan je i dio koncentracijskog područja u kojem dolazi do taloženja $Ni(OH)_2$.

Na slici 4 prikazan je utjecaj HNO_3 i KNO_3 na koagulacijsku koncentraciju $La(NO_3)_3$ za AgI/I^- . U skladu sa ranije dobijenim rezultatima⁷ bilo bi za očekivati, da će se c.c.c. $La(NO_3)_3$ povećavati s povećanjem koncentracije HNO_3 i KNO_3 tako, da kritična koagulacijska aktivnost La^{3+} iona bude stalna. Odnos c.c.c. $La(NO_3)_3$ i c.c.a. La^{3+} iona izražen je s koeficijentom aktivnosti, čija vrijednost pada povećanjem ionske jakosti. Rezultati na slici 4 opovrgavaju takvu jednostavnu interpretaciju za slučaj lantan nitrata.



Slika 4. Zavisnost kritične koagulacijske koncentracije $La(NO_3)_3$ o koncentraciji KNO_3 (●) i HNO_3 (○) za AgI/I^- pri $[AgI(s)] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[I^-] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $t \approx 20^\circ \text{C}$.

DISKUSIJA

Istraživanja Freundlicha¹⁸, Wo. Ostwalda⁸, Lepina i Bromberga¹⁹, Vester²⁰, Težaka sa suradnicima⁹, Matijevića sa suradnicima^{10, 12-15} ukazuju na antagonistički efekt u koagulacijskom procesu. Sam naziv »antagonizam« proizlazi iz prvotnih tumačenja, a odnosi se na međusobno ometanje protuiona u njihovom koagulacijskom djelovanju. Takvo tumačenje ne uključuje razmatranje ionskih interakcija u elektrolitu, a proizlazi iz eksperimentalnih rezultata prema kojima koagulacijska koncentracija jednog elektrolita raste (umjesto da pada) s dodatkom drugog elektrolita.

Prvo kvantitativno objašnjenje u smislu uvodnog dijela ovog rada daje 1935. godine Vester²⁰ u svojoj disertaciji. Objašnjenje se zasniva na razmatranju općih interakcija iona upotrebom Debye-Hückelove teorije. Na taj se način moglo objasniti antagonističko djelovanje u elektrolitima gdje ne dolazi do sparivanja iona ili nastajanja kompleksa. Za te slučajeve prvo kvantitativno objašnjenje daje Matijević sa suradnicima¹⁰, uzimajući u obzir konstantu ravnoteže reakcije nastajanja ionskih parova i kompleksa. Navedena objašnjenja omogućila su i određivanje konstante ravnoteže ionskih parova¹¹ »koagulacijskom metodom«.

Rezultati ovog rada ukazuju na činjenicu da postoje sustavi za koje jednostavno tumačenje ne zadovoljava. Pokazano je da zamjena asociiranih molekula vode na ionu Ni^{2+} s molekulama amonijaka povećava koagulacijsko djelovanje elektrolita. U tom se odražava specifičnost složenijih ionskih vrsta u odnosu na jednostavnije za koje je naboj najznačajniji faktor.

Pokazano je, također, da se rezultati s elektrolitnim smjesama $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ — KNO_3 ili HNO_3 ne mogu interpretirati jednostavnom primjenom Debye-Hückelove teorije, kao što je to bilo moguće⁷ za smjesu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — KNO_3 .

Rezultati ovog rada navode na zaključak da je mogućnost uopćavanja u razmatranju problematike koloidne stabilnosti ograničena, da uvijek postoje sustavi s ponašanjem koje odudara od opće prihvaćenog pravila.

LITERATURA

1. B. Težak, *Arhiv Kem.*, **21** (1949) 93.
2. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II, Manual of Definition, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry — I, *Pure Appl. Chem.*, **31** (1972) 577.
3. B. Težak, *Croat. Chem. Acta*, **42** (1970) 81.
4. M. Mirnik, *Croat. Chem. Acta*, **42** (1970) 161.
5. E. Matijević, *Discussions Faraday Soc.*, **42** (1966) 106.
6. B. Težak, E. Matijević and K. F. Schulz, *J. Phys. Chem.*, **59** (1955) 769.
7. N. Kallay and B. Težak, *Croat. Chem. Acta*, **45** (1973) 169.
8. W. Ostwald und K. Hoffmann, *Kolloid-Z.*, **80** (1937) 186.
9. B. Težak, E. Matijević, K. F. Schulz, R. Halassy and I. Kostinčević, Proc. 2nd Internat. Congress of Surface Activity, London 1957, 607.
10. E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, **43** (1973) 217.
11. N. Kallay and I. Krznarić, predano u tisak.
12. E. Matijević, S. Kratochvíl and J. Stickels, *J. Phys. Chem.*, **73** (1969) 564.
13. E. Matijević, K. G. Mathai, R. M. Ottewill and M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961) 826.
14. E. Matijević and L. J. Stryker, *J. Colloid Interface Sci.*, **22** (1966) 68.
15. E. Matijević and N. Kolak, *J. Colloid Interface Sci.*, **24** (1967) 441.
16. B. Težak, E. Matijević and K. F. Schulz, *J. Phys. Chem.*, **55** (1951) 1557.
17. L. G. Sillen and A. E. Martell, Stability Constants, Special Publication No. 17, London: The Chemical Society, Burlington House, W. 1, 1964.
18. H. Freundlich and J. Tamchyna, *Kolloid-Z.*, **53** (1930) 288.
19. L. Lepin and A. Bromberg, *Acta Physicochim.*, **10** (1939) 83.
20. C. F. Vester, Disertacija, Utrecht, 1935, prema ref. 8.

SUMMARY

The Coagulation Ability of Nickel Ammonia Complexes

S. Heimer and N. Kallay

The coagulation ability of electrolyte mixtures NiSO_4 — NH_4OH and $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ — KNO_3 or HNO_3 on the AgI/I^- colloid in aqueous media was investigated. The critical coagulation concentrations were determined by tyndallometric method. The coagulation ability of nickel ammonia complexes was found to be higher than that of the nickel aquo complex. The critical coagulation concentration of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ does not change by HNO_3 addition but it shows a slight change in the case of KNO_3 addition.

TERMOLIZA KOORDINACIONIH JEDINJENJA CINKA I KADMUMA SA N-METILFORMAMIDOM

M. Glavaš i E. Dželilović

Prilježeno 26. oktobra 1978.

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

Ispitana je termoliza pripremljenih koordinacionih jedinjenja sa N-metilformamidom (NMF): $ZnCl_2 \cdot 3NMF$, $ZnBr_2 \cdot 3NMF$, $ZnJ_2 \cdot 3NMF$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6NMF$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot NMF$, $ZnSO_4 \cdot 6NMF$, $CdCl_2 \cdot 2NMF$, $CdBr_2 \cdot 3NMF$, $CdJ_2 \cdot 3NMF$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4NMF$ i $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2NMF$.

U okviru ispitivanja termičke disocijacije adukata metalnih soli sa raznim amidima, koja se vrše u ovom laboratoriju, pripremili smo niz koordinacionih jedinjenja cinka i kadmiuma i okarakterisali njihovo termičko ponašanje uz primjenu termogravimetrijske (TGA) i diferencijalno termičke analize (DTA). U ranijim člancima dali smo rezultate ispitivanja kompleksa cinka i kadmiuma sa formamidom¹, N,N-dimetilformamidom², N,N-dimetilacetamidom³ i N-metilacetamidom⁴. Predmet ovog rada je termičko ponašanje koordinacionih jedinjenja, koja su izolirana reakcijom halogenida, nitrata i acetata cinka i kadmiuma sa N-metilformamidom (NMF). Od NMF-kompleksa ovih metala u literaturi se spominju diadukti od klorida cinka i kadmiuma, jodida cinka⁵, te heksaadukt cink perklorata⁶.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sinteza ovih koordinacionih jedinjenja sastojala se u rastvaranju anhidrovane ili hidratizirane metalne soli (uzete u količini od 0,01 mol) u višku NMF uz zagrijavanje u evakuisanom sudu na vodenom kupatilu. Hidratna voda i višak rastvarača su uklanjani destilacijom tako dobijenog rastvora, uz smanjeni pritisak. U nekim slučajevima je dehidratacija vršena uz primjenu dimetoksipropana, odnosno etilortofornijata. Kristalizacija kompleksa iz zasićenih rastvora nastupala je u većini slučajeva već kod sobne temperature, ali je ponekad bilo potrebno hlađenje sa smjesom leda i soli. Filtriranje izlučenih kristala kompleksa, ispiranje sa alkoholom i eterom, te sušenje je vršeno u vakuumu.

Sve upotrebljene metalne soli bile su čistoće »pro analysi«. N-metilformamid, firme Merck, korišten je kod ovih sinteza bez daljeg čišćenja.

Za analizu pripremljenih koordinacionih jedinjenja primijenjena je kompleksometrijska, argentometrijska te acidometrijska titracija.

Termičko razlaganje ovih kompleksa je ispitano uz primjenu TGA i DTA. Termogravimetrijska ispitivanja su izvršena sa Chevenard-ovom termovagom, tip TBM, u atmosferi vazduha i brzinu grijanja od 5° C/min. Veličina uzorka je iznosila oko 1000 mg.

Diferencijalno termička analiza je provedena uz upotrebu aparata firme Linseis, na vazduhu, uz brzinu grijanja od 5° C/min. Primijenjeno je slojevito pakovanje uzorka, pri čemu je 300 mg uzorka stavljano između dva jednaka sloja, od 200 mg, izžarenog aluminijum oksida u cilindrične platinske sudove.

REZULTATI

Sintetizirana koordinaciona jedinjenja sa NMF i analitički podaci su navedeni u tabeli I.

Sva pripremljena NMF-koordinaciona jedinjenja su bijele kristalne supstance, koje se u vodi dobro rastvaraju.

Većina ovih kompleksa ima isti sastav kao i njihovi formamid-analozi¹.

Tabela I.

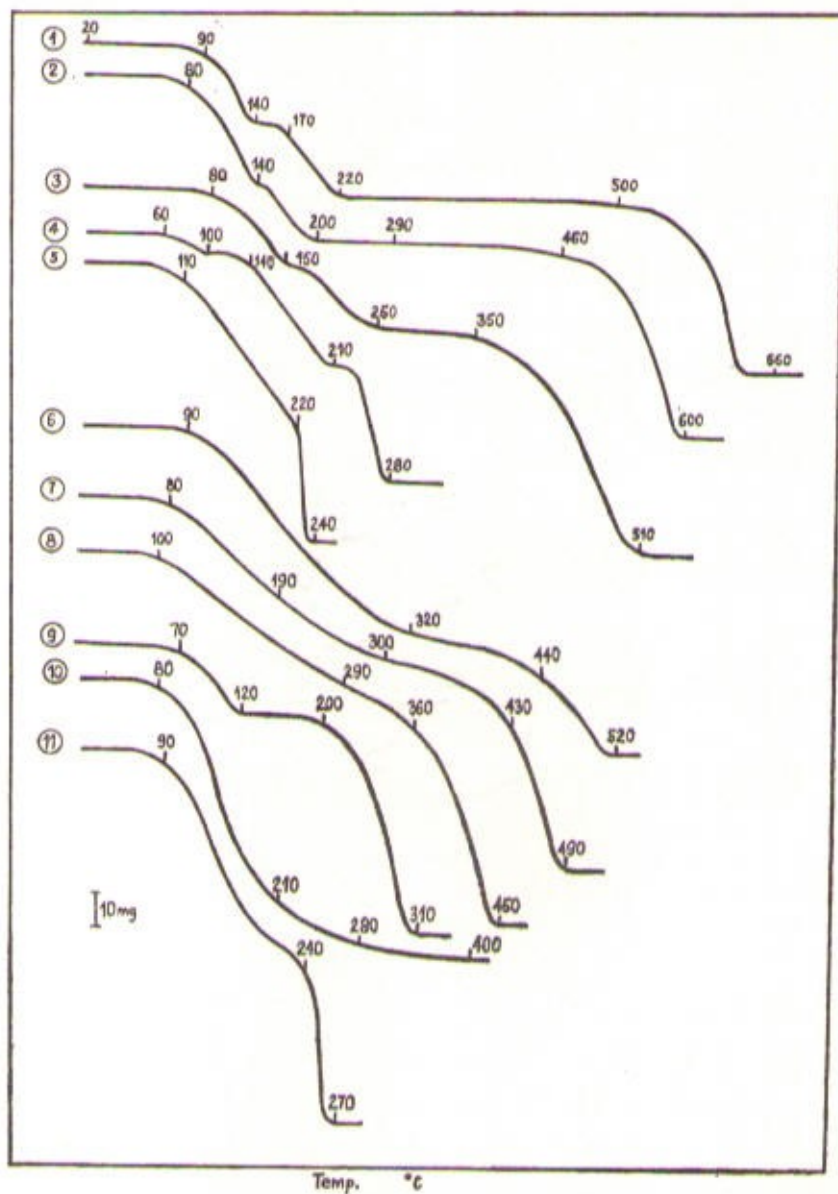
Analiza NMF-kompleksa cinka i kadmiuma

Kompleks	A n a l i z a				Termogravimetrijska analiza			
	K a t i o n		A n i o n		N M F		o k s i d	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
ZnCl ₂ ·3NMF	20,85	20,92	22,62	22,67	56,53	56,1	20,85	...
ZnBr ₂ ·3NMF	16,24	16,03	39,71	39,62	44,04	43,8	20,22	...
ZnJ ₂ ·3NMF	13,17	12,98	51,14	50,98	35,70	36,1	16,39	...
Zn(NO ₃) ₂ ·6NMF	12,01	12,06	22,78	22,81	65,17	...	14,96	14,6
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·NMF	26,95	27,22	48,65	49,07	24,35	23,7	33,30	32,8
ZnSO ₄ ·6NMF	12,67	12,58	18,61	18,56	68,70	68,5	15,77	...
CdCl ₂ ·2NMF	37,30	37,26	23,52	23,48	39,19	39,1	42,60	...
CdBr ₂ ·3NMF	25,01	24,93	35,56	35,63	39,43	39,5	28,57	...
CdJ ₂ ·3NMF	20,68	20,72	46,70	46,71	32,61	32,6	23,63	...
Cd(NO ₃) ₂ ·4NMF	23,78	23,79	26,23	26,24	49,98	...	27,16	26,6
Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2NMF	32,24	32,26	33,85	33,86	33,88	33,7	36,80	37,2

Proučavanje termičkog razlaganja sintetiziranih NMF-kompleksa pokazalo je da ovaj proces ima jednostepeni karakter kod kompleksa cinka. Kompleksi kadmiuma, sa izuzetkom Cd(NO₃)₂·4NMF, oslobađaju NMF u stupnjevima. Tako se CdCl₂·2NMF (Sl. 1, kriva 1) razlaže uz intermedijarno stvaranje monoadukta:

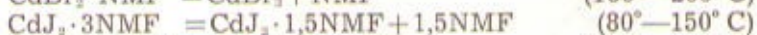
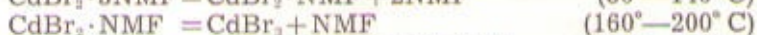


I CdBr₂·3NMF (Sl. 1, kriva 2) kao i CdJ₂·3NMF (Sl. 1, kriva 3) se također termoliziraju u dva stupnja, pri čemu kao intermedijati nastupaju CdBr₂·NMF, odnosno CdJ₂·1,5NMF:

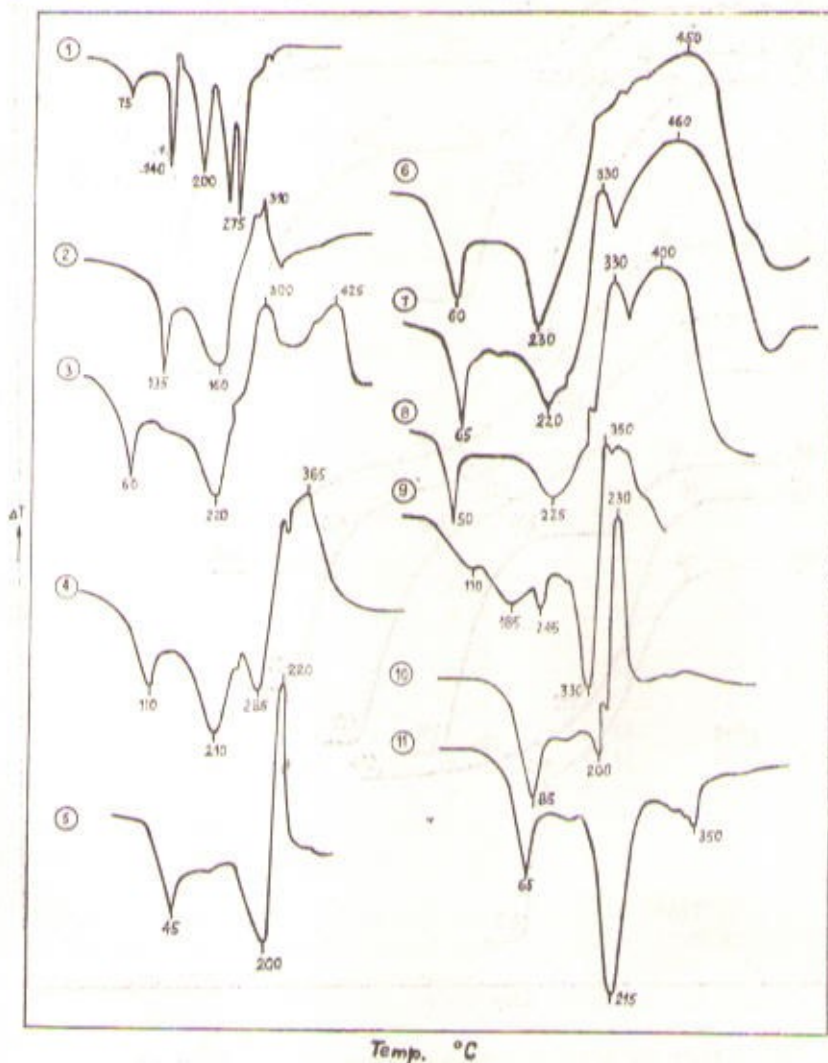


Sl. 1. TGA krive NMF-kompleksa cinka i kadmiuma

- (1) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NMF}$, (2) $\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{NMF}$, (3) $\text{CdJ}_2 \cdot 3\text{NMF}$, (4) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NMF}$,
 (5) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NMF}$, (6) $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NMF}$, (7) $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{NMF}$, (8) $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{NMF}$,
 (9) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NMF}$, (10) $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{NMF}$, (11) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NMF}$.



Temperature minimuma prvog pika na DTA-krivama ovih jedinjenja (Sl. 2) dobro se slažu sa njihovim tačkama topljenja. Otparavanje NMF



Sl. 2. DTA krive NMF-kompleksa cinka i kadmiuma

- (1) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NMF}$, (2) $\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{NMF}$, (3) $\text{CdJ}_2 \cdot 3\text{NMF}$, (4) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NMF}$,
 (5) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NMF}$, (6) $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NMF}$, (7) $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{NMF}$, (8) $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{NMF}$,
 (9) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NMF}$, (10) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NMF}$, (11) $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{NMF}$.

prouzrokuje drugi endotermni efekt, dok razlaganje metalne soli kod viših temperatura rezultira u egzotermnim pikovima. Stupnjeviti karakter termičke disocijacije $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NMF}$ (Sl. 2, kriva 1) utvrđen je i primjenom ove termičke metode.

LITERATURA

1. M. Glavaš, *Glasnik hem. i tehn. BiH*, **19/20** (1971—72) 1.
2. M. Glavaš, T. Ribar, *Glasnik hem. i tehn. BiH*, **16** (1968) 123.
3. M. Glavaš, *Glasnik hem. i tehn. BiH*, **21/22** (1973—74) 39.
4. M. Glavaš, *Glasnik hem. i tehn. BiH*, **23/24** (1975—76) 47.
5. R. A. Mackay, E. J. Poziomek, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. **14**, No. 2 (1969) 271.
6. R. A. Mackay, E. J. Poziomek, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1454.

SUMMARY

The Thermal Decomposition of Coordination compounds of Zinc and Cadmium with N-methylformamide

M. Glavaš and E. Dželić

The following coordination compounds of zinc and cadmium salts with N-methylformamide (NMF) were prepared and their thermal decomposition studied: $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NMF}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NMF}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{NMF}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NMF}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 3\text{NMF}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NMF}$ and $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NMF}$.

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

Received October 26, 1978.

ALKEMIJA U BOSNI

Z. Devetak

POLJOPRIVREDNI FAKULTET, SARAJEVO

S. Trako

ORIJENTALNI INSTITUT, SARAJEVO

Primljeno 17. maja 1978.

Na osnovu orijentalnih rukopisa iz biblioteka u Sarajevu, autori dokazuju da je i u Bosni bilo ljudi koji su se bavili alkemijom. Njihova su imena zasad nepoznata. Međutim autori navode jednog alkemičara, porijeklom iz Bosne, koji je živio i radio u Carigradu. Osim toga smatraju da u narodu poznati izraz »čimiot« = kemijska trava, potiče iz alkemijskih laboratorija.

Na Prvom kongresu za istoriju zdravstvene kulture Jugoslavije, održanom u Sarajevu 1970. g., prezentirao je orijentalist S. Trako kratak prikaz više manuskriptata iz područja medicine koji se nalaze u zbirci manuskriptata Orijentalnog instituta u Sarajevu¹. Među prikazanim manuskriptima navodi se i jedan napisan turskim jezikom i arapskim pismom koji nosi naslov **Ma'rifet-name** — Knjiga umijeća, vještine. Na kraju u kolofonu djelo je nazvano **Kitab-i ma'rifet-i taktir** — Knjiga o vještini destiliranja. To je u stvari prijevod jedne knjige sa njemačkog jezika koju je napisao poznati liječnik *Burghardos*. U manuskriptu se ne navodi tačan naslov originala, ali u uvodu prevodilac Terdžuman Osman kaže da je to knjiga o znanju i vještini destiliranja (*ilm ve ma'rifet-i taktir*). Nadalje prevodilac iznosi za sebe da je radi opće koristi preveo na turski jezik djelo *Kitabunnebat* — knjiga o bilju²), ali u njoj su objašnjene samo jednostavne ljekovite biljke i njihova ljekovita svojstva, ne ulazeći u metode dobijanja raznih sokova, soli, ekstrakta, smola i mirisa putem destilacije. Prevodilac dalje ističe da se kod njega u vlasništvu našla knjiga *Znanja i vještine destiliranja poznatog i iskusnog njemačkog liječnika Burghardosa*, pa ju je on preveo, jer najbolji je čovjek kojeg drugima koristi. Nadalje se navodi da je *Burghardos* napisao djelo o vještini destiliranja u tri poglavlja. Međutim, njegovi poznanici i zaljubljenici kemije smatrali su da je to njegovo djelo koncizno, pa su tražili da ga proširi i objasni, *Burghardos* je tako napisao dopunu tom svom djelu pod naslovom **Damime-i Kitab-i ma'rifet-i taktir** — Dopuna knjige o vještini destiliranja.

Terdžuman Osman je u svom prijevodu objedinio oba *Burghardosova* djela na taj način što nije mijenjao raspored prve knjige, nego je samo *Burghardosove* dopune uvrstio na odgovarajuće mjesto i tako kompletirao djelo.

Prevodilac je poznat pod imenom Osman Terdžuman ili Terguman Osman. O ličnosti ovog enciklopediste i vrijednog prevodioca malo se zna. Iz kolofona na kraju ovog manuskripta doznajemo da je ovo djelo prevedeno u Tvrđavi Beogradu 1782. g., a ovaj manuskript je prepisan u Peći 1784. g. rukom hadži Muhamed efendije nastanjenog u Peći. Ovaj primjerak djela nalazi se u zbirci manuskriptata Orijentalnog instituta u Sarajevu, zaveden je pod br. 608.

¹) Matthioli, *Commentarii in libros Dioscoridis de materia medica*, prema O. A. Sokoloviću²

مثلاً التون وشمس قرفضه و رهن نحاس و منتقرب رمان و مريح حديد
 طارط امرب و عطار و رين و نار و صواد و ات و تراك
 ماء فاروق كذا و صوي و قار و رين و طارط امرب و كبريت
 و بنت و قيه طوري و سم الفار و مارقيشا و ملح و كوه و
 و نادر و قيا طوري و ملح طوري و طلق و كوكب و لارض و توتيا
 و طين و خنجر و زاج و برين و زجاج صرجه و غبار نوره و دهن
 و مد قوم و كس كبريت و خم كور و شمس و ملح و حموض طين و نايك
 و رطوبت و التقل و نوز فزون و نار دائره و بطورين
 و قطراتك و حل ايتك و اس و تكيس و ترتيب ايتك و بونوردن و ماعد ايتك
 و بوز و بلاق و شمس و وار و زك و تركب و رين و از كلانه و مجاح و اولور و مثلاً ايتك و فاروقه و حل
 اولوب و رين طارط ايتك و اولور و ديبك و رغبار و ترتيب ايتك و نايك و جت بورد
 و اولوب و ايتك ايتك و اولور و اولور و ايتك ايتك و ايتك ايتك و ايتك ايتك
 قالديك و بيم و مراد و ايتك و بونوردن و ايتك و مكد و رين و بونوردن و بونوردن

صورة معدن نار و
 ذالك

Sl. 1

Faksimil iz manuskripta Ma'rifet-name. Dio lista 79 sa alkemijskim znakovima.

Sudeći po sadržaju i navedenom autoru Burghardos-u, izgleda da se ovdje radi o prijevodu i preradi slijedećih djela:

G. H. Burghart, *Die zum allgemeinem Gebrauch wohl eingerichtete Destillierkunst. Auch die Bereitung verschiedener destillierter Wässer und Öle*. Breslau 1736.

G. H. Burghart, *Das Brennen der Wasser, Öle und Geister. Wohleingerichtete Destillierkunst und neue Zusätze*. Breslau 1748.³

Na istom Kongresu orijentalist K. Dobrača daje prikaz nekoliko orijentalnih manuskripata s područja medicine, veterine i farmacije iz zbirke Gazi Husrevbegove biblioteke u Sarajevu⁴ među kojima i slijedeća dva manuskripta:

1. **Abdurrezzaq b. Abu 'l-Farag: Magmu'**, manuskript iz XI stoljeća (?).

Pisac je slabo poznat kao i djelo koje govori o kemijskim procesima i njihovoj primjeni u finim zanatima; o proizvodnji bisera i glačanju bisera, bakra itd., zatim o sastavljanju lijekova, a sadrži i niz recepata za sastav izvanrednih i dugotrajnih mirodija.

2. **Minhg Šifa'i**, manuskript koji je nastao koncem XVII ili početkom XVIII stoljeća i nosi naslov *Sistem liječenja kemijskom medicinom*, a predstavlja primjenu alkemijskog znanja za pripremanje lijekova (Br. T 608)⁵. Djelo je vjerojatno pisano po uzoru na Paracelsusa (*Paraklitos*) jer je Šifa'i preveo jedno njegovo djelo sa latinskog jezika *Nova kemijska medicina* — citirano prema Bursali Mehmed Tahir-u⁶.

Posebno je značajno da su na početku ovog manuskripta naknadno dodana dva lista sa crtežima laboratorijskog pribora uz kratke legende. U legendi se opisuju aparature za destilaciju eteričnih ulja, a jedan crtež predstavlja i florentinsku bocu, koja je u to vrijeme u Zapadnoj Evropi bila ponovo otkrivena³. Crteže i legendu radio je neki drugi autor koji je dobro poznao tehnologiju destilacije eteričnih ulja. Prema jeziku i stilu pisanja legende dodatak bi mogao poticati najkasnije iz druge polovine XVIII stoljeća.

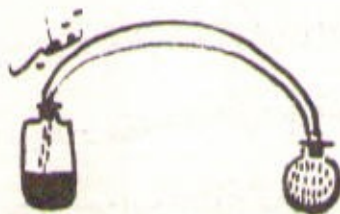
Rukopis potiče iz poznate sarajevske porodice Dženetića, a Mustajbeg Dženetić zavješta ga svom potomstvu⁵.

Ovo djelo napisao je Omer Ibn Hasan Šifa'i iz Sinopa u M. Aziji, koji je živio i umro u Bursi 1742. godine. Šifa'i je bio ljekar i alkemičar. Šifa'i je njegov nadimak a označava čovjeka koji se bavi liječenjem⁶. Njegov najvrijedniji alkemijski manuskript na turskom jeziku iz 1705. g. **Muršidu'l-Muhtar fi'ilm-i 'l-asrar** — Odabrano uputstvo u znanje o tajnama. Djelo se čuva u biblioteci Britanskog muzeja u Londonu⁷.

Navedeni manuskripti su nepobitni dokumenti da je i u Bosni bilo ljudi koji su se bavili alkemijom i kemijom premda o njima nemamo nikakvih podataka. To nas je navelo da nastavimo traganje za manuskriptima ovakovog sadržaja.

U biblioteci Orijentalnog instituta u Sarajevu pronašli smo jedan alkemijski manuskript (Br. 1119) pod nazivom **Medžmua-i mudžerreat** = Zbirka pokusa ili kako prepisivač ističe u naslovu *Knjiga o alkemiji*, bez naznačke pisca i vremena nastanka. Za sada o ovom manuskriptu dajemo samo neke podatke. U tekstu se navode recepti koji su preuzeti od drugih alkemičara uz naznaku godine kada su pronađeni. Navode se godine između 1733. i 1773. pa se na osnovu ovog može za sada sa sigurnošću utvrditi da je manuskript nastao najkasnije koncem XVIII stoljeća. Autor ovog manuskripta je po svoj prilici Ali-čelebi sin Husreva⁸. I ovaj manuskript ima dodatke istog sadržaja koji su pisani drugom rukom, a sadrži i nekoliko recepata iz područja medicine i farmacije. Manuskript je otkupljen od poznate trgovačke sarajevske porodice Đuvo.

U biblioteci Zavoda za javno zdravstvo BiH, Sarajevo, pronašli smo također jedan dosada nepoznati alkemijski manuskript koji se je nalazio među otkupljenim



Sl. 2

Crtež destilacije iz manuskripta *Medžmua-i mudžerreat*

fragmentima orijentalnih rukopisa iz biblioteke Osmana A. Sokolovića iz Sarajeva zaveden pod br. 11054 kao »Alkemijski listići«.

Ovaj manuskript je formata 13×17 cm, sadrži 26 paginiranih stranica (naknadna paginacija), na arapskom (1—5 str.) i na turskom jeziku (6—26 str.), pismo nesh sa elementima rik'a. Naslovna stranica nedostaje, a ni u kolofonu nema podataka o prepisu, pa se ne može odrediti vrijeme nastanka, porijeklo, prepisivač i eventualno pisac originala. Na jednom mjestu upotrijebljen je interlinearno, istim rukopisom, naš naziv za biljku *rosopas*, a na drugom sočivica uz turske i arapske nazive ovih biljaka. To dovoljno jasno govori o porijeklu anonimnog prepisivača. Sudeći po papiru, manuskript je prepisan početkom XIX stoljeća, a vjerojatno je prepis nekog starijeg prepisa ili originala.

پاژنه الله تعالی
 شب شب در دگر کو بوی تنگار نظر و
 بواجزاري بانقه بانقه دو کوبه ایچینه برا ز عسل قاتوب حب
 اید لر بر در هم مقدار بعد وقت حاجته الله در هم نخاس
 بر بونه ایچینه ایدوب بعد اول حب لری بر بر بر
 ایدوب و بستی درم حالص قر قانه سن غفلت مباحث
 دیکر عمل افتادی اخندی قیسه مستتره عید پیسم سلیم
 قری و مستری ذبیحه ایله ملغم ایدوب و سم و سلمن ایله سمه
 ایدوب قری ذوب ایدوب مستریه رجم ایدوب سن نکلیس
 اولور حوانه دو کوبه سمه ایدوب ذبیحه ایله ملغم ایدوب
 طوز او صوبیله یویوب حکم حکمی کیده اندر حکم سم و
 سلمن ایله سمه ایدوب عقاب دهغنی ایله تنقیه ایدوب ۶۰
 کونه تنقیه اولنه مذکور اجزاء دهغنه شیمیچ ایدوب سن بر طرف
 ایچینه

Uvodni dio je defektan jer mu nedostaje prva stranica na kojoj se vjerojatno govori o prenošenju znanja i tajni od prapočetka. U tekstu na drugoj strani se kaže:

...a Jusufa su poučile majka djeda poslanika Musaa (Mojsija), pa je od njih došlo do Karuna stričevića Musaa, putem listića (objave), a Musa je poučio Jušaa, od Jušaa (je došlo) do Davuda (Davida), pa do Sulejmana (Salamona), pa do Lukmana (Leukid?), pa do grčkih mudraca, jer je Lukman iz Grčke. Kada je dopro do Aristotela on je to zapisao u knjige, pa je bio napadnut zbog tog nepričavanja (?). On je rekao: ... (Ja sam to zapisao) u knjige, bojeći se za to da ne propadne. Ali to su zapisali znakovima i simbolima, pa kome Bog hoće dobro, nadahne ga dobrom spoznaje i saznanja tih znakova i simbola...

U sljedećem pasusu simbolično se upoređuje kršćansko vjerovanje sa osobinama elemenata koji će kasnije upotrijebiti za dobivanje zlata:

...a to je velika tajna. Uzvišeni Stvoritelj ju je obnarodovao (objavio), ali ova velika tajna ima oca, sina i duha, pa on — sin, to je amonijak, a on je iz čovjeka (oca), duh — to je živa, jer živa kada se drži na vatri, kola i širi se u mineralnim tijelima, Božjom voljom oživljava ih nakon obamrlosti, i ona (mineralna tijela) dobivaju dušu. I kao što je duh u čovjekovom tijelu, tako i živa kada se drži na vatri dobiva stepen i status duha u čovjeku. Isto tako amonijak pada na stepen duše u čovjeku.

Poslije ovog uvoda slijedi recept za pravljenje zlata:

...on ga rastvara (zlatno vapno), pretvara ga u tečnost, kao što čini onaj ko njim piše na listu (papiru). Isto tako čini sa nišadorom i živom koje rastopi sedam puta na blagaj vatri... izlije ih u jednu zdjelu, pomiješa u njih rastopljeno zlato u jednakim omjerima, sve troje stavi u jednu posudu i ostavi na otvorenom prostoru pokriveno tankim pokrivačem kroz devet noći.

Zatim slijedi postupak ukapanja posude u konjsko đubre, zagrijavanje, kvašenje sa vodom ili sokom od oleandra(?), i sve se ovo ponavlja u različitim varijacijama četiri puta, a poslije devet mjeseci koliko traje postupak:

...to se zgusne i postane crveni kamen sa zrakama poput sunčevih. Eto to je crveni sumpor (crveno zlato) na koje su ukazali mudraci u svojim knjigama. Oni su uzeli jednu mjeru (miskal) toga na deset mjera srebra i to izlijevaju kao čisto zlato, Božjom voljom i dopuštanjem.

Ovo je sadržaj prvih pet stranica manuskripta sa prvim i najvažnijim receptom iza koga slijede do kraja još 42 recepta različitog sadržaja. Kod ovih receptata upotrijebljeni su mnogi simbolični nazivi za pojedine komponente ili su one izražene broječanim formulama — tako da ih je teško suvislo prevesti, a još teže dešifrirati. Za ilustraciju donosimo recept u kojem se navodi naziv biljke *rosopas* na našem jeziku. Taj recept u nepotpunom prijevodu glasi:

Drugi postupak (riječ je o dobijanju čistog zlatnog praša, što se vidi iz prethodnog recepta koji ima takav naslov): *uzmi mokraču maloljetna dječaka, stavi u jednu bocu i daj da proključa dok ne postane »zemlja«.* *Onđ dodati malo - - -* (broječana formula). *Uzmi sok iz korijena biljke koja se zove »rosopas« i dodaj joj »zemlji«.* *ostaće - - -* (nejasna formula). *Dram spomenute materije dodati na četiri (drama) bakra. Postaje izvrsni - - -* (nejasna formula)...

U mnogim orijentalnim medicinskim rukopisima može se naći više receptata alkemičkog sadržaja. Isto tako u bilježnicama tzv. »medžmuama« u kojima se nalaze zabilješke svake vrste, navodi se i poneki alkemički recept. Tako medžmua Mula Mustafe Firakije iz XIX stoljeća, navodi recept za spravljanje sapuna sa mošusom, dva recepta omamljujućeg lijeka, način spravljanja surme (antimona) za bojenje obrva i trepavica i poglavlje o načinu dobijanja topaza i smaragda⁹.

Alkemičari koji su radili u Bosni za sada su nepoznati, ali ipak možemo navesti jednog alkemičara porijeklom iz Bosne koji je živio i radio u Carigradu.

To je *Zeki-i-Kimjager*. Pravo ime mu je Alija, a pjesnički pseudonim Salim. bavio se i pjesništvom. Ovim imenima dodaje se nadimak *Kimjager* — alkemičar. Školovao se u Bosni, a zatim odlazi u Carigrad gdje je vršio razne dužnosti čehaje (sekretara) i muhatadžije (upravitelja) dobara. Kasnije je postao upravnik nekog odjela na Visokoj Porti. Promjenom vlasti 1685. godine gubi svoje mjesto na Porti i posvećuje se alkemiji. Alkemijsku radionicu je imao u svojoj kućici na Kozka-Burumu u Carigradu, gdje je radio dan i noć čvrsto uvjeren da se obična kovina može pretvoriti u zlato. Umro je razočaran 1711. godine!¹⁰

U etnografskim bilješkama nalazimo: *I naš narod o toj znanosti znade mnogo pripovijedati; naime kako se zlato pravi od običnih kovina, kad se potaru kimija travom, ali tu travu samo više znadu*¹¹. To je trava zlatica ili kako je nazivaju muslimani čimiot i čega se dodirne sve se pozlati¹². U drugoj bilješci čimiot je tečnost¹³.

Etimologija izraza čimiot je jasna i potječe od arapske riječi kimija koja označava pojam kemija ili alkemija, ovisno o tekstu. Imenica ot označava pojam zeljaste biljke, a javlja se u mnogim u Bosni odomaćenim turskim nazivima za bilje, npr. *ogol-ot* = *Melissa officinalis* L., *čurek-ot* = *Nigella sativa* L.

Za nas je značajno da je izraz čimiot poznat u narodu, a vjerojatno potječe od nama nepoznatih alkemičara koji su živjeli i radili u Bosni.

LITERATURA

1. S. Trako, Prvi kongres za istoriju zdravstvene kulture Jugoslavije, Sarajevo 1970, Zbornik radova, Beograd 1970, 325.
2. O. A. Sokolović, Građa za povijest zdravstvene kulture u Bosni i Hercegovini, Sarajevo 1961.
3. E. Gildemeister und F. Hoffmann, Die ätherischen Öle, Miltitz bei Leipzig 1928, Bd. I, 76 i 250.
4. K. Dobrača, Prvi kongres za istoriju zdravstvene kulture Jugoslavije, Sarajevo 1970, Beograd 1970, 319.
5. K. Dobrača, Rukopisi iz Gazi Husrevbegove biblioteke u Sarajevu. (Rukopisi u štampi).
6. Bursali Mehmed Tahir, Osmanlı Muellifleri, Istanbul 1928, III, 227.
7. Ch. Rieu, Catalogue of the turkish manuscripts in the British Museum, London 1888, 129.
8. Fehmi Edhem Karatay, Topkapi Sarayı Müzesi Kütüphanesi Türkce Yazmalar Katalogu, Istanbul 1961, C. II, 338.
9. R. Hajdarević, Prilozi za orijentalnu filologiju, 22—23 (1972—1973), 301.
10. S. Bašagić, *Gl. Zem. muz. BiH*, 24 (1912), 331.
11. S. Bašagić, *Behar*, 1 (1901), 380.
12. —, *Gl. Zem. muz. u BiH*, 3 (1891), 222.
13. S. S., *Bosanska Vila*, 13 (1898), 154.

SUMMARY

Alchemy in Bosnia

Z. Devetak and S. Trako

It is evident from oriental manuscripts, kept in the library of the Oriental institute in Sarajevo, that there lived in Bosnia people who practiced alchemy, though their names are unknown. The alchemist Zeki-i-Kimjager, who lived in Constantinople at the turn of the 17th century, was of Bosnian origin.

The authors suppose that the term »čimiot«, by which people in Bosnia designate »chemical grass«, originates from alchemical laboratories.

FACULTY OF AGRICULTURE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
BOSNIA AND HERZEGOVINA,
AND ORIENTAL INSTITUTE, SARAJEVO

Received May 17, 1978.

**GLASNIK
HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE**

**Bibliografija
1952—1978.**

Sastavio:
Prof. dr Franjo Krleža
glavni urednik

UVOD

U bibliografiju uvršteni su svi radovi iz Glasnika hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine od volumena I do volumena XXV (1953—1978). Bibliografske jedinice donesene su na uobičajeni način: prezime, prvo slovo imena autora, naslov rada, godina, godište časopisa, strana. Popisane bibliografske jedinice raspoređene su po stručnim skupinama što se vidi iz sadržaja, a prema principima univerzalne decimalne klasifikacije. U grupi 93/99: povijest, dodani su i radovi sa područja kemijske nastave. Posebnu grupu čine podaci o našim kemijskim časopisima (316—320).

Unutar pojedinih stručnih skupina bibliografske jedinice donesene su po abecednom redu autora, odnosno prvog autora, ako rad ima više autora, a unutar radova jednog autora po kronologiji.

U autorskom kazalu sakupljeni su svi prilozi pojedinog autora pomoću odgovarajućih rednih brojeva označenih uz svaku bibliografsku jedinicu bez obzira na to da li je neki autor u tom radu prvi autor ili jedan od koautora.

Nadam se da ni jedan autor, odnosno rad nije ispušten.

I. BIBLIOGRAFSKI TEKST

Napomena: časopis je izlazio pod ovim imenima:

- volumen
I—IV Glasnik društva hemičara NR BiH
V—X Glasnik društva hemičara i tehnologa NR BiH
XI Glasnik društva hemičara i tehnologa SR BiH
XII—XXV Glasnik hemičara i tehnologa BiH

Glavni urednici:

Mladen Deželić 1952—1967.
Tibor Škerlak 1968—1970.
Franjo Krleža 1971—1978.

Pomoćni urednici:

Zvonko Knežević 1960—1968.
Krunoslava Dursun 1969—1978.

001 Znanost i znanje općenito

1. DRUŠTVO HEMIČARA I TEHNIČARA NR BiH, Uvodna reč, 1955, IV, 5.
- 2a. KNEŽEVIĆ Z., Akademik Mladen Deželić, osnivač i dugogodišnji urednik Glasnika, 1968, XVI, 5.
- 2b. REDAKCIJA GLASNIKA, Bibliografija Mladena Deželića, 1968, XVI, 8.
3. KRLEŽA F., Dvadesetpet volumena Glasnika hemičara i tehnologa BiH, 1977, XXV, 1.
4. KURT H., Zašto izlazimo, 1952, I, 5.
5. MILIČEVIĆ V., Uz 25 godina nastave hemije na sarajevskom univerzitetu i uz 75. godišnjicu života akademika prof. dr Mladena Deželića, 1975—76, XXIII—XXIV, 1.

06 DRUŠTVA. IZLOŽBE

061 2 Društva

13 Društvene vijesti

6. Osnivačka skupština Društva hemičara NR BiH, 1952, I, 120 — I glavna godišnja skupština Društva hemičara, 1952, I, 121 — Spisak članova Društva hemičara NR BiH, 1952, I, 131 — II redovna godišnja skupština, 1953, II, 140 — III godišnja skupština, 1954, III, 88 — IV godišnja skupština, 1956, V, 94 — V godišnja skupština, 1956, V, 105 — Statut Društva hemičara i tehnologa NR BiH, 1956, V, 122 — VI godišnja skupština Društva hemičara i tehnologa NR BiH, 1957, VI, 72 — VII Godišnja skupština Društva hemičara i tehnologa NR BiH, 1958, VII, 87 — VIII godišnja skupština Društva hemičara i tehnologa NR BiH, 1959, VIII, 69 — IX godišnja skupština Društva hemičara i tehnologa NR BiH, 1960, IX, 79 — Statut Saveza hemičara i tehnologa NR BiH, 1961, X, 103 — Plenum i skupština Saveza hemičara i tehnologa Jugoslavije, 1965, XIII—XIV; 143; F. Cetinić — Skupština Saveza hemičara i tehnologa SR BiH, 1971—72, XIX—XX, C-5 — Skupština Saveza hemičara i tehnologa SR BiH, 1975—76, XXIII—XXIV, C-1; Murko D. — Hrvatsko kemijsko društvo u Rijeci, 1958, VII, 103; Novaković N. Pregled referata na III jugoslavenskom kongresu za čistu i primijenjenu kemiju, Ljubljana 1972, 1971—72, XIX—XX, A-1 — Sudjelovanje kemičara iz BiH na dosadašnjim jugoslavenskim kongresima za čistu i primijenjenu kemiju, 1971—72, XIX—XX, A-2. Kalendar međunarodnih sastanaka kemije, 1971—72, XIX—XX, C-11 — Kalendar međunarodnih sastanaka kemije, 1973—74, XXI—XXII, C-6 — Kalendar jugoslavenskih naučnih manifestacija kemije, 1973—74, XXI—XXII, C-5 — Putevi razvoja hemije i hemijske tehnologije na području sarajevske regije, 1975—76, XXIII—XXIV, C-5 — II jugoslavenski kongres za industrijsku kemiju, Skopje 1976, 1973/74, XXI—XXII, A-2. Simpozij o inženjerskim aspektima elektrohemijske sinteze — posebno organske elektrosinteze, Dubrovnik 75, 1973/74, XXI—XXII, C-5.

541/542/543/544/545/546 Teoretska, fizikalna, eksperimentalna, analitička i anorganska kemija

7. DURKIN V., KRLEŽA F., Kompleksometrijsko određivanje stanuma u prisutnosti hroma uz fluorekson kao indikator, 1968, XVI, 69.
8. DURKIN V., KRLEŽA F., VATRENJAK V., Spektrophotometrische Aluminiumbestimmung im Stahl, 1971—72, XIX—XX, 25.
9. DURKIN V., Kompleksometrijsko određivanje aluminijuma u prisutnosti Fe (III) uz indikator kalcein, 1971—72, XIX—XX, 91.

10. ĐURKIN V., Uticaj pH na kompleksiranje Cr(III) sa glicerolom, 1971—72, XIX—XX, 95.
11. ĐURKIN V., Ponašanje breznkatehin violeta u sistemima voda—glicerol i voda—trietanolamin, 1973—74, XXI—XXII, 57.
12. GALIĆ B., SKERLAK T., The Activation Parameters of the Base Catalysed Hydrogenitrium Exchange Reaction between Thiophene and Water in the Solvent Dimethylsulfoxide—Water, 1977, XXV, 3.
13. GLAVAS M., Spektrofotometrijsko određivanje titana, kroma, vanadija, mangana i fosfora u nekim hercegovačkim boksitima, 1961, X, 29.
14. GLAVAS M., SKERLAK T., Termogravimetrijska i diferencijalno-termička analiza kompleksnih jedinjenja nekih halogenida prelaznih elemenata sa dimetilsulfoksidom, 1967, XV, 31.
15. GLAVAS M., SKERLAK T., Termogravimetrijska i diferencijalno-termička analiza adukata nitrata i perklorata nekih prelaznih elemenata sa dimetilsulfoksidom, 1967, XV, 41.
16. GLAVAS M., RIBAR T., Dimetilformamid-solvati nekih alkalnih i zemno-alkalnih metala, 1968, XVI, 123.
17. GLAVAS M., RIBAR T., Hidroliza klorpentaminkobalt(III) klorida i brompentaminkobalt(III) bromida u smjesi voda—dimetilsulfoksid, 1970, XVIII, 13.
18. GLAVAS M., Die Thermolyse von Formamid-Komplexen einiger Zink und Kadmiumsazle, 1971—72, XIX—XX, 1.
19. GLAVAS M., RIBAR T., Adukti nekih alkalnih i zemnoalkalnih soli sa N,N-dimetilacetamidom, 1971—72, XIX—XX, 69.
20. GLAVAS M., Termičko ponašanje dimetilacetamid-kompleksa cinka i kadmiuma, 1973—74, XXI—XXII, 39.
21. GLAVAS M., Kompleksi cinka i kadmiuma sa N-metilacetamidom, 1975—76, XXIII—XXIV, 47.
22. GLAVAS M., DŽELILOVIĆ E., Termoliza jedinjenja cinka i kadmiuma sa N-metilformamidom, 1977, XXV, 77.
23. FETAHAGIĆ T., KRLEŽA F., TOPIĆ B., Otapanje kalcijum fosfata iz dentina i zubne cakline sa dinatrium etilendiaminotetraacetatom, 1973—74, XXI—XXII, 45.
24. HEIMER S., KALLAY N., Koagulacijsko djelovanje nikal amonijačnih kompleksa, 1977, XXV, 65.
25. ILIĆ S., Motajički kaolin, 1953, II, 5.
26. KNEŽEVIĆ Z., PUJIĆ Z., MARIĆ S., Određivanje Sr-85, Ru-106, Cs-137 i Cs-144 iz kompleksnog gama-spektra njihovih mješavina primjenom simultanih jednačina, 1963, XII, 81.
27. KNEŽEVIĆ Z., Exterbal Environmental Radiation in the Larger Towns of Bosnia and Herzegovina, 1965, XIII—XIV, 123.
28. KNEŽEVIĆ Z., SIMIĆ B., Porast pozadinskog zračenja u većim naseljima Bosne i Hercegovine — od 1960. do 1965. god., 1967, XV, 133.
29. KOZOMARA S., KRLEŽA F., Eine Analytische Untersuchung der Systeme Eisen(II)—Eisen(III), Chrom(III)—Chrom(IV) und der zwei-, drei- und vierkomponentigen Kombinationen deren Ionen mit radioaktiven Indikatoren, 1971—72, XIX—XX, 53.
30. KRLEŽA F., SAVIĆ M., KICANOVIĆ J., Odjeljivanje zemnoalkalijskih kovina od aluminija u prisutnosti fosfata amonijakom, koji nastaje hidrolizom karbamida, 1956, V, 55.
31. KRLEŽA F., Primjena Schulze-Hardyeva pravila i pravila Burton-Bishopove kod koagulacije pozitivnog aluminiumhidroksid-sola, 1957, VI, 27.
32. KRLEŽA F., Određivanje i odjeljivanje zemnoalkalijskih kovina i magnezija od željeza u prisutnosti fosfata amonijakom, koji nastaje hidrolizom karbamida, 1957, VI, 34.
33. KRLEŽA F., KICANOVIĆ J., MARKOVIĆ V., Odjeljivanje i određivanje kalcija, stroncija, barija i magnezija od kroma u prisutnosti fosfata iz homogenih sistema, 1957, VI, 41.
34. KRLEŽA F., Odjeljivanje kationa amonijakove grupe od kationa amonium karbonatne grupe i magnezija iz homogenih sistema, 1958, VII, 37.

60. MIHOLIĆ S., MIRNIK K., Termalno vrelo u Laktašima, 1957, VI, 5.
61. MIHOLIĆ S., Kemijska analiza kiseljaka kod Sarajeva, 1959, VIII, 19.
62. NIKOLIĆ K., POPOVIĆ R., Kulometrijsko određivanje amonijevih soli, 1967, XV, 53.
63. PAVLOVIĆ Z., POPOVIĆ R., SABOTIĆ A., Termodinamika taloženja kationa druge analitičke grupe, 1965, XIII—XIV, 63.
64. PAVLOVIĆ Z., ČEMALOVIĆ D., Termodinamska interpretacija identifikacija kationa IIa analitičke grupe, 1965, XVI, 15.
65. PUJIĆ Z., ODAVIĆ R., SABOVLJEV A., MILIČEVIĆ V., O nekim problemima kvantitativnog određivanja fosfora spektrofotometrijskim metodama, 1961, X, 37.
66. RIBAR B., Dimenzije elementarne ćelije, prostorna grupa i korekcija formule »trihidrata« bakar (II)-nitrata, 1965, XIII—XIV, 23.
67. RIBAR T., ŠKUNDRIĆ B., Konstante disocijacije sirćetne kiseline u mješovitim rastvaračima, 1971—72, XIX—XX, 89.
68. RIBAR T., GLAVAS M., PAPO A., Dekarboniziranje etilformijata u koncentrovanoj sumpornoj kiselini, 1971—72, XIX—XX, 99.
69. RIBAR T., GLAVAS M., ŠKUNDRIĆ B., Hidroliza metoksimetilhlorida i njegovih homologa II, 1971—72, XIX—XX, 103.
70. RIBAR T., PAPO A., Dekarboniziranje etilformijata i mravlje kiseline u koncentrovanoj sumpornoj kiselini, 1973—74, XXI—XXII, 65.
71. RIBAR T., ŠKUNDRIĆ B., ČEGAR N., PENAVIN J., Konstante disocijacije mravlje kiseline u mješovitim rastvaračima, 1973—74, XXI—XXII, 69.
72. RIBAR T., PAPO A., Provodljivost elektrolita u mješovitim rastvaračima, 1975—76, XXIII—XXIV, 63.
73. RIBAR T., PAPO A., Provodljivost elektrolita u mješovitom rastvaraču voda—dimetilsulfoksid, 1977, XXV, 65.
74. SAVIĆ J., SAVIĆ M., Potentiometric Determination of Stability Constants of Lactato and beta-Hydroxypropionato Complexes of Indium (III), 1971—72, XIX—XX, 31.
75. SAVIĆ J., SAVIĆ M., Potentiometric Determination of Stability Constants of Methoxyacetate and Ethoxyacetate Complexes of Cobalt (II) and Nickel (II), 1973—74, XXI—XXII, 17.
76. SAVIĆ J., SAVIĆ M., Potentiometric Determination of Stability Constants of Methoxyacetate and Ethoxyacetate Complexes of Indium (III), 1973—74, XXI—XXII, 25.
77. SAVIĆ J., SAVIĆ M., KRLEŽA F., Amperometrijske titracije nekih dvovalentnih kationa sa EDTA u prisustvu Al (III), Cr (III), Fe (III) maskiranih glicerolom, 1975—76, XXIII—XXIV, 41.
78. SAVIĆ M., Spektrofotometrijsko ispitivanje oblika indikatora brom-fenol-plavo u vodenom i hloroformnom rastvoru, 1960, IX, 55.
79. SAVIĆ M., Kompleksi tetrafenil-arsonijuma sa indikatorom brom-fenol-plavo, 1960, IX, 71.
80. SAVIĆ M., Kompleksi prostih amina s indikatorom brom-timol-plavim, 1963, XII, 59.
81. SAVIĆ M., Određivanje jonskih stanja indikatora brom-timol-plavo i brom-fenol-plavo u jako kiselim sredinama metodom pravca, 1963, XII, 67.
82. SAVIĆ M., Kompleksi indikatora brom-fenol-plavo s prostim aminima, 1968, XVI, 45.
83. SAVIĆ M., Spektrofotometrijsko određivanje aniona nekih neorganskih kiselina metodom razmene s kompleksom tetrafenil-arsonijum-brom-fenol-plavo, 1968, XVI, 51.
84. SAVIĆ M., SAVIĆ J., Neke analitičke osobine indikatora nilsko plavo I, 1968, XVI, 55.
85. SAVIĆ M., SAVIĆ J., Certaines propriétés analytiques de l'indicateur bleu du nil II, 1969, XVII, 5.
86. SAVIĆ M., Complexes de l'indicateur bleu de bromothymol avec les cations inorganiques, 1969, XVII, 13.

87. SAVIĆ M., SAVIĆ J., La détermination complexométrique de l'aluminium dans certains bronzes d'aluminium, 1970, XVIII, 9.
88. SAVIĆ M., SAVIĆ J., L'influence du glycerol et du formamide sur les équilibres d'extraction des complexes des métaux alcalins avec l'indicateur bleu de bromothymol, aux systèmes l'eau—chloroforme, 1971—72, XIX—XX, 43.
89. SAVIĆ M., SAVIĆ J., Ravnoteže rozanilina u vodenim rastvorima, 1975—76, XXIII—XXIV, 35.
90. SIMIĆ B., KNEŽEVIĆ Z., External Environmental Radiation Level Determination in the Larger Towns of Montenegro (1965), 1967, XV, 85.
91. SLOVENC M., VASILIĆ N., TEŽAK B., Kinetika taloženja stroncium karbonata u vodenim otopinama $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$, 1973—74, XXI—XXII, 49.
92. STOJADINOVIC S., Prilog hemijskom i mineraloškom poznavanju terra rosse u dolini reke Rame, 1957, VI, 49.
93. ŠIŠLOV V., Sinteze nekih novih kompleksnih jedinjenja soli alkalijskih i zemno-alkalijskih metala sa dimetilsulfoksidom kao ligandom i njihova termička stabilnost, 1967, XV, 91.
94. ŠIŠLOV V., SUTIĆ D., ILIĆ P., Bazno katalizirana hidroliza o-nitrofenilacetata u sistemu dimetilsulfoksid—voda, 1971—72, XIX—XX, 79.
95. ŠKALJIĆ E., SAVIĆ M., Određivanje nikla, kobalta, hroma, mangana, molibdena, vanadijuma i volframa u srednje i visoko legiranim čelicima atomskom apsorpcionom spektroskopijom, 1977, XXV, 47.
96. ŠKERLAK T., Prilog spektrofotometrijskom određivanju silicija I, 1956, V, 17.
97. ŠKERLAK T., GLAVAŠ M., RIBAR T., Prilog spektrofotometrijskom određivanju silicija II, 1956, V, 43.
98. ŠKERLAK T., RIBAR T., Prilog spektrofotometrijskom određivanju silicija III, 1958, VII, 45.
99. ŠKERLAK T., ŠKUNDRIĆ B., Prelaz beta-silikomolibdenske kiseline u alfa-oblik u čvrstom stanju, 1960, IX, 19.
100. ŠKERLAK T., RIBAR T., Sintaza čvrste beta-silikomolibdenske kiseline, 1960, IX, 23.
101. ŠKERLAK T., GLAVAŠ M., Pojavljivanje trihidrata kod termogravimetrijske dehidracije kuprisulfat pentahidrata, 1961, X, 21.
102. ŠKERLAK T., NINKOV B., ŠKUNDRIĆ B., Prilog pitanju strukturne razlike između alfa-silikomolibdenske kiseline i beta-silikomolibdenske kiseline, 1962, XI, 31.
103. ŠKERLAK T., NINKOV B., ŠIŠLOV V., Aktivitetni koeficijenti simetričnih jednovalentnih elektrolita u dimetilsulfoksidu, 1962, XI, 39.
104. ŠKERLAK T., NINKOV B., Neke konstante dimetilsulfoksida važne sa gledišta krioskopije, 1962, XI, 43.
105. ŠKERLAK T., MILIČEVIĆ V., Primjena srebrene elektrode u dimetilsulfoksidu I, 1962, XI, 49.
106. ŠKERLAK T., ŠKUNDRIĆ B., DUTINA P., Koncentracijske elektromotorne sile u dimetilsulfoksidu, 1962, XI, 53.
107. ŠKERLAK T., PAPO A., Enantiotropy of a new Complex of Dimethylsulfoxide with Silver Perchlorate, $\text{Ag}(\text{DMSO})\text{ClO}_4$, 1963, XII, 89.
108. ŠKERLAK T., NINKOV B., ŠIŠLOV V., Termički raspad jednostavnih kompleksnih soli sa dimetilsulfoksidom, 1963, XII, 93.
109. ŠKERLAK T., ŠIŠLOV V., GALIĆ B., Kriopskopsko određivanje koeficijenata aktiviteta neelektrolita u dimetilsulfoksidu, 1967, XV, 5.
110. ŠKUNDRIĆ B., ŠKERLAK T., Sintaza i osobine redukovanih silikomolibdenskih kiselina, 1963, XII, 101.
111. ŠKUNDRIĆ B., PENAVIN J., ČEGAR N., Bazno katalizirana hidroliza acetamida u sistemu voda—metanol, 1977, XXV, 55.
112. ŠKUNDRIĆ B., RIBAR T., ŠPANIĆ M., Aromatizacija na $\text{UO}_2 - \text{gamma-Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru, 1977, XXV, 61.
113. TRAMER E., Mineralne primjese uglja, 1953, II, 39.
114. TUHTAR D., SAVIĆ J., SAVIĆ M., Spectrophotometric Determination of Methoxyacetato Complexes of Cobalt, Nickel, and Copper, 1971—72, XIX—XX, 11.

115. TUHTAR D., SAVIĆ M., SAVIĆ J., Spectrophotometric Determination of Stability Constants of Ethoxyacetato Complexes of Cobalt, Nickel and Copper, 1971—72, XIX—XX, 19.
116. ZAJC I., KRLEŽA F., Helatometrijsko određivanje metalnih iona i sulfatnog iona kod katalitičkog određivanja acetaldehida, 1975—76, XXIII—XXIV, 69.

Stručni radovi

117. KALUDERČIĆ P., Mogućnosti i metode savremene plamene fotometrije, 1968, XVI, 139.
118. KNEŽEVIĆ Z., Inertni plinovi grade postojeane spojeve, 1962, XI, 97.
119. KNEŽEVIĆ Z., PUJIC Z., Specifičnosti radiohemijskog određivanja aktiviteta niskog nivoa, 1963, XII, 121.
120. KNEŽEVIĆ Z., Pozadinsko zračenje — njegovo porijeklo, mjerenje i odgovarajuće doze, 1965, XIII—XIV, 127.
121. KRLEŽA F., Osnovi hemije V. Njegovana, 1958, VII, 108.
122. MILIČEVIĆ V., Nove atomske težine i njihove reperkusije na neke konstante u kemiji, 1961, X, 76.
123. PETROVIĆ Ž., Radium porijeklom iz uglja (kao goriva) u atmosferi Sarajeva, 1967, XV, 137.
124. REDAKCIJA, Bibliografija Franje Krleže, 1973—74, XXI—XXII, B-1.

547 Organska kemija i biokemija

125. BOBAREVIĆ B., DEŽELIĆ M., JOVANOVIĆ-KAPETANOVIĆ V., Neki spojevi pirol-2-aldehida sa kiselinskim hidrazinima, 1962, XI, 75.
126. BOBAREVIĆ B., DEŽELIĆ M., MILOVIĆ V., Kondenzacioni derivati pirolketona sa aldehydima, 1963, XII, 111.
127. BOBAREVIĆ B., DEŽELIĆ M., JOVANOVIĆ V., Polarografsko određivanje hidrazida u obliku hidrazona, 1965, XIII—XIV, 47.
128. BOBAREVIĆ B., DEŽELIĆ M., MILOVIĆ V., Sinteze supstituiranih pirola sa barniturnom kiselinom i barbituratima, 1967, XV, 69.
129. BOBAREVIĆ B., TRKOVIK M., KNEZ V., Derivati 4-hidroksikumarina: priređivanje 3-formil-4-hidroksi-6-brom-kumarina i nekih derivata 3-formil-4-hidroksikumarina, 1968, XVI, 97.
130. BOBAREVIĆ B., TRKOVIK M., Priređivanje N-supstituisanih derivata 3-aminometil-4,7-dihidroksikumarina II, 1970, XVIII, 25.
131. BOBAREVIĆ B., GAON I. D., Neki kondenzacioni produkti pirol-2-aldehida sa aromatskim aminima, 1975/76, XXIII—XXIV, 89.
132. BOBAREVIĆ B., TRKOVIK M., GAON I. D., Priređivanje derivata 2-acetil-pirola i supstituisanih 3-acetil-pirola: hidrazona, nezasićenih ketona i aldo-ketazina, 1975/76, XXIII—XXIV, 99.
133. CETINIĆ F., 17-ketosteroidi u humanom mlijeku, 1959, VIII, 53.
134. CETINIĆ F., Određivanje ketosteroidnih i kontrolnih hormona u mlijeku II, 1960, IX, 89.
135. CETINIĆ F., GRUJIĆ-VASIĆ J., Prilog poznavanju androgenih hormona u mlijeku III, 1962, XI, 19.
136. DEMIRDŽIĆ S., Ruj, 1952, I, 35.
137. DEŽELIĆ M., STANČIĆ B., Određivanje nikotina u organskim kiselinama, 1952, I, 7.
138. DEŽELIĆ M., Rutin i njegovo istraživanje iz hercegovačkih duhana, 1952, I, 43.
139. DEŽELIĆ M., STANČIĆ B., GRUJIĆ-VASIĆ J., O nikotinhidratu, 1953, II, 19.
140. DEŽELIĆ M., STANČIĆ B., O spojevima nikotina sa fenolima, 1953, II, 29.
141. DEŽELIĆ M., GRUJIĆ-VASIĆ J., BOBAREVIĆ B., Polarografsko istraživanje autooksidacije vitamina C i problem njegovog stabiliziranja, 1953, II, 55.
142. DEŽELIĆ M., GRUJIĆ-VASIĆ J., Polarografsko istraživanje autooksidacije vitamina C i problem njegovog stabiliziranja II, 1954, III, 23.

143. DEŽELIĆ M., NOVAKOVIĆ N., KAPETANOVIĆ S., O nekim kondenzacionim derivatima helicina, 1956, V, 5.
144. DEŽELIĆ M., DOLIBIĆ G., O azometinima pirol-2-aldehida, 1957, VI, 11.
145. DEŽELIĆ M., BOBAREVIĆ B., O azometinima pirol-2-aldehida II, 1958, VII, 5.
146. DEŽELIĆ M., GRUJIĆ-VASIĆ J., Polarografsko istraživanje autooksidacije vitamina C i problem njegovog stabiliziranja III, 1958, VII, 27.
147. DEŽELIĆ M., MEHMEĐIĆ M., Uticaj stranih primjesa na kemiluminiscenciju luminola I, 1958, VII, 55.
148. DEŽELIĆ M., GAŠPAROVIĆ-REPAŠ A., Neki kondenzacioni derivati helicina IV, 1959, VIII, 11.
149. DEŽELIĆ M., GROM-DURSUN K., Primjena koflerove termo-mikro metode kod ispitivanja ravnoteže otapanja u dvokomponentnim sistemima koji sadrže fenilendiamine I, 1959, VIII, 37.
150. DEŽELIĆ M., GROM-DURSUN K., Primjena koflerove termomikro metode kod ispitivanja ravnoteže otapanja u dvokomponentnim sistemima koji sadrže fenilendiamine II, 1959, VIII, 47.
151. DEŽELIĆ M., TRKOVIĆ M., O pitanju stabilizacije 4-hidroksikumarinskog sistema, 1960, IX, 5.
152. DEŽELIĆ M., GROM-DURSUN K., Formuliranje supstituiranih pirola dimetil-formamidom uz fosforoksihlorid, 1960, IX, 49.
153. DEŽELIĆ M., BOBAREVIĆ B., O azometinima pirol-2-aldehida III, 1961, X, 5.
154. DEŽELIĆ M., GRUJIĆ-VASIĆ J., O derivatima kumarinskih glukozida I, 1961, X, 11.
155. DEŽELIĆ M., NIKOLIN B., Spojevi nikotina s aromatskim kiselinama II, 1961, X, 55.
156. DEŽELIĆ M., REPAŠ A., O kondenzacionim derivatima helicina V, 1962, XI, 5.
157. DEŽELIĆ M., REPAŠ A., O nekim spojevima tetraacetilsalicina sa barbituratima, 1962, XI, 13.
158. DEŽELIĆ M., GRUJIĆ-VASIĆ J., REPAŠ A., O metalnim solima eskulina i fraksina i solima njihovih aglukona, 1962, XI, 25.
159. DEŽELIĆ M., TRKOVIĆ M., ZOVKO M., Über die Absorptionsspektren der Cumarine, 1963, XII, 17.
160. DEŽELIĆ M., NIKOLIN B., O nekim kompleksnim spojevima nikotina i njihovom insekticidnom djelovanju, 1963, XII, 45.
161. DEŽELIĆ M., GRUJIĆ-VASIĆ J., RAMIĆ S., Sastav nikotinskih spojeva sa alifatskim kiselinama određivan stalagmometrijskom metodom, 1963, XII, 53.
162. DEŽELIĆ M., TRKOVIĆ M., IVANOVIĆ R., GRUJIĆ-VASIĆ J., O nekim derivatima 3-amino-4-hidroksikumarina, 1963, XII, 117.
163. DEŽELIĆ M., NIKOLIN B., POPOVIĆ R., Određivanje sastava i molekulskih težina nekih soli heterocikličkih baza na osnovu UV-spektara, 1965, XIII—XIV, 27.
164. DEŽELIĆ M., DURSUN-GROM K., O azometinima pirolaldehida IV, 1965, XIII—XIV, 37.
165. DEŽELIĆ M., DURSUN K., HADŽIMUSIĆ M., Syntheses of Barbituryl-pyrryl-Methines II, 1967, XV, 23.
166. DEŽELIĆ M., TRKOVIĆ M., JANKOVIĆ-ZOVKO M., Sinteza novog sulfonamida sa kumarinskom komponentom i o nekim spojevima 4-hidroksikumarina sa sulfonamidima, 1967, XV, 47.
167. DEŽELIĆ M., TRKOVIĆ M., DANON-KAMHI B., O azometinima 3-amino-4-hidroksi-6-bromkumarina, 1967, XV, 87.
168. DEVETAK Z., MURKO D., RAMIĆ S., HADŽIMUSIĆ M., Prilog poznavanju ekstraktivnih materija zdravca, 1967, XV, 113.
169. DEVETAK Z., Dalmatinsches Salbeöl, 1975/76, XXIII—XXIV, 25.
170. DURSUN K., DEŽELIĆ M., Hidrazoni nekih supstituiranih pirolaldehida, 1967, XV, 109.
171. DURSUN K., DEŽELIĆ M., Polarografsko istraživanje pirolaldehida, 1968, XVI, 87.
172. DURSUN K., NIKOLIN A., HADŽIĆ A., Azometini supstituisanih pirolaldehida sa p-aminobenzojevom kiselinom i njenim esterima V, 1969, XVII, 39.

173. DURSUN K., HADŽIĆ A., Polarografija azometina aminokiselina, 1970, XVIII, 47.
174. DURSUN K., HADŽIĆ A., HADŽIĆ M., Kondenzacioni spojevi 8-hidrazinotobromina i saharida, 1973/74, XXI—XXII, 63.
175. DURSUN K., NIKOLIN A., Tankoslojna hromatografija hidrokloridmetilnih i etilnih estera aminokiselina, 1975/76, XXIII—XXIV, 3.
176. DURSUN K., ULJAREVIĆ M. N., Djelovanje penicilina G i hloramfenikola na esteraznu aktivnost tripsina, 1975/76, XXIII—XXIV, 115.
177. DURSUN K., MAKSIMOVIĆ M., PRSKALO M., Određivanje slobodnih aminokiselina imele (*Viscum album*) i njenog domaćina kruške, 1977, XXV, 25.
178. GALL-PALLA V., GALL Z., Određivanje bjelančevina aparatom mikroelektrophorese Kern LK 30, 1953, II, 79.
179. GRUJIĆ-VASIĆ J., POPOVIĆ R., Prilog rješavanju problema stabilizacije vitamina C, 1965, XIII—XIV, 113.
180. GRUJIĆ-VASIĆ J., POPOVIĆ R., RAMIĆ S., Prilog identifikaciji sulfonamida, 1967, XV, 99.
181. GRUJIĆ-VASIĆ J., RAMIĆ S., DANON B., POPOVIĆ R., Prilog identifikaciji nekih alkaloida i anestetika, 1968, XVI, 103.
182. GRUJIĆ-VASIĆ J., RAMIĆ S., POPOVIĆ R., Thin-Layer Chromatographic Separation and Colorimetric Determination of some Local Anesthetic and Tropane Alkaloids, 1970, XVIII, 41.
183. HADŽIMUSIĆ M., Sinteze derivata 4,7-dihidroksi-8-metil Kumarina, 1968, XVI, 119.
184. JANCIC M., Mikrometoda za određivanje karbamida, 1952, I, 27.
185. JANCIC M., Prilog metodici određivanja holesterola u krvi, 1953, II, 89.
186. JANCIC M., Prilog mikrometodici određivanja kalijuma u krvi, 1954, III, 37.
187. KAPETANOVIĆ S., Mogućnost izmjene metoda u vezi s hemijskom analizom sena, 1952, I, 65.
188. KAPETANOVIĆ S., Eterično ulje iz cvijeta hercegovačkog duhana, 1959, VIII, 57.
189. KAPETANOVIĆ S., Eterično ulje iz cvijeta hercegovačkog duhana IV, 1965, XIII—XIV, 51.
190. KAPETANOVIĆ S., Eterično ulje iz cvijeta hercegovačkog duhana V, 1965, XIII—XIV, 55.
191. KAPETANOVIĆ S., DUGUMOVIĆ S., Oksidacija linalola do citrala u eteričnom ulju od lavandina, 1968, XVI, 73.
192. KAPETANOVIĆ S., DUGUMOVIĆ S., Transformacija linalola u geraniol i nerol u eteričnom ulju od lavandina, 1968, XVI, 79.
193. KARMINSKI-ZAMULA G., JAKOPČIĆ K., Studies in the Series XVIII. A novel Synthesis of Cyanofurylacrylic acids, 1977, XXV, 19.
194. KEKIĆ M., TRKOVIĆ M., Sinteze derivata polihidroksikumarina sa monokarbonskim kiselinama, 1975/76, XXIII—XXIV, 81.
195. KEKIĆ M., TRKOVIĆ M., Sinteze derivata polihidroksikumarina sa aminima, 1975/76, XXIII—XXIV, 85.
196. KULJAK S., Brzina izlučivanja resorbovanog $C^{35}S_2$ disajnim putevima i tumačenje mehanizma izdvajanja anorganskih sulfata u urinu pri trovanju ugljen-disulfidom, 1975/76, XXIII—XXIV, 103.
197. KURT H., KAPETANOVIĆ S., Ljeveri optički aktiviteti ulja, 1953, II, 51.
- 198a. KURT H., KAPETANOVIĆ S., Trikloretilenski ekstrakt hrastovog lišaja, 1953, II, 97.
- 198b. KURT H., DEVETAK Z., Kadulja i kaduljino ulje iz područja Hercegovine, 1956, V, 15.
199. KURT H., KAPETANOVIĆ S., Eterično ulje iz cvijeta hercegovačkog duhana I, 1957, VI, 17.
200. KURT H., KAPETANOVIĆ S., Eterično ulje iz cvata hercegovačkog duhana II, 1957, VI, 21.
201. KURT H., DEVETAK Z., Prijedlozi za poboljšanje proizvodnje eteričnog ulja od kleke — *Juniperus Communis* L., 1957, VI, 53.
202. KURT H., KAPETANOVIĆ S., Ulje iz hercegovačkog smilja, 1958, VII, 13.

203. KURT H., DEVETAK Z., Prilog poznavanju eteričnog ulja klekovine, 1958, VII, 19.
204. LAČAN M., ĐANIĆ H., Infrared Spectra of Metallochelates containing p-Cumenoylacetone and 1,6-Diaryl-1,3,4,6-Hexane-Tetrone Ligands, 1973/74, XXI—XXII, 1.
205. LAČAN M., MALAZOGU S., ĐANIĆ H., SUŠNIK-RYBARSKI I., Die Metallchelate von symmetrischen 1,5-Diaryl-1,3,5-Pentatriens 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), 1973—1974, XXI—XXII, 35.
206. LAČAN M., MALAZOGU S., ĐANIĆ H., SUŠNIK-RYBARSKI I., Synthesis and Structure Determination of Metallochelates of 1,5-Diaryl-1,3,5-Pentanetrione and 2,4-Dioxo-4-(4-Hydroxy-6-Methyl-2-Pirone-3-yl) Butyric Acid Ethyl Ester, 1975/76, XXIII—XXIV, 15.
207. LEVI M., O problematici holesterola i priređivanje njegove ishodne supstance, 1958, VII, 79.
208. LEVI M., Ponašanje Liebermann-Burchard-ove reakcije kod određivanja holesterola, 1961, X, 45.
209. MARČIĆ M., Montan vosak domaćih ugljena, 1952, I, 59.
210. MEHMEĐIĆ M., DEZELIĆ M., Uticaj stranih primjesa na kemiluminiscenciju luminola II, 1958, VII, 63.
211. MILENKOVIĆ M., UKROPINA-PANIĆ V., KUČUKALIĆ E., Odsoljavanje bioloških tečnosti sa jonskim izmjenjivačima, 1965, XIII—XIV, 5.
212. MILENKOVIĆ M., UKROPINA-PANIĆ V., KUČUKALIĆ E., Proučavanje effluena rastvora aminokiselina tokom odsoljavanja na raznim jonskim izmjenjivačima, 1967, XV, 59.
213. MILENKOVIĆ M., PANIĆ V., KUČUKALIĆ E., Uticaj ugljenohidratske komponente na biosintezu i iskorištavanje tiamina I, 1969, XVII, 43.
214. MILENKOVIĆ M., KUČUKALIĆ E., PANIĆ V., Uticaj ugljikohidratne komponente hrane na biosintezu i iskorištavanje tiamina II, 1970, XVIII, 29.
215. MURKO D., MILOVIĆ V., O mogućnosti primjene otpadnog luga iz Tvornice sulfite celuloze za proizvodnju štavnih materija, 1963, XII, 103.
216. MURKO D., RAMIĆ S., Identifikacija sastavnih komponenti u sredstvima za impregnaciju drveta pomoću kromatografije na papiru, 1965, XIII—XIV, 95.
217. MURKO D., DEVETAK Z., Tanidne materije geum vrsta, 1968, XVI, 113.
218. MURKO D., DEVETAK Z., PAŠIĆ T., Ispitivanje tanidnih komponenata u nekim mediteranskim biljkama, 1969, XVII, 61.
219. MURKO D., ĐANIĆ H., Prilog poznavanju biogenetske dinamike tanidnih materija u kori, drvetu i lišću hrasta, 1970, XVIII, 51.
220. MURKO D., STAJIĆ M., Ispitivanje utjecaja fermentativne obrade na tanine lišća kupine kao komponente domaćeg čaja, 1977, XXV, 35.
221. NIKOLIN A., JANKOVIĆ M., NIKOLIN B., N-glukozidi lokalnih anestetika, 1968, XVI, 93.
222. NIKOLIN A., NIKOLIN B., KNEŽEVIĆ-GRUJIĆ R., Determination of Phenolic Glucosides in plant Material, 1973/74, XXI—XXII, 13.
223. NIKOLIN A., JANKOVIĆ M., NIKOLIN B., Hydrazones and Sulphohydrazones of Helicin, 1975/76, XXIII—XXIV, 31.
224. NIKOLIN B., NIKOLIN A., ALIĆ-DŽEMIDŽIĆ A., Determination of Nicotine in Tobacco and Tobacco smoke by Infra-Red Spectroscopy, 1969, XVII, 31.
- 225a. NIKOLIN B., NIKOLIN A., MURKO D., Structure of some Nicotine and their Fungicidal Action, 1970, XVIII, 17.
- 225b. NIKOLIN A., PETROVIĆ Z., VRČEVIĆ J., NIKOLIN B., Mogućnosti korištenja terpentinskog ulja za dobijanje terpinhidrata, terpineola i njihovih derivata, 1975/76, XXIII—XXIV, 75.
226. PUJIĆ Z., ODAVIĆ R., SABOVLJEV A., MILIČEVIĆ V., O nekim problemima kvantitativnog određivanja fosfora spektrofotometrijskim metodama, 1961, X, 37.
227. PUJIĆ Z., VRANESIĆ M., KIERSZ J., PERIĆ B., JADRIĆ S., Djelovanje elektrolita i proteina na apsorpcijski spektar evansovog plavog (T-1824) i tačnost procjene volumena plazme, 1962, XI, 71.

228. PUJIĆ Z., VRANEŠIĆ M., PERIĆ B., Ekstrakcija T-1824 iz fiziološkog rastvora, 1967, XV, 127.
229. PUJIĆ Z., KAMHI-DANON B., IG NJATOVIĆ J., Uticaj DMSO na aktivnost ureaze, 1969, XVII, 57.
230. PURIĆ V., MURKO D., HADŽIALIĆ S., Ispitivanje toksičnosti domaćih aromatskih nitrospojeva u cilju njihove primjene za zaštitu drveta, 1967, XV, 123.
231. RAMIĆ S., GRUJIĆ-VASIĆ J., TRKOVIK M., Kromatografsko ispitivanje nekih derivata kumarina, 1967, XV, 105.
232. REDŽIĆ B., SKRABA M., Određivanje alkaloida kolhicina u biljnom materijalu, 1975/76, XXIII—XXIV, 111.
233. REPAS A., HADŽIMUSIĆ M., Sinteze N-tetraacetilsalicin-hidantoina i N-glukozid-hidantoina, 1965, XIII—XIV, 91.
234. TRKOVIK M., RAMIĆ S., GRUJIĆ-VASIĆ J., Kromatografsko ispitivanje nekih derivata kumarina, 1965, XIII—XIV, 85.
235. TRKOVIK M., BOBAREVIĆ B., HADŽIMUSIĆ M., Derivati 3-amino-4-hidroksi-6-hlor-kumarina, 1968, XVI, 109.
236. TRKOVIK M., BOBAREVIĆ B., HADŽIMUSIĆ M., Priredivanje azometina 6- i 8-aminokumarina, 1968, XVI, 117.
237. TRKOVIK M., BOBAREVIĆ B., FICE J., Derivati 4-hidroksi-kumarina II, 1969, XVII, 35.
238. TRKOVIK M., KULEŠ M., BOBAREVIĆ B., Sintaza oksazola i karboksimetil derivata 3-amino-4-hidroksikumarina, 1975/76, XXIII—XXIV, 95.
239. UZUNOVSKI M., GEORGIJEVSKI D., Hemijski sastav duhana sorte »Prilep« u zavisnosti od stepena zrelosti u uslovima ekstremno sušne godine, 1958, VII, 73.
240. VERONESE P., DEŽELIĆ M., Anorgansko-organski spojevi nikotina, 1965, XIII—XIV, 77.
241. HUSELJIĆ H., HUSELJIĆ N., Ispitivanje reoloških svojstava oleogel sistema mješavina estersila u ugljikovodiciima, 1977, XXV, 29.
242. LIKAR L., Vitamin C u plodu, čaju i marmeladi šipuraka iz okoline Sarajeva, 1953, II, 69.

Stručni radovi

243. MOŠIĆ A., Mersol i mersolati, 1952, I, 109.
244. MURKO D., Hemijsko iskorišćavanje šuma u srednjevjekovnoj Bosni u otomanskom periodu, 1973/74, XXI—XXII, 21.

66 Problemi kemijske industrije

245. DRUŠTVO HEMIČARA I TEHNOLOGA BiH, Društveni plan za 1952. godinu, 1952, I, 130.
246. DRUŠTVO HEMIČARA I TEHNOLOGA NR BiH, Izložba i sajam hemijske industrije Jugoslavije, u Sarajevu 1956, V, 91.
247. B. M., Konferencija ekonomsko-operativnog štaba za katran, 1952, I, 128.
248. RADNI KOLEKTIV FABRIKE GORAŽDE, Fabrika azotnih jedinjenja Goražde, 1955, IV, 43.
249. BABIĆ , »BOSNALIJEK« — SARAJEVO, 1955, IV, 107.
250. BAUM S., Glavni problemi Koksare »Boris Kidrič« — Lukavac, 1954, III, 69.
251. BAUM S., GEMIĆ H., Koksara »Boris Kidrič« — Lukavac, 1955, IV, 72.
252. BEUS P., »Terpentin«, Tvornica hemijskih proizvoda u Dobrunu, 1955, IV, 103.
253. FRIDMAN L., Rafinerija nafte, 1955, IV, 93.
254. FRIDMAN L., Katran i gas koksara — sirovinska baza, 1959, VIII, 64.
255. HADŽOVIĆ I., Perspektivni razvoj Fabrike azotnih jedinjenja, 1957—1961, 1957, VI, 59.
256. HASANAGIĆ O., Zavod za industrijska istraživanja Sarajevo, 1955, IV, 126.
257. ISAKOVIĆ D., Naša prva koksara u Lukavcu, 1952, I, 77.
258. IVIĆ S., Profili kadrova u hemijskoj industriji, 1962, XI, 85.

259. JOVANOVIĆ B., Mogućnosti unapređenja proizvodnje u hemijskoj grupi NR BiH i društveni plan za 1952. godinu, 1952, I, 89.
260. KANCELJAK F., Proizvodnja celuloze, 1953, II, 107.
261. KANCELJAK F., Fabrika celuloze u Prijedoru, 1955, IV, 83.
262. KAPETANOVIĆ S., Mogućnosti kultiviranja i prerade ljekovitog i aromatskog bilja u Hercegovini, 1961, X, 73.
263. KONOPEK F., »Elektrobosna« — elektrohemijaska industrija Jajce, 1955, IV, 13.
264. KOSMAENKO K., Tekstilna industrija Bosne i Hercegovine i mogućnosti njenog razvoja, 1955, IV, 129.
265. KUBIČELA M., Mogućnosti termičke prerade boksita u »Elektrobosni«, 1961, X, 67.
266. KUDERA J., Tvornica sulfatne celuloze i natron papira u Maglaju, 1955, IV, 91.
267. MANOJLOVIĆ M., Tvornica ulja i špirita Brčko, 1955, IV, 117.
268. MARČIĆ B., Formaldehid, 1953, II, 129.
269. MUFTIĆ I., Fabrika sapuna i kozmetičkih proizvoda »Astro« u Alipašinom mostu, 1955, IV, 78.
270. MUFTIĆ I., STANKOVIĆ V., Preduzeće »Polet« u Sarajevu, 1955, IV, 97.
271. NOVAK B., Fabrika sode u Lukavcu, 1955, IV, 37.
272. RADOVANOVIĆ P., Problematika i perspektiva daljeg razvoja hemijske industrije u NR BiH, 1953, II, 101.
273. RADOVANOVIĆ P., Stanje i plan perspektivne izgradnje hemijske industrije u NR BiH, 1954, III, 41.
274. RADOVANOVIĆ P., Hemijaska industrija NR BiH u razdoblju 1945—1955. godine, 1955, IV, 7.
275. RADOVANOVIĆ P., O normiranju i proizvodnosti rada u hemijskoj industriji, 1956, V, 84.
276. RADOVANOVIĆ P., Savjetovanje o otpadnim vodama, 1958, VII, 105.
277. RADOVANOVIĆ P., Razvoj hemijske industrije NR BiH, 1960, IX, 95.
278. ROZGAJ S., Zakonitosti porasta iskorištenja u flotaciji, 1967, XV, 143.
279. SUDAR Z., Rekonstrukcija i modernizacija u destilaciji drva u Tesliću, 1954, III, 75.
280. SUDAR Z., Istorijat, sadašnje stanje i perspektiva destilacije drva u Tesliću, 1955, IV, 20.
281. SUDAR Z., Perspektivni razvoj destilacije drva u Tesliću, 1957, VI, 64.
282. SPICER V., Proizvodne mogućnosti barijevog sulfata, 1953, II, 111.
283. TKALČIĆ T., Otpadne vode iz fabrikacije sode kao sirovinaska baza, 1959, VIII, 61.
284. TRAMER E., Ekonomsko-tehnički problemi »Destilacije drva« u Tesliću i društveni plan za 1952. godinu, 1952, I, 101.
285. TRAMER E., Perspektivni razvoj koksare »Boris Kidrič« u Lukavcu, 1953, II, 117.
286. TRAMER E., Rekonstrukcija Destilacije drva u Tesliću, 1953, II, 104.
287. TRAMER E., Proizvodnja sintetičkog amonijaka i azotnih gnojiva na bazi koksno g plina u Koksari »Boris Kidrič« u Lukavcu, 1954, III, 71.
288. VRHOVAC N., »Solan kreka« i proizvodnja kuhinjske soli, 1955, IV, 112.

92 Biografije i nekrolozi

289. DRUŠTVO HEMIČARA I TEHNOLOGA NR BiH, ing Hamdija Konjhodžić, 1957, VI, 71.
290. DEVETAK Z., Kasim Hrustanović, 1973/74, XXI—XXII, A-6.
291. DEŽELIĆ M., Husnija Kurt, 1959, VIII, 5.
292. DEŽELIĆ M., Dojčin Jakšić, 1960, IX, 105.
293. MILENKOVIĆ M., Justus von Liebig, 1973/74, XXI—XXII, 77.
294. MURKO D., Omer Hasanagić, 1970, XVIII, 55.
295. MURKO D., Mihail Semjonovič Cvet, 1973—74, XXI—XXII, 79.
296. MURKO D., Konstantin Kosmaenko, 1973/74, XXI—XXII, A-6.
297. MURKO D., Jaroslav Rutka, 1975/76, XXIII—XXIV, A-5.

298. MURKO D., Zajko Jaganjac, 1975/76, XXIII—XXIV, A-5.
 299. SAVIĆ M., Predrag Radovanović, 1971/72, XIX—XX, A-3.
 300. STOJADINOVIĆ S., Ljubica Zimonjić, 1968, XVI, 147.

93/99 Povijest, nastava

301. HEMIJSKI INSTITUT, Pregled aktivnosti članova Instituta od osnutka do 30. juna 1968, 1968, XVI, 146.
 302. HEMIJSKI INSTITUT, Pregled aktivnosti članova Instituta od 1.7.1968. do 31.8.1970, 1970, XVIII, 54.
 303. HEMIJSKI INSTITUT, Pregled aktivnosti članova Instituta od 1.9.1970. do 31.8.1974, 1973/74, XXI—XXII, A-5.
 304. DEVETAK Z., Alkemija u Bosni, 1977, XXV, 83.
 305. DEŽELIĆ M., O institutu za kemiju Filozofskog fakulteta u Sarajevu i budućem institutu za kemiju PMF Univerziteta u Sarajevu, 1956, V, 77.
 306. DURSUN K., Spisak promoviranih magistara hemije na PMF Univerziteta u Sarajevu do 31.12.1975. godine, 1975/76, XXIII—XXIV, C-9.
 307. KRLEŽA F., Kemijski institut PMF Univerziteta u Sarajevu, 1968, XVI, 145.
 308. KRLEŽA F., Edelman Koloidchemie, 1975/76, XXIII—XXIV, C-6.
 309. KRLEŽA F., Spisak promoviranih doktora kemije na PMF (ranije FF) Univerziteta u Sarajevu od osnutka do 31.12.1975, 1975/76, XXIII—XXIV, C-7.
 310. KRLEŽA F., Bibliografija Glasnika hemičara i tehnologa BiH, od volumena I—XXV, 977, XXV, 89.
 311. MURKO D., 100 godina od osnivanja prvog kemijskog zavoda Sveučilišta u Zagrebu, 1975/76, XXIII—XXIV, A-1.
 312. RAMIĆ S., MURKO D., Osvrt na izučavanje hemije i hemijske tehnologije u BiH u predaustrijskom periodu, 1975/76, XXIII—XXIV, 117.
 313. KOSMAENKO K., Organizacija i nastavni plan u tekstilno-tehničkim školama, 1953, II, 134.
 314. KOSMAENKO K., Problem školovanja nastavnčkih kadrova za niže stručne škole, 1953, II, 138.
 315. KURT H., JAKSIĆ D., Stanje nastave hemije u našim srednjim školama, 1952, I, 73.

Općenito o našim kemijskim časopisima. Obavijesti

316. KRLEŽA F., Izvještaj glavnog urednika Glasnika hemičara i tehnologa BiH, 1975/76, XXIII—XXIV, C-4.
 317. REDAKCIJA GLASNIKA, Obavijest i preporuka suradnicima Glasnika hemičara i tehnologa BiH za Jugoslav Chemical Papers, 1973/74, XXI—XXII, C-4.
 318. TEŽAK B., Programske napomene uz pojavu kompleksnog časopisa Scientia Yugoslavica, 1973/74, XXI—XXII, A-3.
 319. HEMIJSKI INSTITUT PMF Sarajevo, Upute autorima, 1971/72, XIX—XX, C-1.
 320. HEMIJSKI INSTITUT PMF Sarajevo, Upute autorima, 1973/74, XXI—XXII, C-3.
 321. VI KONGRES ZA FUNDAMENTALNU I INDUSTRIJSKU KEMIJU U SARAJEVU 1979. godine, 1977, XXV, C-5.

II. AUTORSKO KAZALO

- A**
- Aglić S. 39
 Allić-Džemidžić A. 224
 Avlijaš M. 51
- B**
- Babić — 249
 Baum S. 250, 251
 Beus P. 252
 Bobarević B. 125—132, 145, 153, 235—238
 B. M. 247
- C**
- Cetinić F. 133—135
- Č**
- Čegar N. 111
 Custović F. 55
- Ć**
- Ćemalović D. 64
- D**
- Društvo hem. i teh. NR BiH 1, 245—246, 289
 Danon B. 167, 229
 Demirdžić S. 136
 Deželić M. 125—128, 137—167, 170, 171, 230, 240, 291, 292, 305
 Devetak Z. 168, 169, 198b, 201—203, 217, 218, 290, 304
 Dolibić G. 144
 Dursun K. 149—150, 152, 164, 165, 170—177, 306
 Dutina P. 106
- DŽ**
- Džanić H. 204, 205, 206, 219
 Dželilović E. 22
- Đ**
- Doković G. 51
 Đurkin V. 7—11, 33, 37, 38, 40, 42, 48
 Đugumović S. 191, 192
- F**
- Fetahagić T. 23
 Fice J. 237
- Filipović V. 56
 Fridman L. 253, 254
- G**
- Galić B. 12, 109
 Gall-Palla V. 178
 Gall Z. 178
 Gaon I. D. 68, 69, 131, 132
 Gašparević-Repaš A.: vidi Nikolin A.
 Gemić H. 251
 Georgijevski P. 239
 Glavaš M. 13—22, 97, 101
 Grom-Dursun K.: vidi Dursun K.
 Grujić-Vasić J. 135, 141, 142, 146, 154, 158, 161, 162, 179—182, 231, 234
- H**
- Hadžić A. 172—174
 Hadžić M. 174
 Hadžović I. 255
 Hadžialić S. 230
 Hadžimusić M.: vidi Kekić M.
 Hasanagić O. 256
 Hajmer S. 24
 Hermijski Institut 301, 302, 303, 319, 320
 Huseljić H. 241
 Huseljić N. 241
- I**
- Ignjatović I. 229
 Ilić P. 94
 Ilić S. 25
 Isaković D. 257
 Ivanović R. 162
 Ivić S. 258
- J**
- Jadrić S. 227
 Jakopčić K. 193
 Jakšić D. 315
 Jančić M. 184—186
 Janković M. 159, 166, 221, 223
 Janjić B. 35
 Jovanović B. 259
 Jovanović-Kapetanović V. 125
- K**
- Kallay N. 24
 Kaluderčić P. 117
 Kamhi B.: vidi Danon B.
 Kanceljak F. 260, 261

- Kapetanović S. 143, 187—192, 197, 198a,
199, 200, 202, 232, 262
Karminski-Zamula G. 193
Kekić M. 165, 168, 183, 194, 195, 233,
235, 236
Kičanović J.: vidi Savić J.
Kierszy J. 227
Knez V. 129
Knežević-Grujić R. 222
Knežević Z. 2a, 26—28, 55, 90, 118—120
Konopek F. 263
Kosmaenko K. 264, 313, 314
Kozomara S. 29
Krlježa F. 3, 7, 8, 23, 29—52, 77, 116, 121,
307—310, 316
Kubičela M. 265
Kučukalić E. 211—214
Kuđera J. 266
Kuleš M. 238
Kuljak S. 196
Kurt H. 4, 197—203, 315

L

- Lačan M. 204—206
Levi M. 207, 208
Likar L. 242

M

- Malazogu S. 205—206
Mandić N. 53—54
Manojlović M. 267
Marčić B. 209, 268
Marić S. 26
Marković V.: vidi Đurkin V.
Mastilović O. 37
Mehmedić M. 147, 210
Miholić S. 59, 61
Milenković M. 211—214, 293
Miličević V. 5, 55—57, 65, 105, 123, 226
Milović V. 128, 215
Mirnik K. 60
Mošić A. 243
Muftić I. 269—270
Murko D. 168, 215—220, 225, 230, 244,
294—298, 311, 312
Musafija M. 58

N

- Nikolić K. 62
Nikolin A. 148, 156, 158, 172, 175, 221—
223, 225b
Nikolin B. 155, 160, 163, 221—225, 233,
225b
Ninkov B. 102—104, 108
Novak B. 271
Novaković N. 143

O

- Odavić R. 65, 226

P

- Panić V. 211—214
Papo A. 68, 70, 72, 73, 107
Pašić T. 218
Pavlović Z. 63, 64
Penavin J. 111
Perić B. 227, 228
Petrović Z. 124
Petrović Z. 225b
Popović R. 62, 63, 163, 179, 180, 182
Purić V. 230
Pujić Z. 26, 65, 119, 226—229

R

- Redakcija Glasnika 2a, 317
Radni kolektiv Goražde 248
Radojković J. 37
Radovanović P. 272—277
Ramić S. 36, 161, 168, 180—182, 216,
231, 234, 312
Redžić B. 232
Repaš A.: vidi Nikolin A.
Ribar B. 66
Ribar T. 16, 17, 19, 67—73, 97, 98, 100
Rozgaj S. 278

S

- Savez hemičara i tehnologa BiH 321
Sabovljević A. 65, 226
Savić J. 30, 33, 74—77, 84, 85, 87—89,
114, 115
Savić M. 30, 74—77, 78—89, 95, 114, 115
Simić B. 28, 30
Slovenec M. 91
Stajić M. 220
Stančić B. 137, 139, 140
Stanković V. 270
Stojadinović S. 92, 300
Sudar Z. 279—281
Sušnik-Rybarski I. 205—206

S

- Sabotić A. 63
Šišlov V. 93, 94, 103, 108, 109
Skaljčić E. 95
Skerlak T. 12, 14, 15, 96—110
Skraba M. 232
Skundrić B. 67, 69, 71, 99, 102, 106,
110—112
Spanić M. 112
Spicer V. 282
Sutić D. 94

T

Težak B. 91, 318
 Tkalčić T. 283
 Topić B. 23
 Tramer E. 113, 284—287
 Tramšek N. 39
 Trkovnik M. 129, 130, 132, 151, 159, 162,
 166, 167, 194, 195, 231, 234—238
 Tuhtar D. 114, 115

U

Ukropina-Panić V.: vidi Panić V.
 Uljarević M. 176
 Uzunovski M. 239

V

Vasilčić V. 91
 Vasiljević D. 57
 Vatrenjak V. 8
 Veronese P. 240
 Vranešić M. 227, 228
 Vrčević J. 225b
 Vrhovac N. 288
 Vuletić N. 43, 50

Z

Zajc I. 116
 Zovko M.: vidi Janković M.

SADRŽAJ

	Strana
UVOD	89
BIBLIOGRAFSKI TEKST	89
0 Općenito	90
001 Znanost i znanje općenito	90
06 Društva. Izložbe	90
541—546 Teoretska, fizikalna, eksperimentalna, analitička i anorganska kemija	90
547 Organska kemija i biokemija	95
66 Problemi kemijske industrije	99
92 Biografije i nekrolozi	100
93/99 Povijest, nastava	101
Općenito o našim kemijskim časopisima. Obavijesti	101
AUTORSKO KAZALO	103
Sadržaj	106

**PROSLAVA 25-GODIŠNJICE OSNIVANJA I RADA
HEMIJSKOG INSTITUTA PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U SARAJEVU**

Dana 14. i 15. aprila 1978. održana je proslava 25-godišnjice
HEMIJSKOG INSTITUTA PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U SARAJEVU sa ovim rasporedom:

Petak, 14. aprila, u 17 sati

Svečana akademija u amfiteatru Odsjeka za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Vojvode Putnika 43

1. Otvaranje Akademije, predsjednik Savjeta hemijskog instituta Prof. dr Vladimir Miličević
2. RAZVOJ I RAD HEMIJSKOG INSTITUTA PMF-a Sarajevo, referat održao Prof. dr Franjo Krleža, direktor Instituta
3. Pozdravi gostiju
4. Podjela priznanja
5. Koktel

Subota, 15. aprila, u 9 sati

1. Otvaranje naučnog skupa
2. Akademik prof. dr Mladen Deželić:
O prvim počecima hemijske nastave i naučnoistraživačkog rada na Hemijskom institutu i na Univerzitetu u Sarajevu
3. Podnošenje referata u sekcijama
Proslava i sva predavanja održana su u zgradi Hemijskog instituta PMF, Univerziteta u Sarajevu.

Sekcija za čistu i primijenjenu kemiju:

1. Hrasnica Š.: Perspektive razvoja prerađivačke farmaceutske-kemijske industrije na području sarajevske regije.
2. Kecman R.: Sadašnje stanje i perspektiva prerađe plastičnih masa u BiH.
3. Udovičić N.: Kratak prikaz stanja i aktivnosti naftne privrede u Jugoslaviji u poslijeratnom periodu.
4. Grujić-Vasić J.: Ispitivanje saponizida u biljnom materijalu BiH.
5. Nikolin A., Nikolin B., Knežević R., Lekić M.: Formiranje laboratorija za antidoping i anabolič kontrolu.
6. Nikolin A., Janković M., Maksimović M., Nikolin B.: Izolacija i strukturna analiza glikolipida i fenolskih glikozida.
7. Dursun K., Prskalo M.: Određivanje molekularne težine toksičnog proteina *Latrodectrus tredecimguttatus*.
8. Nikolin A., Nikolin B., Dursun K., Pujić Z.: Sinteze derivata heterociklusa sa dušikom.
9. Kekić M., Dursun K., Nikolin A.: Hemijska istraživanja nekih ljekovitih biljaka sa područja BiH.
10. Škerlak T.: Ravnoteže u DMSO.
11. Škerlak T.: Kinetika reakcija u mješovitom rastvaraču DMSO—voda.
12. Ramić S.: Hemijska istraživanja eteričnog ulja domaćih vrsta nane (*Menthae ap.*) sa područja BiH.
13. Murko D.: Određivanje sadržaja taninskih materijala u nekim biljkama sa područja BiH.

Sekcija za nastavu i historiju kemije:

1. Miličević V.: Razvoj nastave hemije na visokim školama u Sarajevu u poslijeratnom periodu.
2. Dursun K.: Postdiplomski studij na sarajevskom univerzitetu.
3. Devetak Z.: Aparature za destilaciju eteričnih ulja u BiH — istorijski osvrt.
4. Grujić-Vasić J.: Neka naša zapažanja u nastavi kemije na univerzitetskom medicinskom centru (UMC) u Sarajevu.
5. Ramić S.: Laboratorijska oprema atarskih radnji.
6. Vrčević J.: Hemija u nastavi domaćinstva.
7. Pašić T.: Osvrt na razvoj bojadisarstva u prošlosti BiH.
8. Baldazar Z. i Murko D.: Pojava baruta i njegova proizvodnja u BiH.
9. Hrnjić R.: Kratak osvrt na razvoj kožarske privrede u Visokom.

Dalji opis proslave biće objavljen
u broju 26. Glasnika

Prof. Dr. Ing. Anton Blažej a kol.:

CHÉMIA DREVA

»ALFA«, Bratislava 1975; 221 str., 51 slika, 72 tabele, 438 literaturnih citata.
Cijena knjige u ČSSR je 21,50 Kčs.

Iako namijenjena studentima kemijske i mehaničke prerade drveta, ova knjiga daje cjelokupan pregled savremenih spoznaja o kemijskoj građi, strukturi i svojstvima komponenti drveta, te predstavlja svojevrsno enciklopedijsko djelo, korisno svima koji rade na području kemije biljnih materijala. Pisana pristupačnom terminologijom na nama srodnom, slovačkom jeziku, vjerujemo da može korisno poslužiti i našim stručnjacima koji rade na područjima kemije i kemijske prerade drveta, te na ispitivanju biljnih sirovina.

Knjigu je napisao naučno-pedagoški kolektiv Kemijskog fakulteta Slovačke visoke tehničke škole u Bratislavi, pod rukovodstvom i redakcijom prof. Blažeja, koji je ujedno napisao i uvodni dio knjige. Poglavlja o strukturi drveta, njegovoj kemijskoj građi i hemicelulozama napisao je doc. CSc. M. Košík, dok P. Krloška na 40 stranica opisuje svojstva celuloze. Aromatske komponente drveta obradio je Doc. Šuty L. CSc., a Dr. Golis, obrađujući sporedne komponente drveta, težište stavlja na smolne materije i njihovu biogenezu. Biosintezu saharidnih komponenti drveta, poliuronide i tanine, takođe obrađuje akademik prof. dr. A. Blažej, koji je bez sumnje vodeći čehoslovački stručnjak za hemiju taninskih materija.

D. M.

Ing. Miroslav Smekal:

CHÉMIA VODY V ENERGETIKE

Autor pristupačnim, ali dovoljno stručnim načinom daje pregled savremenog stanja i problematike tehnologije pripreme industrijske vode, kao i metode kemijske kontrole kvaliteta vode u termoelektranama i energanama. Materija je podijeljena na 9 poglavlja, od kojih prva četiri tretiraju pojam »čiste vode« i njeno dobijanje, dok peto poglavlje obrađuje praktičnu stranu prečišćavanja i omekšavanja napojne vode. Šesto i sedmo poglavlje opisuju procese proizvodnje pare i čistoću kondenzata, a osmo poglavlje je posvećeno vodi za hlađenje. Kemijska kontrola kvaliteta vode i tehnološkog postupka njenog prečišćavanja obrađena je u devetom poglavlju.

Knjiga je namijenjena kemičarima koji rade na pripremi vode u energanama, gradskim toplanama i drugim industrijskim preduzećima u kojima je neophodna čista voda. Ona će takođe korisno poslužiti i studentima tehnologije i mašinstva, kao i onima koji se bave zaštitom čovjekove okoline.

Knjigu je izdalo preduzeće ALFA u Bratislavi, obuhvata 200 stranica sa 64 crteža i 14 tabela, a prodajna cijena je u ČSSR 18 Kčs.

D. M.

Vladimir Vurm:

PRACOVNÍ PŘÍRUČKA Z CHEMIE NA STŘEDNÍ ŠKOLE

SPN — Praha 1975; strana 328, 33 slike uz znatan broj šema i tabela. Cijena 24 Kčs.

Autor, poznati čehoslovački stručnjak i metodičar, daje kroz 250 jednostavnih pokusa uvod u praktični laboratorijski rad i tehnički opis dačkih laboratorijskih vježbi iz kemije, kao i seminarskog rada iz kemije, prema postojećim programima za škole drugog ciklusa u Čehoslovačkoj socijalističkoj republici. Priručnik, međutim, obuhvata i niz pokusa koji su namijenjeni produbljivanju znanja učenika, kao i njihovom angažovanju pri vannastavnim aktivnostima iz kemije. Stoga ova knjiga

može korisno da posluži đacima srednjih škola pri izvođenju eksperimentalnog dijela nastave iz kemije, ali takođe i profesorima i nastavnicima, jer će i oni u njoj naći mnoge korisne metodске i tehničke savjete, kako za izvođenje i pripremu đačkih vježbi, tako i demonstracionih pokusa.

Pored opće literature koju autor navodi na kraju knjige, nakon svakog poglavlja ukazuje se na radove koji su korišteni iz stručne periodike, prvenstveno one što izlazi u ČSSR-u i drugim socijalističkim zemljama.

D. M.

DEVEDESET GODINA INDUSTRIJSKE PROIZVODNJE SOLI U TUZLI
ZBORNIK RADOVA, Tuzla 1975.

Septembra mjeseca 1975. godine Fabrika soli, koja danas posluje kao OOUR kombinata Soda-So, Tuzla, proslavila je devedesetogodišnjicu postojanja. Tom prilikom izdana je spomenica u obliku zbornika radova pod gornjim nazivom. U izradi ove publikacije učestvovalo je sedam autora, koji su kroz svoje članke dali prikaz razvoja proizvodnje soli na području Tuzle od prvih početaka srednjeg vijeka i manufakturne proizvodnje u vrijeme otomanske vladavine, pa do podizanja savremene fabrike na početku Austrougarske okupacije. U posljednje vrijeme ova, austro-ugarska postrojenja zamijenjena su savremenim vakumaparivačima, a stara solana je pretvorena u muzej. Posljednja tri poglavlja ove vrijedne publikacije obrađuju tehnološki prikaz ležišta soli u Tuzli i njegovoj eksploataciji u pravcima proizvodnje »varene« i »vakumirane« soli. Na taj način ova publikacija predstavlja i značajan doprinos našoj stručnoj tehnološkoj literaturi.

Publikacija sadrži 175 stranica i 74 slike, uz znatan broj tabela i dijagrama.

D. M.

OBAVIJESTI

ANNOUNCEMENTS

UNIJA HEMIJSKIH DRUŠTAVA JUGOSLAVIJE

SAVEZ HEMIČARA I TEHNOLOGA JUGOSLAVIJE

SAVEZ HEMIČARA I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE

OBAVJEŠTAVAJU

DA ĆE SE U SARAJEVU

od 10—13. IX 1979. godine

ODRŽATI

**JUGOSLOVENSKI KONGRES ZA HEMIJU
I HEMIJSKU TEHNOLOGIJU**

**(VI JUGOSLOVENSKI KONGRES ZA ČISTU
I PRIMIJENJENU HEMIJU)**

SADRŽAJ

F. Krleža: Dvadeset i pet volumena Glasnika kemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine	1
Referat Prof. dr Franje Krleže, direktora Hemijskog instituta na proslavi 25-godišnjice Hemijskog instituta Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu	3
B. Galić i T. Škerlak: Aktivacijski parametri bazno-katalizirane razmjene hidrogen-tricilum između tiofena i vode u rastvaraču dimetilsulfoksid—voda	5
G. Karminski-Zamola i K. Jakopčić: Studije u redu furana. XVIII. Sinteza cijanofuril akrilnih kiselina	19
K. Dursun, M. Maksimović, M. Prskalo i B. Petronijević: Određivanje slobodnih aminokiselina imele (<i>Viscum album</i>) i njenog domaćina kruške	25
H. Huseljić i N. Huseljić: Ispitivanje reoloških svojstava oleogel sistema mješavine estersila u ugljikovodnicima	29
D. Murko i M. Stajić: Ispitivanje uticaja fermentativne obrade na tanine lišća kupine kao komponente domaćeg čaja	35
F. Krleža: Ispitivanje utjecaja strukture polihidroksilnih alkohola na mogućnost maskiranja kationa	41
E. Škaljić i M. Savić: Određivanje nikla, kobalta, hroma, mangana, molibdena, vanadijuma i volframa u srednje i visoko-legiranim čelicima atomskom apsorpcionom spektroskopijom	47
B. Škundić, J. Penavin i N. Čegar: Bazno katalizirana hidroliza acetamida u sistemu voda—metanol	55
B. Škunrić, T. Ribar i M. Španić: Aromatizacija na $UO_3-5 Al_2O_3$ katalizatoru	61
T. Ribar i A. Papo: Provodljivost elektrolita u mješovitom rastvaraču voda—dimetilsulfoksid	65
S. Heimer i N. Kallay: Koagulacijsko djelovanje nikal amonijačnih kompleksa	69
M. Glavaš i E. Dželićević: Termoliza koordinacionih jedinjenja cinka i kadmijuma sa N-metilformamidom	77
Z. Devetak i S. Trako: Alkemija u Bosni	83
Bibliografija: Registar radova i autora (sastavio F. Krleža)	89
Proslava 25-godišnjice osnivanja i rada Hemijskog instituta Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu	C1
Recenzije	C3
Obavijest o održavanju Kongresa	C5

CONTENTS

B. Galić and T. Škerlak: The Activation Parameters of the Base Catalysed Hydrogen-Tritium Exchange Reaction between Thiophene and Water in the Solvent Dimethylsulphoxide—Water	5
G. Karminski-Zariola and K. Jakopčić: Studies in the Furan Series. XVIII. A Novel Synthesis of Cyanofurylacrylic Acids	19
K. Dursun, M. Maksimović, M. Prskalo and B. Petronijević: Determination of Free Amino Acids in Mistletoe (<i>Viscum album</i>) and its Host, the Pear	25
H. Huseljić and N. Huseljić: Rheological Properties of Oleogel Systems of Ester-sile Mixtures with Hydrocarbons	29
D. Murko and M. Stajić: Influence of Fermentation Curing on the Tannins Contained in Blackberry Leaves, and Ingredient of »Home Tea«	35
F. Križić: Influence of the Structure of Polyhydroxy Alcohols on their Reactivity	41
E. Skaljčić and M. Savić: The Determination of Nickel, Cobalt, Chrome, Manganese, Molybdenum, Vanadium, and Tungsten in Alloy Steels with Low and High Content of Alloy Element by Atomic Absorption Spectroscopy	47
B. Skundrić, J. Penavin and N. Čegar: Base Catalysed Hydrolysis of Acetamide in a Mixed Methanol—Water Solvent System	55
B. Škundrić, T. Ribar and M. Španić: Aromatization on $UO_3 - \delta Al_2O_3$ Catalyst	61
T. Ribar and A. Papo: Conductivity of Electrolyte Solutions in Mixed Solvent Water-Dimethylsulphoxide	65
S. Heimer and N. Kallay: The Coagulation Ability of Nickel Ammonia Complexes	69
M. Glavaš and E. Dželić: The Thermal Decomposition of Coordination compounds of Zinc and Cadmium with N-Methylformamide	77
Z. Devetak and S. Trako: Alchemy in Bosnia	83
Information	C1
Book reviews	C3
Conference	C5

Ovaj svezak Glasnika — štampan je uz finansijsku pomoć
Republičke zajednice za naučni rad SRBiH.

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

tampa: NISRO »Oslobođenje« Sarajevo. Za štampariju: graf. inž.
Petar Skert