

YU ISSN 0367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČABA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

26

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1979.

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 26 3—89 C1—C2

26. 12. 1979.

YU ISSN 0367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

26

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1979.

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 26 3—89 C1—C2

26. 12. 1979.

BULETIN OF THE CHEMISTS AND TECHNOLOGISTS
SOCIETY OF BOSNIA AND HERZEGOVINA

Sarajevo, Yugoslavia _____ Volume 26 (1979)

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, Momir Savić**

Članovi savjeta redakcije — Members of the Editorial Committee

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

Adresa redakcije — Editorial Office

**REDAKCIJA GLASNIKA HEMICARA I TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE**

(Krunoslava Dursun)

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Sarajevo,
Vojvode Putnika 43

**SEDAMDESETGODIŠNJICA ŽIVOTA PROFESORA DR FRANJE KRLEŽE,
GLAVNOG UREDNIKA GLASNIKA HEMIČARA I TEHNOLOGA BiH**



Franjo Krleža rođen je 8. XII 1908. u Krapini u Hrvatskom Zagorju. Maturirao je ina II muškoj gimnaziji u Zagrebu 1927, a kemiju je studirao na Filozofskim fakultetima u Innsbrucku i Zagrebu, gdje je diplomirao 1931. godine. Doktorsku disertaciju radio je na zagrebačkom sveučilištu kod profesora Gilberta Flumianija.

Tokom islužbovanja radio je na Kemijskom zavodu Filozofskog fakulteta u Zagrebu, na raznim školama, u industriji i Zavodu za Fizičku kemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Godine 1954. izabran je za docenta analitičke kemije na Filozofskom fakultetu u Sarajevu, zatim za vanrednog i redovnog univerzitetskog profesora analitičke kemije. Profesor Krleža je osnivač katedre za analitičku kemiju, čiji je bio šef sve do 1977.

Od 1968. do 15.1 1979. profesor Krleža je direktor i predsjednik Naučnog vijeća Hemijskog instituta PMF Univerziteta u Sarajevu, a istovremeno i načelnik Odjeljenja za analitičku kemiju, koju dužnost vrši i danas. Godine 1971. povjerena mu je dužnost glavnog urednika Glasnika hemičara i tehnologa BiH. Osim toga profesor Krleža vršio je niz funkcija u Uniji kemijskih društava Jugoslavije (npr. potpredsjednik, blagajnik, predstavnik Unije u Radnoj grupi analitičke kemije u Federaciji evropskih kemijskih društava). On sudjeluje na nizu kongresa i simpozija kemije u Jugoslaviji i u inozemstvu, pa je bio predsjednik naučnog odbora međunarodnog simpozija analitičke kemije u Ljubljani 1972. i član predsjedništva Euroanalisisa II u Budimpešti 1975. Niz godina vodio je odbor za fundamentalne nauke kod Republičkog savjeta za naučni rad. U 1977. godini imenovan je od Kraljevske švedske akademije nauka — Nobelovog komiteta — za člana odbora za predlaganje nobelovca sa područja kemije za 1978. godinu.

Pod rukovodstvom profesora Krleže izrađeno je 135 diplomskih radova, pet doktorskih teza i nekoliko magisterskih radova. Bio je organizator i prvi voditelj nastave III stupnja kemije na PMF u Sarajevu, gdje i danas predaje određene kolegije. Naučna problematika kojom se bavi profesor Krleža je u prvom redu analitička kemija (taložne krivulje, osjetljivost analitičkih reakcija, odvajanje kationa u homogenim sredinama, kompleksometrija), zatim koloidna kemija: koloidni problemi analitičke kemije, određivanje flokulacionih vrijednosti iona za solove hidroksida aluminijskog i ferumskog te soli silicijske kiseline: međusobna flokulaciona djelovanja boksitnih komponenata i konačno hidrotermalne sinteze (azbest). Njegov opus sadrži preko 140 naslova, od čega 52 objavljena naučna rada (u domaćim i stranim časopisima), 12 naučnih elaborata, 38 referata na kongresima u zemlji i inozemstvu, jednu monografiju, dok su ostali stručni radovi sa područja kemije i kemijske nastave. Posebnu pažnju posvetio je profesor Krleža našem Glasniku: uvođenje dokumentacionih kartica, jugoslavenske i strane recenzije za sve radove, a od broja 26 1 uvođenje i Extended Abstracta sa bibliografskim podacima prezentiranim prema programu UNISISTA, koji obuhvata sekundarne, tercijarne i kvarterne naučne informacije. Za jubilarni volumen broj 25 složio je Bibliografiju za volumene od 1 do 25.

Bibliografija naučnih radova profesora Krleže nalazi se u volumenu 21—22 Glasnika za radove objavljene do 1974.

D.

GLASNIK HEMICARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, knj. 26 (1979)
BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG., Sarajevo (Yugoslavia) 26 (1979)

GHTBH 60

YU ISSN 0367-4444
545.37:541.127:547.53
Original Scientific Paper

THE STABILITY CONSTANTS OF 1,3,4,5-TETRAHYDROXYCYCLO- HEXANECARBOXYLATE COMPLEXES OF Zn (II), Cd (II), AND Pb (II)

J. Savic and M. Savic

Received July 6, 1978.

LABORATORY OF ANALYTICAL CHEMISTRY, INSTITUTE OF CHEMISTRY, UNIVERSITY
OF SARAJEVO, SARAJEVO, BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Stability constants of 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylate complexes of Zn (II), Cd (II), and Pb (II) have been obtained potentiometrically by determining the concentration of free ligand in complex solutions. The measurements have been performed at (298.2 ± 0.1) K in a perchlorate medium at an ionic strength of 2.00.

Only the lanthanide complexes with two hydroxycyclohexanecarboxylate ligands were examined until now, namely with 2-hydroxycyclohexanecarboxylate¹ and 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylate² ions. The stabilities of the lanthanide complexes with both hydroxycyclohexanecarboxylate ligands were found to be lower than with some aliphatic hydroxymonocarboxylate ligands, especially than with 2-hydroxypropanoate³ and 2-hydroxy-2-methylpropanoate³ ions. This lower stability of hydroxycyclohexanecarboxylate complexes was attributed to the steric hindrance, partly due to the bulky ligand molecule and partly to the special steric configuration of cyclohexane ring. It was also found that the lanthanide complexes with 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylate ion were more stable than the appropriate 2-hydroxycyclohexanecarboxylate complexes, due to the influence of the three additional hydroxy groups in the former ligand.

In order to obtain a better insight into the influence of the aliphatic ring systems in the ligand molecules on the stability of the metal monocarboxylate complexes, it would be desirable to have some more experimental data about the stabilities of the complexes formed between these ligands and other metal ions. In this work the formation of Zn (II), Cd (II), and Pb (II) complexes with 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylate ion was examined.

EXPERIMENTAL

Reagents

All the chemicals used in this work were of analytical grade. The metal perchlorates were prepared by dissolving the corresponding metal oxides or metal carbonates in a slight excess of perchloric acid. The solutions were recrystallized

from the water twice. The concentrations of Zn^{2+} and Cd^{2+} in their stock solutions were determined by electrolysis⁴, while the concentration of Pb^{2+} in the stock solution of lead (II) perchlorate was determined gravimetrically by precipitating the lead in the form of lead (II) chromate⁴. The remaining amount of perchloric acid in the zinc (II) and cadmium (II) perchlorate solutions was determined by potentiometric measurements according to A. Sandelis and was also verified by the potentiometric titration with the standard sodium hydroxide solution in the presence of CaY^{2-} complex⁶. The concentration of the free perchloric acid in the solution of lead (II) perchlorate was evaluated by potentiometric titration with the standard sodium hydroxide solution after the removal of the Pb^{2+} ion in the form of lead (II) sulfate precipitated with a neutral sodium sulfate solution.

The buffer solution of the ligand was prepared from D(–)-1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylic (quinic) acid (a product of »Fluka«, purum) by partially neutralizing the organic acid with the standard sodium hydroxide solution. The concentration of the organic acid in the buffer solution was checked by the potentiometric titration with a standard hydroxide solution.

Procedure

The complex equilibria in the investigated systems were studied potentiometrically by determining the equilibrium concentration of the free ligand in the complex solutions. This determination was made indirectly by measuring the hydrogen ion concentration in the buffer solutions of the ligand alone, and in the buffer solutions of the metal complexes.

The measurements were made using Fronaeus—Choppin's⁸ titration technique with three half-cell compartments in series. The titration arrangements, as well as the notations and the calculations used, have been described earlier⁸⁻¹⁰. Every titration series was repeated at least three times and the resulting electromotive forces E_{AB} and E_{BC} were stable and reproducible within 0.2 mV, and only rarely within 0.3 mV. The average E_{AB} and E_{BC} values were used for further calculations. All the experiments were carried out at (298.2 ± 0.1) K in a perchlorate medium of an ionic strength of 2.00.

The cumulative formation constants were determined by the Fronaeus¹¹ graphical method. The graphically obtained stability constants together with the $\log [L]$, n , and C_M values were used as the input data for the application of the Gauss Z program devised by R. S. Totoiasia for non linear least-square refinement of the equilibrium constants. The calculations were carried out using a »Honeywell« GE-120 digital computer.

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental data are given in the tables 1—3. Plotting $n/[L]$ against $[L]$ showed $n/[L]$ to be independent of C_M , which indicates that no polynuclear complexes were formed. In the investigated range of the ligand concentration, the average ligand number exceeds a value of two, indicating the formation of ML^+ , ML_2 , and ML_3 complexes. The calculated stability constants and their standard errors are given in table 4. The complexes formed are rather weak, and in accordance to the lanthanide ions, Zn (II) and Cd (II) complexes with 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylate ion ($pK_a=3.5$ at $l=2$) are of a somewhat lower stability than their complexes with 2-hydroxypropanoate ion¹³ ($\log \beta_1 = 1.67$ and 1.29 respectively, $\log \beta_2 = 2.65$ and 2.00 respectively) and 2-hydroxy-2-methylpropanoate ion¹⁴ (at $l = 1.0$, $\log p_1 = 1.70$ and 1.24 respectively, $\log P_2 = 2.99$ and 2.16 respectively). This order of stability could

Table 1= Titration of Zn²⁺W_A- 9.98 mM , C_L- 1000.0 mM , ct - 0.4-92 , V_Q- 10.00 ml

V/ml	C _M ⁰ 25.00 mM, G _H ⁰ 1.18 mM				g _M ⁰ 12.50 mM, c _H ⁰ 0.59 mM			
	E _{AB} /mV	E _{B0} /mV	[L]/mM	N	E _{AB} /mV	E _{BC} /mV	[L]/mM	N
0.010	85.81	21=49	5.25	0CL54	95=51	11=75	7.04	0.204
0.20	89.38	17=10	11.24	0.306	97=26	9.25	14.53	0.385
0.30	91=18	15.01	17.51	0C443	98=08	8c08	22.16	0.544
0.40	92=18	13.79	23.81	0=573	98.60	7.37	29=79	0.692
0.50	93=08	12.79	30.32	0»690	99.08	6.80	37=48	0.822
0.60	93.71	12c08	36c78	0=804	99=46	6.37	45C12	0c944
0.70	94=-39	11C30	4-3=59	0=897	99=77	5=91	52.94	1.039
0.80	94=-86	10.82	50.08	0=999	100.09	5.60	60.54	1.140
0.90	95=4-1	10.22	56.96	1=079	100=36	5=31	68.13	1.229
1c00	95=77	9=81	63.56	1=166	100=58	5=04	75.70	LC309
LO20	96.55	8.95	77=17	1=305	100C97	4.58	90=64	1.449
1.40	97=19	8.23	90.71	1.426	101,,29	4.16	L05=4	1=554
LO60	97.73	7=61	104.2	1=529	101=53	3.83	11908	1.651
1.80	98=04-	7=08	117.4	1.621	101C76	3=60	13306	1.760
2c00	98.62	6o62	130=4	1.702	101=94	3=32	147.4	1.815
2=50	99.4-2	5=71	161.8	1.875	102.26	2c91	179.6	2=015
3.00	100.01	5.02	191=4	2=009	102=49	2C52	210.2	2.114
3.50	100.48	4c4-6	219.5	2.108	102.66	2.28	238.3	2C248
4=00	100.80	4-.03	245=8	2C198	102.79	2.01	265=1	2c277
4.50	101.08	3=61	271C2	2.233	192.,92	1.88	289=4	2=409
5=00	101.58	3=31	294=6	2.290				
5=50	101.78	3.07	316.4	2.349				
6=00	101.95	2c85	331=7	2=390				
6=50	102.03	2c65	356=8	2=418				
7.00	102=19	2o53	374.6	2=495				
7c50	102O26	2»35	392.5	2=491				
8.00	102»34-	2=24	408.7	2=540				
9.00	102A3	2O03	439=0	2=602				

be expected on the basis of the ligand basicity too. On the other hand, Pb (II) complexes with 2-hydroxypropanoate ion¹⁴ (log P₁=1.98, log P₂=2.98) and with 2-hydroxy-2-methylpropanoate ion¹⁴ (log P₁=2.03, log P₂=3.20) are of very similar stability as the Pb (II) — 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexancarboxylate complexes.

Table 2 = Titration of Cd^{2+}

M A - 9098 mM		1000=0 mM , dL - 0=492 , V ₀ - 10=00 ml						
V/B ₀	C _M ^o - 50=00 mM,		2=16 mM	oOO mM, c H ^o 1-08 mM				
	E _{AB} /mV	E _{BG} /mV	[L]/bM	n	V _m V	E _{BG} /mV	[L]/mM	n
0.20	86 c 68	20=33	10.78	0 o143	96=45	10=66	14=40	0 = 179
0=30	89° 46	17= 30	16.98	0=213	97=52	9.16	21.92	0=263
0=40	90=99	15.54	23=28	0=278	98=18	8.37	29.33	0=346
0 c 50	91.78	14=16	29.32	0=347	98.53	7=86	36.65	0.426
0 c 60	92=42	13=88	35.37	0=412	98=83,	7=43	43.99	0=501
0.70	92=93	13.28	41.44	0=475	99.07	7=15	51=13	0=577
0 o 80	93=29	12=83	47=41	0=538	99.31	6=89	58=26	0=649
0 o 90	93.63	12=44	53=35	0.599	99 c 48	6.64	65=38	0.715
1=00	93=91	12=08	59=29	0=658	99.63	6.46	?2=39	0=781
1 o 2 G	94.47	11.42	71.20	0.767	99.91	6=06	86=24	0.902
1.40	94.93	1 o . 8 5	83=03	0=869	100.18	5 c 73	99 087	1=012
1=60	95=39	10.31	94=88	0=961	100=42	5=44	113=2	1=113
1=80	95.76	9.89	106=4	1=052	100.64	5.17	126 0 3	1.203
2 o 0 0	96.16	9.42	118=1	1=128	100=84	4=91	139=3	1=282
2.50	96.94	8=49	146.3	1.305	101.24	4.41	170=0	1.465
3.00	97=59	7 c 71	173=5	1.452	101.56	3.98	199=2	1.609
3 c 50	98.17	7.02	199=8	1.568	101=81	3.61	226=8	1,720
4.00	98.61	6.46	224.7	1=671	102.01	3.34	252=4	1=835
4.50	99.00	5.98	248.4	1.760	102.20	3.08	276=7	1=917
5. o o	99=33	5-58	270.7	1=842	102.32	2.87	299=5	1.996
5=50	99.42	5 o 35	290=5	1.957	102.48	2.68	321=1	2=061
6 o 0 0	99.66	5=04	310=5	2.026	102=60	2=51	341.5	2.115
6 o 50	99=88	4=74	329 o 9	2=077	102=66	2=37	360=6	2=172
7=00	100.09	4=48	348=1	2.127	102=74	2=25	378=6	2=228
7 o 50	100=29	4=28	365=0	2=188	102=82	2=13	395=8	2=267
8 o 0 0	100=43	4=03	382=1	2 = 2 o 8	102=87	2=03	411.9	2=310
8 c 50	100=59	3 o 87	397=4	2=262	102=90	1=92	427=6	2=327
9 c 0 0	100=72	3=71	412.2	2=304	102=96	1=84	442.2	2=367

Considering the influence of the metal ions, the stability of the monoligand tetrahydroxycyclohexanecarboxylate complexes decreases in the order $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$. The same order of stability could be seen in the complexes of these metal ions with some aliphatic 2-hydroxymono-

Table 3o Titration of Pb²⁺[h]_a- 9.98 aM , G₁^o- 1000cO bM , d- 0=492 , V_Q- 10=00 ml

V/ml	C _M ^o - 50,500 mM » c _H ^o - 5. =64 mM				G _m ^o - 25.00 mM, c _H ^o - 1=82			
	E _{AB} /mV	E _{BC} /mV	[i/J]/mM	n	E _{AB} /mV	E _{BC} /mV	[L3]/mM	n
0o1O	44.59	63=68	1.20	0=139	67.18	41=04	2=56	0=253
0=20	54=75	52=07	3.30	0.284	75o50	31=07	6=78	0.472
0=30	60.23	46=22	5-78	0=428	79.72	26.50	11=53	0.671
0=40	64.41	41=85	8=72	0=563	83.09	23.01	17=05	0.834
0.50	67.92	38.22	12=15	0=687	85=74	20=16	23=24	0=966
0=60	71=01	35=05	16=06	0=800	87.91	17=87	29.90	1.073
0=70	73.66	32=33	20=38	0.903	89=73	16.07	36.80	1.165
0=80	76=10	29=83	25.18	0=995	91.14	14.57	43=92	1.242
0.90	78=21	27=72	30.23	1.079	92=31	13=34	51=12	1.310
1oOO	80.01	25=87	35=62	1.153	93=32	12.32	58.35	1=372
1.20	83=24	22.56	47.16	1=280	94=92	10.63	73=03	1.467
1.40	85=67	20=00	59=27	1=384	96=13	9=35	87=62	1=543
1=60	87=6?	17=95	71=68	1=472	97.06	8=39	101.8	1=613
1.80	89=34	16.23	84.38	1=543	97.78	7=59	115=9	1.667
2=00	90=68	14.86	96=88	1.609	98.38	6.93	129=7	1=713
2=50	93.18	12=28	127=7	1.742	99.50	5=72	162.5	1.812
3.00	94.93	10=47	157.3	1.843	100=22	4=88	193.3	1.887
3=50	96.16	9=13	185.6	1.923	100=77	4.24	222=2	1.937
4=00	97=08	8=11	212=3	1-990	101.16	3=79	248=9	1.999
4.50	97.86	7.20	238.4	2=020	101.44	3.42	274=0	2=046
5=00	98.40	6.59	261.8	2.079	101.53	3.17	296.9	2.123
5=50	98.91	6.05	284.2	2,122	101.75	2.89	319.3	2.140
6=00	99.54	5-33	308.6	2.059	101=93	2=67	340.2	2.167
6=50	99.78	5.03	327.7	2.121				
7=00	100.08	4=70	346=6	2=148				
7=50	100.32	4=37	365=2	2=152				
8=00	100.46	4=17	381=4	2=202				

carboxylate ligands¹³⁻¹⁶, while Cd(II) complexes with aliphatic mono-carboxylate^{15,16} and 3-hydroxymonocarboxylate (3-hydroxypropanoate¹³) ions look more stable than the appropriate Zn(II) complexes. So it seems that hydroxy groups in tetrahydroxycyclohexanecarboxylate ligand, like 2-hydroxy group in aliphatic hydroxymonocarboxylate ligands, stabilizes

Table 4. Stability constants

Ligand	Metal ion	log β ,	log	log (5
13 4 5-tetra-hydroxycyclohexanecarboxylate	Zn	1.63+0.04	2.32+0.09	3.14+0.04
	Cd ²⁺	1.20+0.02	1.62+0.02	2.40+0.02
	Pb	2.04+0.01	3.15+0.02	3.34+0.02

Zn (II) complexes more than the appropriate Cd (II) complexes, probably because of a smaller size of Zn²⁺ ion and its prevailing »hard« character. The greater stability of Pb (II) complexes in the given stability order could be attributed to a strong tendency of Pb²⁺ ion toward polarization.

Acknowledgement. The authors express their gratitude to the Computer Center of the firm »SIPAD«, Sarajevo, for their assistance in the computer calculations of the stability constants. We would especially like to thank Prof. dr I. Filipovic for supplying the computer program.

REFERENCES

1. H. Schurmans, H. Thun, and F. Verbeek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1759.
2. W. Ooghe, H. Thun, and F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, 39 (1967) 397.
3. H. Deelstra and F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, 31 (1964) 251.
4. A. I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, Loringmans, London, 1962, pp. 484, 612, and S15.
5. A. Sandell, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 190.
6. E. A. Polyak, R. N. Musihin, L. A. Rodionova, *Zhur. Anal. Khim.*, 25 (1970) 2447.
7. S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, 6 (1952) 100.
8. R. G. Choppin and J. A. Chopporian, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 (1961) 97.
9. H. Thun and F. Verbeek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1813.
10. J. Savic and M. Savic, *Glasnik hem. i teh. BiH*, 19/20 (1971-72) 31; *ibid.* 21/22 (1973-74) 17.
11. S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 72.
12. R. S. Tobias and M. Jasuda, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1307.
13. I. Kruhac, B. Grabaric, I. Filipovic, and I. Piljac, *Croat. Chem. Acta*, 48 (2) (1976) 119.
14. H. Thun, W. Guns, and F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, 37 (1967) 332.
15. I. Filipovic, T. Matusinovic, B. Mayer, I. Piljac, B. Bach-Dragutinovic, and A. Bujak, *Croat. Chem. Acta*, 42 (1970) 541.
16. L. G. Sillen and A. E. Martell, *Stability Constants*, The Chemical Society, London, 1964.

IZVOD

**Konstante stabilnosti 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilato-kompleksa
Zn (II), Cd (II) i Pb (II)***J. Savić i M. Savić*

Odredene su konstante stabilnosti 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilato-kompleksa cinka (II), kadmijuma (II) i olova (II). Primijenjena je potencimetrijska metoda mjerenja koncentracije slobodnog liganda u vodenim (rastvorima kompleksa. Mjerenja su vršena pri konstantnoj temperaturi (298,2±0,1) K i konstantnoj jonskoj sili 2,00 (iNaClO₄). Konstante stabilnosti su najprije određene grafički prema Fro-naeus-u, a zatim rafinisane kompjuterski primjenom Gausis Z programa prema R. S. Tobias-u.

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

Primljeno 6. jula 1978.

**PRILOG POZNAVANJU SAPONINA: ISPITIVANJE SAPONINA
JAGORCEVINE — PRIMULA ACAULIS (L.) GRUFB**

J. Grujić-Vasić, S. Ramić, T. Minić i E. Kovač

Primljeno 15. maja 1978.

INSTITUT ZA MEDICINSKU HEMIJU, UNIVERZITETSKO-MEDICINSKI CENTAR, SARAJEVO,
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA I INSTITUT ZA HEMIJU,
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO,
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA.

Ispitivani su sapotnini i njihova hemoliitioka svojstva u biljnom materijalu — jagorčevini, *Primula acaulis* (L.) Grufb (= *Primula vulgaris* Huds) metodom hromatografije na tankom sloju i TAS-tehnikom. Date su Rf-vrijednosti i utvrđeno je da se TAS-tehnikom dobivaju produkti koji nemaju hemolitičko djelovanje. Ispitivanje površinske napetosti vodenih iscrpina navedenih biljnih materijala pokazuje da one imaju sniženu površinsku aktivnost. Navedene metode, primijenjene pod uslovima datim u radu mogu da posluže za brzu identifikaciju ispitivanih saponina, kao i navedenog biljnog materijala.

Saponini jagorčevina su farmakološki aktivne supstancije i radi njihovog djelovanja neke vrste jagorčevina se koriste u medicini. Ispitivanja saponina podzemnih dijelova *Primula acaulis* (L.) Grufb (= *Primula vulgaris* Huds) pokazuju da se ovaj biljni materijal može koristiti u medicini^{1,2}.

U želji da se da brillog boljem poznavanju saponina navedenog materijala, ispitivane se vodene iscrpine podanka sa korijenom, lista i cvijeta *Primula acaulis* korištenjem hromatografije na tankom sloju sa krvnom želatinom^{3,4} na sadržaj saponina i njihovo hemolitičko djelovanje.

Navedeni biljni materijal ubiran je na području SR BiH. U novije vrijeme za identifikaciju prirodnih produkata koristi se TAS-tehnika⁵, pa pošto u literaturi nismo našli nikakvih podataka o ispitivanju navedenih saponina ovom tehnikom, vršena su i ova istraživanja.

Radi sve većeg značaja biljnih saponina u farmaceutskoj i dragim industrijama, ispitivana je i površinska napetost izoliranog saponina i vodene iscrpine jagorčevine korištenjem stalagmometra⁷.

EKSPERIMENTALNI DIO

Biljni materijal. Obična jagorčevina — *Primula vulgaris* Huds, ubirana je u proljeće na terenima Bosne i Hercegovine i isušena na sobnoj temperaturi u tankom sloju i to posebno list, cvijet i korijen sa podankom. Lišće je ručno isitnjeno, a zaitim u tarioniku 'sprašeno, podanak sa korijenjem je pulveriziran u mlinu za droge u fini prašak, cvijet nije pulveriziran. Talko priređen biljni materijal — podanak sa korijenom, list i cvijet služio nam je za ispitivanje saponina i za dobivanje vodene iscrpine za ispitivanje površinskog napona.

Saponin je izoliran iz podanka i korijena.

Izolacija saponina vršena je iz korijena sa podankom, prvo obradom sa acetonom radi odstranjivanja balastnih komponenti, a onda sa metanolom više puta. Višak metanola odstranjen je evaporatorom i taiko koncentrovana iscrpina saponina sasuta je u acetoni; istaloženi saponin je više puta prekrystalisan iz metanola dok nije dobiven sapaninski produkt putenaste boje koji je na hromatogramu pokazivao dvije mrlje, koje su pokazivale pojavu hemolize (SI. 1).

Hromatografija na tankom sloju (SI. 1) izvedena je na Desaga uređaju. Silikagel ploče F 254, mobilna faza a) n-butanol—voda—mravlja kiselina (50+40+3,5), b) izo-propanol—voda—mravlja kiselina (80+15+2,5). Kao reagenski za vizuelizaciju korišteni su zasićeni rastvor $SbCl_3$ u hlorofarmu i anizaldehid—sulfatna kiselina. Hemoliza je provedena na krvnoj želatini*. Na ploče za hromatografiju nanašen je 1% tni etanolni ekstrakt ispitivanog biljnog materijala (vod. kupatilo, 15 min.). Reagens za vizuelizaciju anizaldehid—sulfatna kiselina:

0,5 ml anizaldehida ulije se u smjesu od 10 ml CH_3COOH ,
85 ml metanola i 5 ml H_2SO_4 (98%).

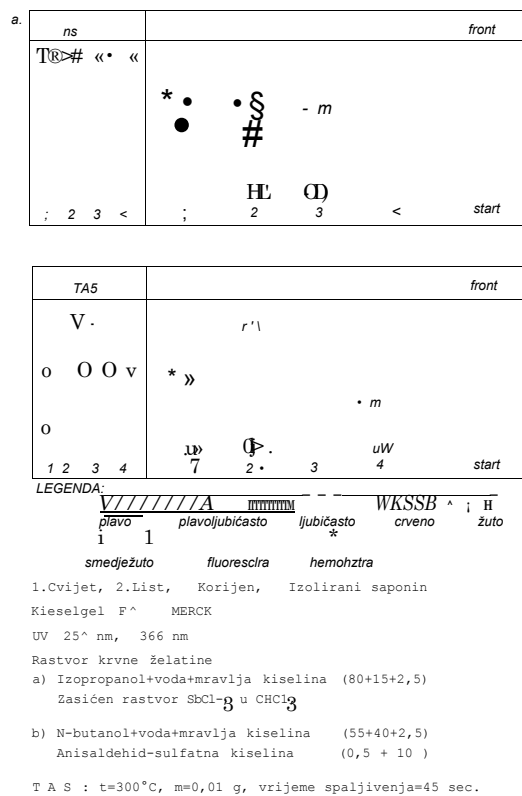
Korišten je ovaj reagens i uz dodatak fosforvolframove kiseline (10 ml + 1 g).

TAS tehnika (SI. 1) je korištena prema propisima koje traži ova metoda⁴, a ispitivani materijal je prije spaljivanja držan u ekzikatoru. Spaljivanje je vršeno na t-300° C u vremenu od 45 sec.

Određivanje površinske napetosti vršeno je pomoću stalagmometra⁵, a ispitivan je 1% tni rastvor izoliranog saponina i 1% tna vodena iscrpina korijena jagorčevine (vod. kupelj, 30 min.). Pri ovom mjerenju nije određivana apsolutna vrijednost nego je određivan broj kapi, koje su istakle iz stalagmometra i vrijeme istjecanja u sekundama, uvijek iz istog volumena stalagmometra. Date vrijednosti predstavljaju srednju vrijednost dobivenu iz tri uzastopna mjerenja.

DISKUSIJA

Saponin u listu, cvijetu i podanku sa korijenom *Primulae acaulis* Grubb može se identifikovati na hromatogramu tankog sloja uz sisteme n-butanol—voda—mravlja kiselina (55+40+2,5) i izo-propanol—voda—n-butanol—voda—mravlja kiselina (55+40+3,5) i izo-propanol—voda—mravlja kiselina (80+15+2,5) korištenjem reagensa (vizuelizacija) anisaldehydsulfatna kiselina—fosforvolframova kiselina ili zasićenog rastvora stibijumtrihlorida u hloroformu. Mrlje saponina hemoliziraju krvnu želatinu⁴, sa navedenim reagensom anisaldehyda boje sa plavo-ljubičasto, a sa zasićenim rastvorom stibijumtrihlorida u hloroformu ljubičasto (si. 1).



Slika 1. Hromatogrami Primulae acaulis i izoliranog saponkia

TAS-metodom dobivaju se produkti koji nemaju hemolitičko djelovanje. Rf-vrijednosti hemolizirajućih mrlja saponina date su u Tabeli 1.

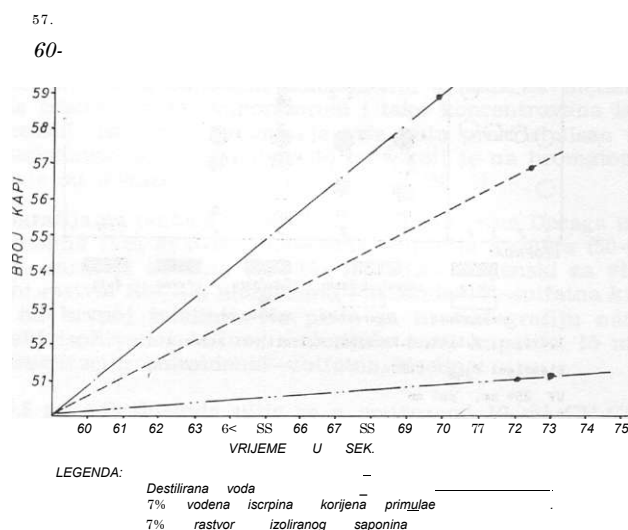
Tabela 1. Rf-vrijednosti hemolizirajućih mrlja saponina Primulae acaulis

Biljni materijal	Rf-vrijednost*	
	I	II
1. Cvijet (filos)	0,566	0,566
2. Lišće (folium)	0,584	0,584
3. Korijen (radix)	0,592	0,592
4. Izolirani saponin	0,478	0,478
	0,575	0,575
	0,488	0,488

* I: n-butanol—voda—mravlja kiselina (55 + 40 + 3,5)
 II: izopropanol—voda—mravlja kiselina (80 + 15 + 2,5)

Dobiveni bromatogrami na tankom sloju i TAS-hromatogramu imaju lijepo izražene mrlje i mogu da posluže za identifikaciju ne samo saponina, nego i navedenog biljnog materijala.

Izolirani saponin kao i 1%-tni vodeni ekstrakt ispitivanog podanka sa korijenom snizuju površinsku napetost, što je evidentno i po broju kapi i vremenu isticanja iz stalagmometra (si. 2).



Slika 2. Broj kapi i vrijeme isticanja ispitivanog rastvora

ZAKLJUČCI

Saponin obične jagorčevine (*Primulae acaulis*), ubirane na području Bosne i Hercegovine ima jasno izraženo hemolitičko djelovanje i vrlo uočljivo snizuje površinsku napetost vodenog rastvora. Saponin se može identifikovati u ispitivanom biljnom materijalu metodom hromatografije i TAS-postupkom na način dat u eksperimentalnom dijelu. Produkti dobiveni TAS-tehnikom ne pokazuju hemolitičko djelovanje.

LITERATURA

1. Hohnjec-Mihaljinac, S., Benzinger, F., *Acta Pharm. Jug.* 12 (1962) 41.
2. Hohnjec-Mihaljinac, S., *Farm. glasnik XIX* (1963) 306.
3. Stahl, E., *Dünnschicht Chromatographie*, zweite Auflage, Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York (1967).
4. Stahl, E., *Chromatographische und mikroskopische Analyse von Drogen*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1970).
5. Stahl, E., *Z. anal. Chem.*, 261 (1972) 11.
6. Grecu, L., Cucu, V., *Planta med.*, 27 (1975) 247.
7. Glasser, O., *Medical Physics*, Chicago (1947) 1490.

SUMMARY

The investigations of the saponins *Primula acaulis* (L.) Grifb*J. Grujic-Vasic, S. Ramie, T. Minic, E. Kovac*

Saponin in the leaf, flower and rhizome with the root (Rhizome cum radiebus) of *Primula acaulis* (L.) Grufb collected in the region of Bosnia and Herzegovina has very clearly expressed hemolytic effect and it lowers the surface tension very evidently. The isolated saponin from the rhizome with root as well as the saponin in plant material can be identified by TAS-procedure and TLC in the way given in the Experimental. These methods can be used for the identification of the stated plant material as well.

INSTITUTE OF MEDICAL CHEMISTRY
UNIVERSITY MEDICAL CENTRE, SARAJEVO
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received May 15. 1978.

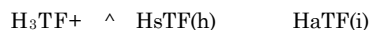
**KISELINSKO-BAZNE OSOBINE TIMOLFTALEINA U SULFATNOJ
KISELINI — SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE
KONSTANTI RAVNOTEŽA**

V. Durkin

Primljeno 20. maja 1978.

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

Spektrofotometrijski je ispitano ponašanje timolftaleina u sulfatnoj kiselini različitih koncentracija. Snimljeni su spektri apsorpcije pogavnih oblika, određen položaj apsorpcionih maksimuma, molarni koeficijenti apsorpcije, koeficijenti reakcija i izračunate konstante ravnoteža K_1 i K_2 , odnosno njihove pK vrijednosti za ravnoteže:



Timolftalein, 2,2'-dimetil,5,5'-diizopropilfenolftalein (TF), $C_{28}H_{30}O_4$, spada u grupu jednobojnih protolitskih indikatora. Zbog prelaznog pH intervala koji se nalazi između pH 9,3 (bezbojan) i pH 10,5 (modar), timolftalein nalazi primjenu u volumetrijskoj analizi kao indikator kod titracija slabih kiselina. Može se upotrijebiti i kao miješani indikator sa fenolftaleinom¹ i metil-crvenim².

Timolftalein u rastvorima javlja se u pet stabilnih oblika. Naime, naša ispitivanja su pokazala da se u jako kiseloj sredini, od 14 M—18 M H_2SO_4 , timolftalein nalazi kao žuti jednovalentni katjon H_3TF^+ , koji nastaje prilično sporo iz purpurno-ljubičastog oblika. Ovaj žuti oblik maksimalno apsorbuje na 435 nm. Od 10 M—14 M H_2SO_4 stabilan je purpurno-ljubičasti hinoidni oblik $H_2TF(h)$ koji ima maksimum apsorpcije na 555 nm i koji daljim smanjenjem aciditeta (od 10 M—7 M H_2SO_4) prelazi u bezbojni laktoski oblik $H_2TF(l)$. Rastvori TF sa strukturom laktona stabilni su do pH 9,3, a iznad 10,5 nastaje modri dvovalentni anjon TF^{2-} sa maksimumom apsorpcije na 600 nm. Ovaj oblik stabilan je do pH 12, a u jako alkalnoj sredini dolazi ponovo do obezbojavanja, jer se stvara bezbojna karbinolna baza.

EKSPERIMENTALNI DIO

- Reagensi:** a) Priređen je $2 \cdot 10^{-4}$ M standardni rastvor timolftaleina u smjesi etanola i vode (1 : 1).
TF je bio proizvod finne Merck.
b) Sulfatna kiselina, koncentrovana — standardizirana sa Na_2CO_3 uz metiloranž.

Za priređivanje potrebnih rastvora koristili smo hemikalije čistoće p. a.

- Aparati:** Spektri su snimani na spektrofotometru UNICAM SP 500, sa kvarcnim kivetama od 1 cm.
Probe su termostatirane u termostatu Type NBE Medingen/Dresden.

Postupak: Pipetirali smo uvijek 1,25 ml standardnog rastvora indikatora u normalni sud od 25 ml, a željenu koncentraciju sulfatne kiseline postizali smo odmjeravanjem određene zapremine koncentrovane sulfatne kiseline poznatog molariteta i probe dopunjavali redestilovanom vodom do marke. Koncentracija indikatora u tako priređenoj probi bila je $1,0 \cdot 10^{-5}$ M. Probe su termostatirane 30 minuta na temperaturi od $25^\circ \text{C} \pm 0,1$. Spektri apsorpcije snimani su u području od 360—700 nm uz slijepu probu koja je sadržavala sulfatnu kiselinu iste koncentracije kao i mjerena proba. Za vrijeme mjerenja probe su termostatirane u bloku za kivete. Za izračunavanje konstanti ravnoteža koristili smo logaritamsku metodu S i funkciju kiselosti H_4 .

REZULTATI

I Spektri apsorpcije

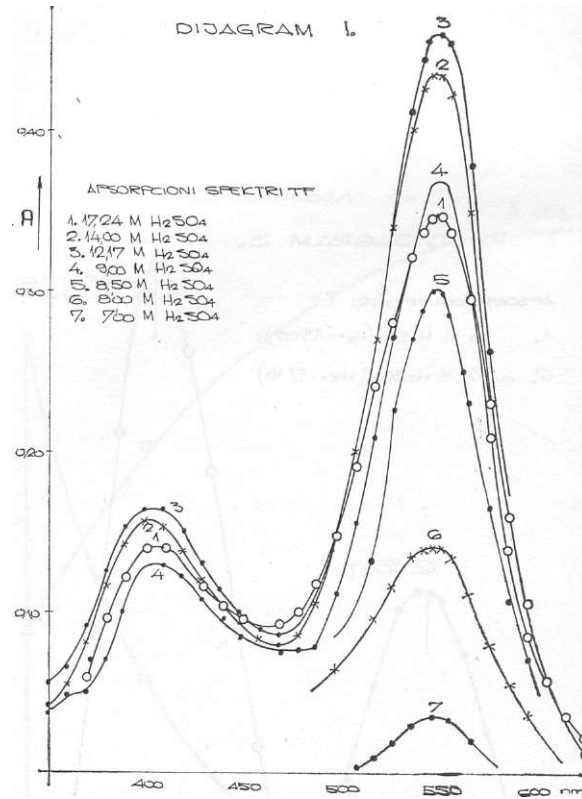
a) Svježe priređena rastvori TF u sulfatnoj kiselini, čija je koncentracija iznad 10 M, purpurno-ljubičaste su boje a spektri imaju dva maksimuma apsorpcije: prvi na talasnoj dužini između 400 i 410 nm i drugi, znatno izraženiji na 555 nm. U 12 M H_2SO_4 ($H_R = -12,07$) intenzitet boje je najjači a molarni koeficijenti apsorpcije su $16.200 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ (na 400 nm), odnosno $45.000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ (na 555 nm).

Smanjenjem koncentracije sulfatne kiseline od 10—7 M dolazi do postepenog obezbojavanja rastvora TF i u 6 M sulfatnoj kiselini TF je sav u bezbojnom obliku. Dijagram 1.

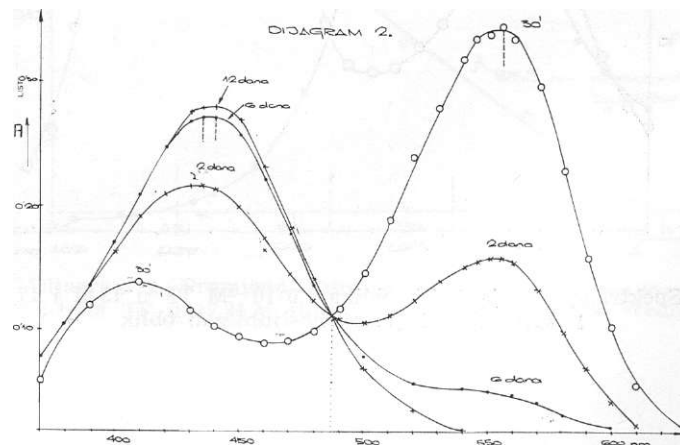
b) Sulfatno kiseli rastvori TF, u kojima je koncentracija kiseline iznad 14 M, stajanjem mijenjaju boju iz purpurno-ljubičaste u žutu, a spektri apsorpcije, poslije šest dana, imaju samo jedan maksimum na 435 nm i molarni koeficijent apsorpcije $28.000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Spektri purpurno-ljubičastog i žutog oblika imaju izrazitu izobestičku tačku na talasnoj dužini od 487 nm, što ukazuje na ravnotežu između ova dva oblika TF. Dijagram 2.

Na dijagramu 3. prikazani su apsorpcioni spektri čistih oblika, žutog jednovalentnog katjona H_3TF^+ u 17,24 M sulfatnoj kiselini i purpurno-ljubičastog hinoidnog oblika $\text{H}_2\text{TF}_{(h)}$ u 13 M sulfatnoj kiselini. Promjena apsorpcije rastvora TF u 17,24 M sulfatnoj kiselini u funkciji vremena, prikazana je na dijagramu 4.

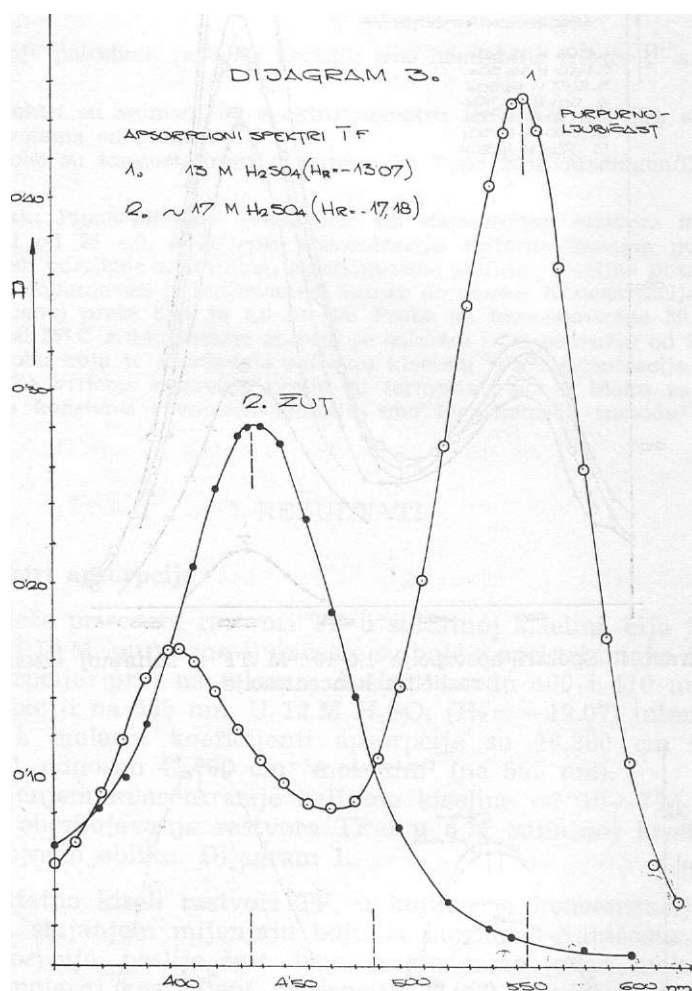
KISELINSKO-BAZNE OSOBINE TIMOLFTALEINA



Dijagram 1. Spektri apsorpcije $1,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ TF u sulfatnoj kiselini različitih koncentracija

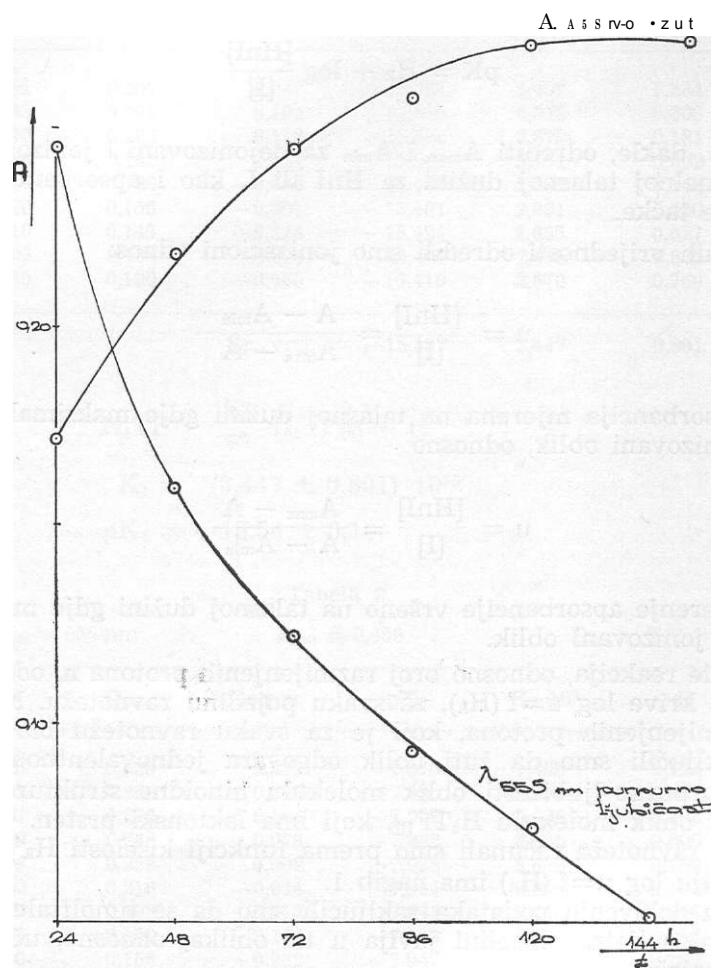


Dijagram 2. Spektri apsorpcije $1,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ TF u 17,24 M H₂SO₄. Pomjeranje maksimuma apsorpcije i promjena apsorbanije «stajanjem rastvora».



Dijagram 3. Spektri apsorpcije čistih oblika $1,0 \cdot 10^{-5} M$ TF u 13 M i 17,24 M H_2SO_4 :
1. žuti oblik, 2. purpurino-ljubičasti oblik

KISELINSKO-BAZNE OSOBINE TIMOLFTALEINA



Dijagram 4. Promjena apsorbancije A_m «us», i A_{max} , 555 nm $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M TF}$ u $17,24 \text{ M}$ sulfatnoj kiselini u funkciji vremena

II Ispitivanje ravnoteža i određivanje njihovih konstanti

Kvantitativno ispitivanje postojećih ravnoteža timolftaleina u koncentrovanoj sulfatnoj kiselini vršili smo mjerenjem jonizacionih odnosa $[HnI]/[I]$, na talasnoj dužini na kojoj maksimalno apsorbuje nejonizovani, odnosno jonizovani oblik indikatora, a numeričke vrijednosti pK ravnoteža računali smo prema jednačini:

$$pK = H_R + \log \frac{[HnI]}{[I]} \quad (1)$$

Trebalo je, dakle, odrediti A_{max} i A_{min} za nejonizovani i jonizovani oblik na maksimalnoj talasnoj dužini za HnI ili I, kao i apsorbancije A oko ravnotežne tačke.

Iz dobivenih vrijednosti odredili smo jonizacioni odnos:

$$\frac{[HnI]}{[I]} = \frac{A - A_{min}}{A_{max} - A}$$

ako je apsorbancija mjerena na talasnoj dužini gdje maksimalno apsorbuje nejonizovani oblik, odnosno

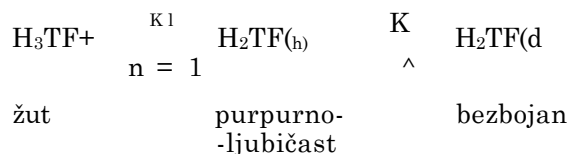
$$\frac{[HnI]}{[I]} = \frac{A_{max} - A}{A - A_{min}}$$

ako je mjerenje apsorbancije vršeno na talasnoj dužini gdje maksimalno apsorbuje jonizovani oblik.

Koeficijente reakcija, odnosno broj razmijenjenih protona n , odredili smo grafički iz krive $\log u = f(H_R)$, za svaku pojedinu ravnotežu. Na osnovu broja razmijenjenih protona, koji je za svaku ravnotežu bio približno jedan, zaključili smo da žuti oblik odgovara jednovalentnom katjonu H_sTF^+ , purpurno-ljubičasti oblik molekulu hinoidne strukture $H_2TF_{(h)}$, a bezbojni oblik molekulu $H_2TF_{(l)}$, koji ima laktonski prsten.

Konstante ravnoteža računali smo prema funkciji kiselosti HR^4 , pošto uz ovu funkciju $\log u = f(HR)$ ima nagib 1.

Na osnovu dobivenih podataka zaključili smo da se timolftalein u koncentrovanoj sulfatnoj kiselini javlja u tri oblika, odnosno, učestvuje u dvije ravnoteže:



h = hinoidni oblik

l = laktonski oblik

KISELINSKO-BAZNE OSOBINE TIMOLFTALEINA

Podaci za ove ravnoteže dati su u tabelama 1. i 2.

Tabela 1.

$\lambda_{\text{max}} \rightarrow 435 \text{ nm}$		$D_{\text{max}} = 0,280$		$D_{\text{min}} = 0,078$	
H_R	$D_{435 \text{ nm}}$	$\log u$	pKi	$K_1 \cdot 10^{15}$	d^2
-15,91	0,207	0,247	-15,663	4,602	1,334
-15,83	0,201	0,192	-15,638	4,345	0,806
-15,70	0,192	0,112	-15,588	3,872	0,181
-15,56	0,181	0,017	-15,543	3,491	0,002
-15,40	0,169	-0,086	-15,486	3,062	0,148
-15,26	0,156	-0,200	-15,461	2,891	0,430
-15,10	0,143	-0,324	-15,424	2,655	0,627
-15,03	0,138	-0,374	-15,404	2,535	0,832
-14,95	0,130	-0,460	-15,410	2,570	0,769

Sr. vrij. = -15,537 3,447 0,801

I ravnoteža: $H_2TF + J \rightleftharpoons H_2TF_{(H)} + H^+$

$$K_J = (3,447 \pm 0,801) \cdot 10^{13}$$

$$pK_J = -15,54 \pm 0,10$$

Tabela 2.

$\lambda_{\text{max}} \rightarrow 555 \text{ nm}$		$D_{\text{max}} = 0,455$		$D_{\text{min}} = 0$	
HE	$D_{555 \text{ nm}}$	$\log u$	pK_2	$K_2 \cdot 10^7$	d^2
-8,25	0,320	0,375	-7,875	7,499	0,724
-8,13	0,290	0,245	-7,885	7,674	0,457
-8,07	0,270	0,164	-7,906	8,054	0,088
-8,00	0,248	0,078	-7,922	8,356	0,000
-7,94	0,228	0,002	-7,938	8,670	0,102
-7,90	0,216	-0,044	-7,944	8,790	0,194
-7,83	0,198	-0,113	-7,943	8,770	0,176
-7,75	0,180	-0,184	-7,934	8,590	0,058
-7,66	0,156	-0,282	-7,942	8,750	0,160

Sr. vrij. = -7,922 8,350 0,495

II ravnoteža: $H_2TF_{(H)} \rightleftharpoons H_2TF_{(I)} + H^+$

$$K_2 = (8,350 \pm 0,495) \cdot 10^7$$

$$pK_2 = -7,92 \pm 0,03$$

Iz vrijednosti konstanti ravnoteža K_1 i K_2 možemo zaključiti da se timolftalelin u koncentrovanoj sulfatnoj kiselini ponaša kao veoma jaka kiselina.

Autor izražava zahvalnost Republičkoj zajednici za naučni rad za materijalnu pomoć kod izrade ovog rada.

LITERATURA

1. E. J. Saxl, *Chemist-Analyst*, 32 (1943) 11.
2. J. V. Dubsky and A. Langer, *Z. anal. Chem.*, 93 (1933) 27.
3. L. Flexser, L. Hammeil, A. Dingwall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2106.
4. in. C. Deno, J. J. Jaruzelski and A. Schriesheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 11 (1955) 3044.

SUMMARY

Acid-base Properties of Thymolphtalein in Sulphuric Acid. Spectrophotometric Determination of Equilibria Constants.

V. Burkin

Acid-base properties of thymolphtalein in concentrated sulphuric acid have been investigated spectrophotometrically. Absorption spectra have been recorded, positions of the absorption maxima, molar absorptivities and reaction coefficients have been determined. Equilibria constants have been calculated using H_B acidity function. Thymolphtalein exists in three different forms in concentrated sulphuric acid: a) in the yellow form with absorption maximum at 435 nm ($\epsilon_{max} = 28.000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$), if acid concentration is between 14 M and 18 M, b) in the purple-violet form with λ_{max} at 555 nm ($\epsilon_{max} = 45.500 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$) when concentration of sulphuric acid is between 10 M and 14 M, and c) in colorless form (acid concentration lower than 10 M).

Equilibrium between the yellow form and the purple-violet form is dependent on time and establishes very slowly. The following values of equilibria constants have been obtained:

$$\begin{aligned} &= (3,447 \pm 0,801) \cdot 10^{15} && \text{yellow — purple-violet form} \\ \text{p}K_1 &= -15,54 \pm 0,10 \\ &= (8,350 \pm 0,495) \cdot 10^7 && \text{purple-violet — colorless form} \\ \text{p}K_2 &= -7,92 \pm 0,03 \end{aligned}$$

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

Received May 21, 1968.

**ISPITIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA OLEOGEL-SISTEMA
LITIUM-12-HIDROKSIOKTADKANAT/UGLJIKOVODICI
PETROLEJSKOG (MINERALNOG) ULJA**

Huseljić Husejn i Huseljić Namka

Primljeno 15. marta 1978.

SODASO-HEMIPLAIST, »HEMIJA«, MODRICA

Samo optimiziranim strukturiranjem postiže se ravnoteža reoloških i koloidnih svojstava plastičnih mazivih sistema. Ova svojstva su, između ostalog, odgovorna za stabilnost performansi takvih maziva u «slovima primjene.

U vezi s tim, ovdje je vršeno reološko praćenje strukturiranja sistema litium-12-hidroksioktadkanat/uglikovodici petrolejskog (mineralnog) ulja, radi ograničavanja uslova optimalnih za stvaranje oleogela.

UVOD

Kao osnova za priređivanje plastičnih maziva oktadkanati litiuma se koriste počev od Earlea¹. Neke druge reference o tome u predratnoj literaturi se ne mogu naći.

Iako je ovaj sistem ugušivača u svojstvima objedinjavao gotovo sve individualne prednosti hronoloških prethodnika u razvoju ugušivača (relativno visoko talište, vodootpornost, gelibilnost, visokotemperaturne osobine i si.), ako je i omogućio performanse koje su od njega zahtijevala tehnička sredstva drugog svjetskog rata, istovremeno je bio daleko od mogućnosti da kao podloga posluži za razvoj maziva sposobnih da odgovore pooštrenim zahtjevima i režimu eksploatacije centara trenja kakve je stvorila potreba industrijske efikasnosti krajem pete decenije. Takve zahtjeve multifunkcionalnih mazivih sistema plastičnih maziva mogao je tek da zadovolji novi ugušivački sistem litium-12-hidroksioktadkanat/uglikovodici petrolejskog (mineralnog) ulja, koji je u masovnu industrijsku aplikaciju prodro početkom šeste decenije i tako, opravdano, postao osnovom za razvoj višenamjenskih plastičnih maziva.

EKSPERIMENTALNI DIO

U laboratorijskom reaktoru vršeno je dispergovanje litium-12-hidroksioktadkanata (10%) u petrolejsko (mineralno) ulje čije su karakteristike date u JUS. B.H3.633. Za preliminarno mehaničko dispergovanje mješavine korišten je tro-

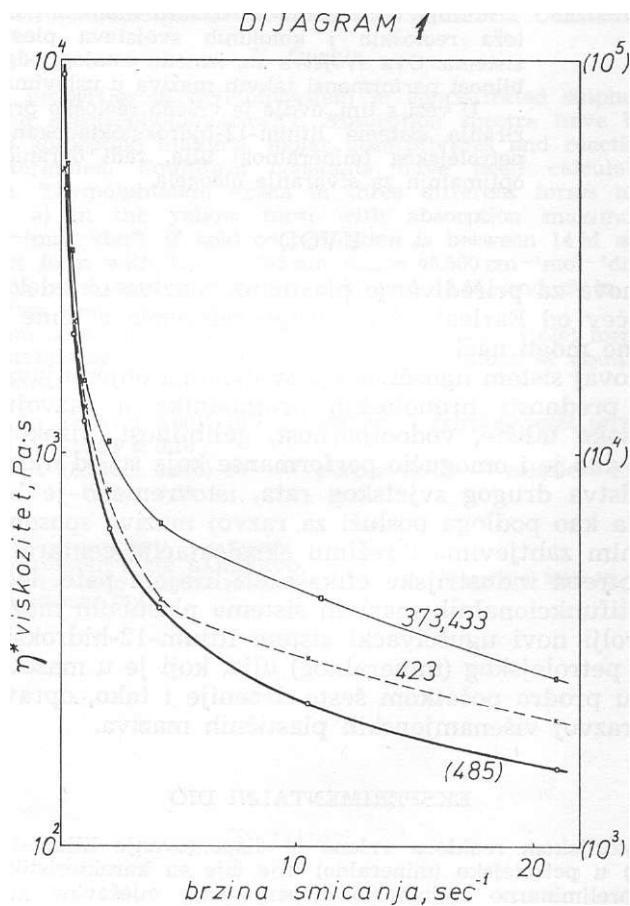
valjak, a zatim je uzorak podvrgavan termičkom dispergovanju koje za karboksilate nastupa teik u određenom području temperatura koje se određuje optimiranjem. Nakon termičkog struktuiranja uzorci su ponovo homogenizovani da bi se pristupilo mjerenjima viskoiznositi.

Za mjerenje viskoznosti priređenih uzoraka upotrijebljen je rotacioni viskozimetar sistema Brookfield (model HBT, rotaciono tijelo HV2).

Tabela 1. KARAKTERISTIKE LITIUM-12-OH-OKTADEKANATA

Talište, K, iznad	473
Slobodne karbonske kiseline (kao =Cis), %, max.	1
Vlaga, %, max.	0,8
Nasipna težina, g/l $\pm 20\%$	260
Oistataik na situ 71 m ⁻⁶ , jmax. %	5

Suspenzija 10% litium-12-hidroksiaktadekanata u petrolejskom (mineralnom) ulju prvo je zagrijana do 373, 433, 485 i 423 K, zatim hlađena do 323 K i kao temperatura kod koje je vršeno mjerenje viskoznosti. Rezultati su dati u dijagramu 1. Iz toka krivih (na dijagramu 1) koje pokazuju zavisnost viskoznosti od brzine



smicanja za različite temperature strukturiranja može se zaključiti da suspenzija litium-12-hidroksioktadekanata (10%) strukturirana kod 373, 433 K i pri hlađenju — nije imala promjenu viskoznoistnih svojstava u tim uslovima.

Uzimajući to u obzir može se zaključiti da se u području temperatura do 433 K ne događaju za strukturu plastičnog maziva bitne promjene.

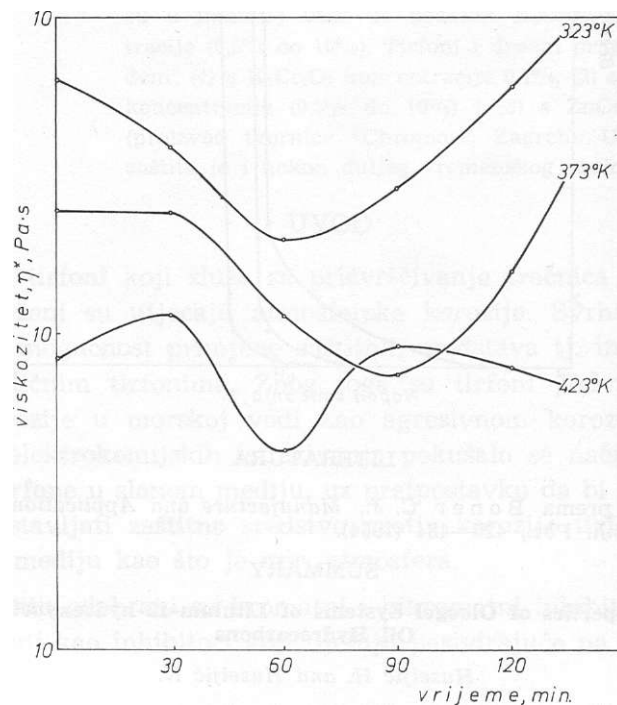
Međutim, dovođenjem sistema na temperaturu 485 K ustanoviće se porast viskoznosti, što je jasno ako se ima u vidu da sistem kod te temperature egzistira u stanju izotropnog rastapa. Zbog ograničene termooksidacione stabilnosti uljne osnove, međutim, ta temperatura nije prihvatljiva.

Rastop je brzo hlađen, zbog toga, do 423 K, tu zadržavan izvjesno vrijeme, da bi nakon toga bio ohlađen na 323 K radi mjerenja viskoznosti.

Na osnovu rezultata mjerenja vidljivo je da se definitivno strukturiranje sistema događa pri temperaturi sol-gel transformacije, što je pogodno za priređivanje reološki stabilnog oleogela Di-12-OH-St/petrolejsiko (mineralno) ulje, kao osnove za priređivanje višenamjenskog plastičnog maziva.

Termostrukturiranje je vršeno u različitom trajanju, kako je prikazano na dijagramu 2.

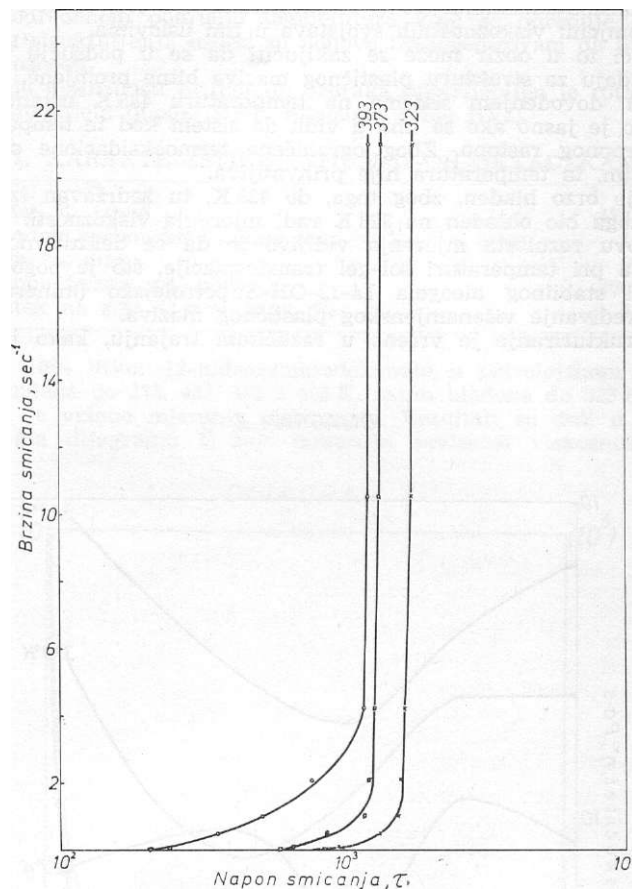
DIJAGRAM 2



Nakon toga je ustanovljena temperaturna zavisnost viskoznosti optimalno strukturiranog oleogela, a dobijeni rezultati su navedeni u dijagramu 3, zahvaljujući čemu se može analizirati hipoteza retencije ovakvog maziva u centrima trenja.

Zahvaljujemo osoblju IRC — Energoinvest — Rafinerija Modrica za omogućavanje korištenja dijela laboratorijske opreme.

DIJAGRAM 3



LITERATURA

1. Earle, cit. prema Boner C. J., *Manufacture and Application of Lubricating Greases*, Reinh. Pbs., 425—484 (1954).

SUMMARY

Rheological Properties of Oleogel Systems of Lithium-12-hydroxyoctadecate/mineral Oil Hydrocarbons

Huseljac H. and Huseljic N.

Rheological and colloid properties are responsible, among other things, for performances of plastic lubrication systems. Changes in structure of lithium-12-hydroxyoctadecate/hydrocarbons have been followed by determination of rheological properties, in order to ascertain optimal conditions for the formation of oleogels.

ISTRAŽIVANJA KOROZIJE ČELIČNOG MATERIJALA UTISNUTOG U DRVO U SLANOM MEDIJU I NJEGOVA ZAŠTITA

Lj. Krstulović, B. Kulušić, N. Ciković, L. Kaštelan i M. Karšulin

Primljeno 13. aprila 1978.

ISTRAŽIVAČKI CENTAR JAZU — PRIRODNI ODJEL, DUBROVNIK

Ispitivana je korozija tirfona u slanom mediju i njihova zaštita s inhibitorima. Elektrokemijska ispitivanja izvedena su u morskoj vodi uz dodatak K_2CrO_4 različite koncentracije (0,5% do 10%). Tirfoni i drveni pragovi bili su obrađeni: (1) s $K_2Cr_2O_7$ koncentracije 0,1% i (2) s $ZnCrO_4$ različite koncentracije (0% do 10%) i (3) s $ZnCrO_4$ — primerom (proizvod tvornice »Chromos«, Zagreb). U sva tri slučaja zaštita je i nakon duljeg vremenskog perioda bila potpuna.

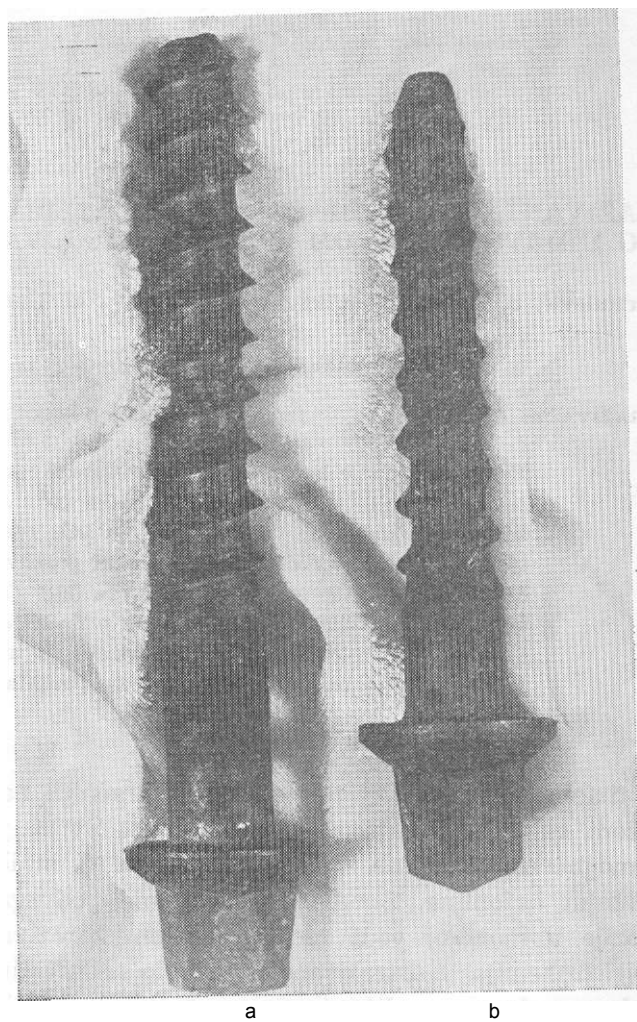
UVOD

Čelični tirfoni koji služe za pričvršćivanje tračnica na željezničke pragove izloženi su utjecaju atmosferske korozije. Svrha je rada bila da se ispita mogućnost primjene zaštitnih sredstava tj. inhibitora i pre-maza na čeličnim tirfonima. Zbog toga su tirfoni podvrgnuti procesu ubrzane korozije u morskoj vodi kao agresivnom korozivnom mediju. Na osnovu elektrokemijskih istraživanja pokušalo se naći inhibitor koji bi zaštitio tirfone u slanom mediju, uz pretpostavku da bi takav inhibitor mogao predstavljati zaštitno sredstvo protiv korozije tirfona i u manje agresivnom mediju kao što je npr. atmosfera.

Za zaštitu odabrani su kromatni i bikromatni inhibitori koji su već otprije poznati kao inhibitori koji djeluju pasivirajuće na čelik u slanom mediju¹⁻⁴.

EKSPERIMENTALNI DIO

Tirfoni su u dostavnom stanju prekriveni slojem okujine, a taj sloj predstavlja slabu zaštitu protiv korozije. Na slici 1. vidi se tirfon u dostavnom stanju (a) u usporedbi s korodiranim tirfonom (b). Drveni pragovi u kojima su tirfoni učvršćeni



a - dostavno stanje b-korodirani bez zaštite

Slika 1. a — tirfon u dostavnom stanju
b — karodirani tirfon bez primjene zaštite

obrađeni su prethodno sredstvima za impregnaciju drveta (krezolom i si).
Elektrokemijska ispitivanja

Na tirfonima (meki čelik) izvedena su elektrokemijska ispitivanja metodom polarizacije po Evans-u i Haor-u⁵. Ova metoda je upotrebljena da bi se ispitalo ponašanje tirkona u slučaju oštećenja okujine kojom je tirfon prekriven. Kod oštećenja se na površini stvara lokalni članak pri čemu dolazi do pojave korozije.

Zbog toga je mjerena (polarizacija čelične elektrode s okujinom i bez okujine. Mjerenja su izvedena u morskoj vodi, pri temperaturi od 20° C, uz dodatak Inhibitora $K_2Cr_2O_7$ različite koncentracije (od 0,5% do 10%), kao i u morskoj vodi bez inhibitora, na elektrodama prethodno obrađenim u jednakoj koncentraciji $K_2Cr_2O_7$.

U svrhu elektrokemijskog ispitivanja pripremljene su dvije elektrode (meki čelik — tirfon) u obliku valjka. Dimenzije valjaka bile su: $d=2,3$ cm, $v=2$ cm, dok je površina plašta valjka iznosila 14,4 cm². Baze valjka bile su izolirane premazom »sintelan« — ljepilo, proizvodnja Prijedor. s jedne elektrode potpuno je skinut sloj okujine, dok je na drugoj elektrodi okujina ostala netaknuta, tj. u dostavnom stanju.

Ispitivanja uz inhibitor izvedena su u dvije serije:

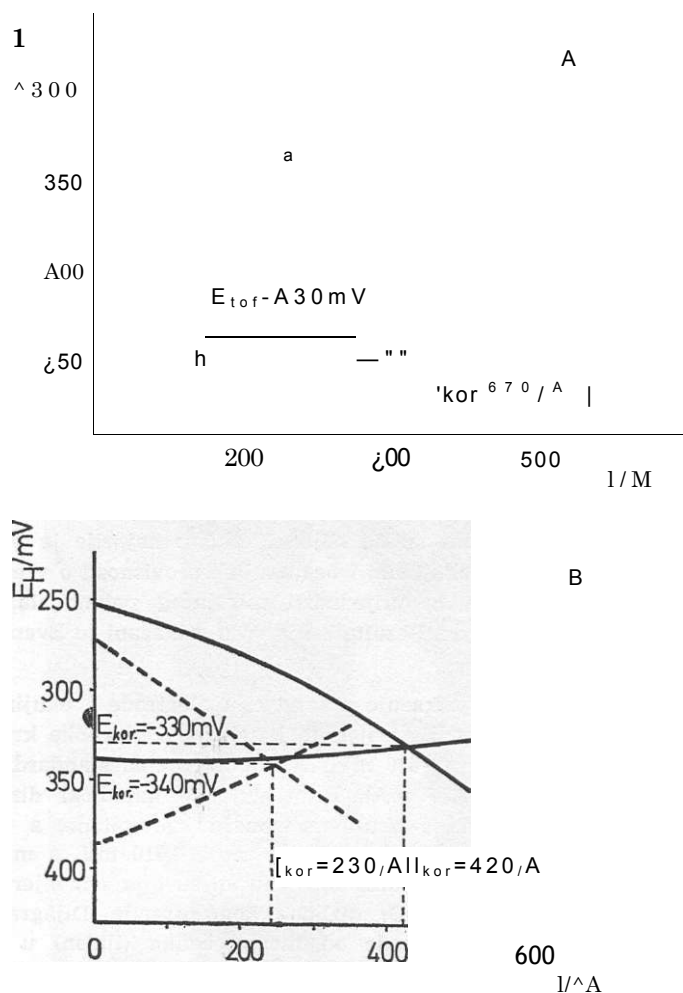
- 1) polarizacija elektroda od mekog čelika (tirfon) u morskoj vodi uz dodatak inhibitora $K_2Cr_2O_7$ u koncentraciji od 0,5—10%;
- 2) polarizacija elektroda od mekog čelika (tirfon) tretiranih u $K_2Cr_2O_7$ različite koncentracije od 0,5—10%, u čistoj morskoj vodi.

Krivulje korozije dobivene su na slijedeći način: najprije je izmjerena promjena potencijala elektrode s okujinom i bez okujine u ovisnosti o vremenu i nakon ustaljenja potencijala očitane su vrijednosti mirujućeg potencijala. Nakon toga izvedena je polarizacija elektroda. Rezultati mjerenja prikazani su Evans—Hoar-ovim dijagramima.

Na slici 2. dijagram A prikazuje polarizaciju elektrode s okujinom (a) i bez okujine (b) u čistoj morskoj vodi. Iz sjecišta katodičke i anodičke krivulje očitana je veličina potencijala korozije (—430 mV, izračunato prema standardnoj vodikovoj elektrodi) i struje korozije (0,67 mA). Primjećuje se katodički dirigiran proces korozije, u kojem se elektroda s okujinom ponaša kao katoda, a elektroda bez okujine kao anoda. Mirujući potencijal katode iznosi —310 mV, a mirujući potencijal anode —460 mV. Ovakvi dijagrami konstruirani su i za sva mjerenja izvedena u morskoj vodi uz dodatak $K_2Cr_2O_7$ različite koncentracije. Dijagram B na isti način prikazuje polarizaciju elektrode od mekog čelika (tirfon) u 0,5% otopini $K_2Cr_2O_7$ u morskoj vodi () i polarizaciju u čistoj morskoj vodi elektrode prethodno tretirane u otopini $K_2Cr_2O_7$ iste koncentracije (). Iz dijagrama je vidljivo:

- 1) da uz prisutnost inhibitora dolazi do smanjenja struje korozije na 0,42 mA u usporedbi sa strujom korozije dobivenoj u morskoj vodi bez inhibitora (0,67 mA), dok je potencijal korozije pozitivniji (—330 mV);
- 2) da elektrode prethodno tretirane u $K_2Cr_2O_7$ pokazuju daljnje smanjenje struje korozije na 0,23 mA, ali i neznatno negativiranje potencijala korozije u odnosu na netretirane elektrode (—340 mV).

Slični rezultati dobiveni su i kod mjerenja polarizacije u drugim koncentracijama $K_2Cr_2O_7$.



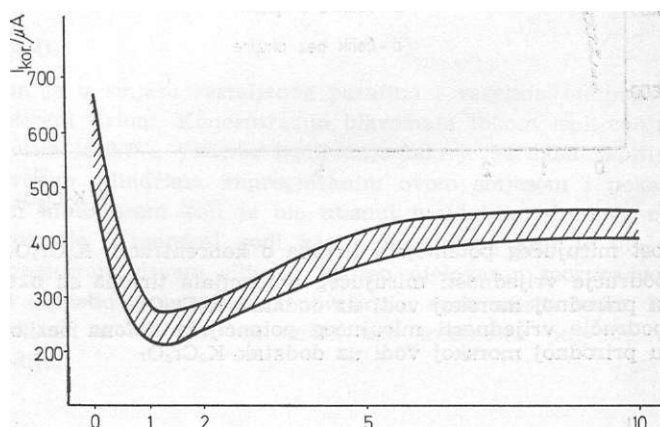
Slika 2. Dijagram A Krivulje polarizacije tirfona u prirodnoj morskoj vodi:

- a — krivulja polarizacije tirfona sa okujinom
- b — krivulja polarizacije tirfona bez okujine

Dijagram B Krivulje polarizacije tirfona u prirodnoj morskoj vodi uz inhibitor:

-) — krivulja polarizacije tirfona sa okujinom u prirodnoj morskoj vodi uz 0,5%^otni $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kao inhibitor
- b — () — krivulja polarizacije tirfona bez okujine u prirodnoj morskoj vodi uz 0,5%^otni $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kao inhibitor
- a — () — krivulja polarizacije tirfona sa okujinom prethodno tretiranog u 0,5%^o-tnoj otopini $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, u prirodnoj morskoj vodi bez inhibitora
- b — () — krivulja polarizacije tirfona bez okujine prethodno tretiranog u 0,5%^o-tnoj otopini $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, u prirodnoj morskoj vodi bez inhibitora

Slika 3. prikazuje ovisnost struje korozije o koncentraciji $K_2Cr_2O_7$. Mjerenja su načinjena na četiri uzorka tirfona, pa je u dijagram unesena veličina struje korozije očitana za svaki od ta četiri uzorka, pri različitoj koncentraciji inhibitora. Time je dobiveno područje (iscrtkani dio) u kojem se nalaze vrijednosti izmjerene struje korozije u ovisnosti o koncentraciji inhibitora. Iz dijagrama se može zaključiti da struja korozije naglo pada porastom koncentracije bikromata do 1‰, a zatim postupno raste daljnjim porastom koncentracije bikromata. Za elektrode prethodno tretirane u otopini inhibitora različite koncentracije, vrijednosti struje korozije pokazuju sličan tok.



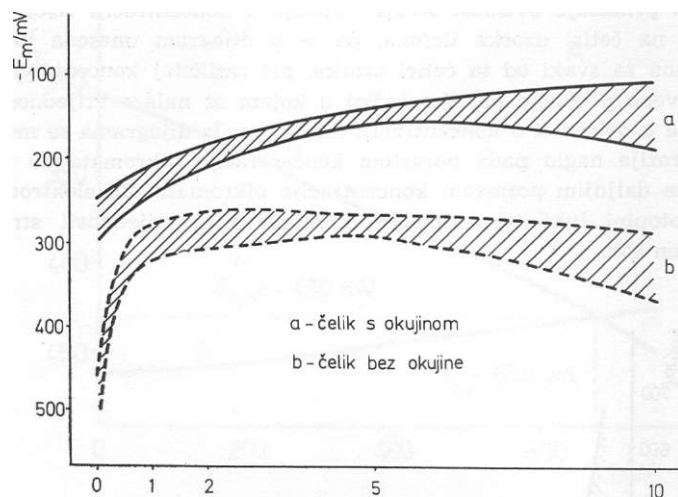
Slika 3

Slika 3. Ovisnost struje korozije o koncentraciji $K_2Cr_2O_7$ kod polarizacije u prirodnoj morskoj vodi

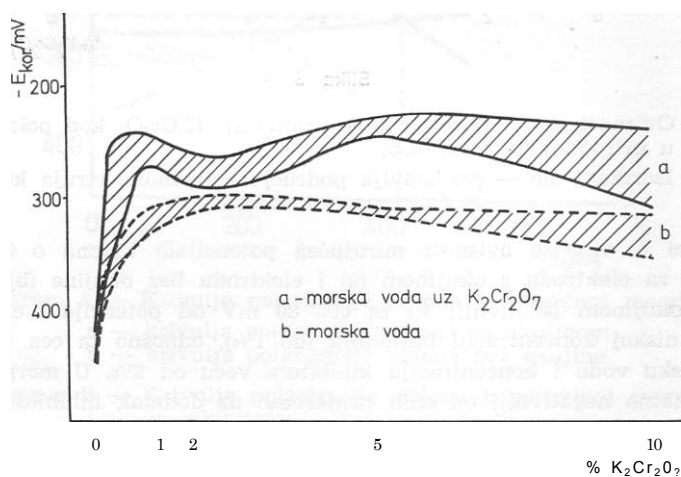
Iscrtkani dio — predstavlja područje vrijednosti struja korozije za četiri uzorka tirfona

Na **slici 4.** vidi se ovisnost mirujućeg potencijala tirfona o koncentraciji $K_2Cr_2O_7$ i to za elektrodu s okujinom (a) i elektrodu bez okujine (b). Potencijali elektrode s okujinom pozitivniji su za cca 80 mV od potencijala elektrode bez okujine, pri niskoj koncentraciji inhibitora (do 1‰), odnosno za cca 150—200 mV za čistu morsku vodu i koncentraciju inhibitora veću od 2‰. U morskoj vodi su potencijali znatno negativniji od onih izmjerenih uz dodatak inhibitora. Porastom koncentracije inhibitora potencijali anode se mnogo ne mijenjaju, dok se potencijali katode pozitiviraju za oko 100 mV, idući od koncentracije inhibitora 1‰ do 10‰. Sličan tok mirujućeg potencijala dobiven je i za tirfone prethodno tretirane s $K_2Cr_2O_7$ različite koncentracije.

Slika 5. prikazuje ovisnost potencijala korozije o koncentraciji inhibitora (a) kao i veličinu potencijala korozije u morskoj vodi dobivenih s elektrodama pret-



Slika 4. Ovisnost mirujućeg potencijala tirfona o koncentraciji $K_2Cr_2O_7$
 a — područje vrijednosti mirujućeg potencijala tirfona sa okujinom u prirodnoj morskoj vodi uz dodatak $K_2Cr_2O_7$
 b — područje vrijednosti mirujućeg potencijala tirfona bez okujine u prirodnoj morskoj vodi uz dodatak $K_2Cr_2O_7$



Slika 5. Ovisnost vrijednosti potencijala korozije kod polarizacije tirfona o koncentraciji $K_2Cr_2O_7$
 a — područje vrijednosti potencijala korozije kod polarizacije tirfona u prirodnoj morskoj vodi, uz $K_2Cr_2O_7$ različite koncentracije
 b — područje vrijednosti potencijala korozije kod polarizacije tirfona u prirodnoj morskoj vodi bez inhibitora, prethodno tretiranih uz $K_2Cr_2O_7$ različite koncentracije

hodno tretiranim u $K_2Cr_2O_7$ jednake koncentracije (b). Elektrode koje su bile tretirane s bikromatom u pravilu pokazuju nešto niži potencijal korozije nego netretirane elektrode u morskoj vodi uz inhibitor. Opet se primjećuje izrazito negativna vrijednost potencijala korozije u čistoj morskoj vodi, dok se potencijali uz inhibitor pozitiviraju za cca 200 mV za netretirane elektrode odnosno za cca 100 mV za elektrode tretirane u $K_2Cr_2O_7$. Porastom koncentracije bikromata ne primjećuje se neka znatnija promjena potencijala korozije.

Na temelju rezultata dobivenih elektrokemijskim mjerenjima načinjena je zaštita tirkona s $K_2Cr_2O_7$. Osim ovog primijenjena su još i sljedeća zaštitna sredstva: $ZnCrO_4$ i $ZnCrO_2$ — primer? (proizvodnje tvornice »Chromos« Zagreb).

Zaštita s $K_2Cr_2O_7$

$K_2Cr_2O_7$ dodan je u smjesu rastaljenog parafina i vazelina, stalnog omjera (1 :1,7) kojom su tretirani tirkoni. Koncentracija bikromata tokom ispitivanja bila je konstantna i iznosila je 0,7%. Vrijeme ispitivanja bilo je 94 dana. Ispitivanja su načinjena na drvenim cilindrima impregniranim ovom smjesom i pokazala su da je tirkon tretiran inhibitorom koji je bio utisnut u udubinu drvenog cilindra sasvim očuvan od korozije u morskoj vodi kao i dio tirkona koji je bio izvan drvenog dijela. Neimpregnirani drveni cilindar izložen djelovanju morske vode djelomično je nabubrio i otpustio tanin (sluzava površinska opna smeđe boje). Rezultati ispitivanja pokazali su u slučaju bikromata kao inhibitora potpunu zaštitu tirkona u slanom mediju.

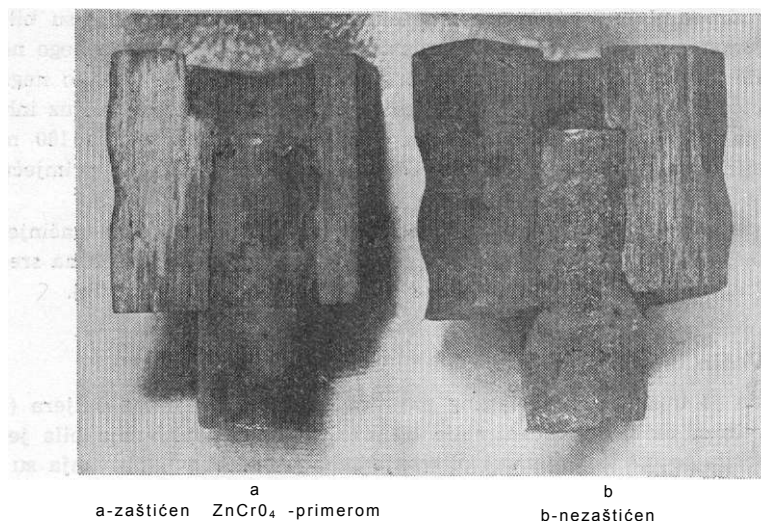
Zaštita s $ZnCrO_2$

Ispitivanja su načinjena dodatkom različitih količina $ZnCrO_2$, smjesi parafina i vazelina već prije naznačenog omjera. Koncentracija $ZnCrO_2$ u smjesi mijenjala se od 0,5 do 10% i iznosila je redom 0,5%, 0,7%, 1,0%, 3%, 5%, 7% i 10%. Vremenski period ispitivanja u morskoj vodi iznosio je 103 dana za tirkone u neimpregniranom drvenom cilindru, dok je za tirkone u impregniranom drvenom cilindru taj period iznosio 95 dana. Kod neimpregniranog drvenog cilindra ponovno je došlo do bubrenja i otpuštanja tanina, dok je kod impregniranog drvenog cilindra ta pojava izostala. Konstatirano je da je zaštita tirkona potpuno uspjela za svaku koncentraciju $ZnCrO_2$.

Zaštita s $ZnCrO_2$ — primerom

Tirkon i drveni neimpregnirani cilindar premazani su s $ZnCrO_2$ — primerom, te je tirkon utisnut u drvo i izložen djelovanju agresivnog medija (morske vode). Vrijeme ispitivanja iznosilo je 82 dana, nakon čega je konstatirana kompletna zaštita tirkona. Za usporedbu kod ovih ispitivanja uronjen je u morsku vodu i nezaštićeni tirkon te je promatrano njegovo ponašanje. Već nakon vrlo kratkog vremena primijećena je kod nezaštićenog tirkona pojava korozije.

Slika 6. prikazuje nezaštićeni tirkon u usporedbi sa zaštićenim tirkonom (a = zaštićeni tirkon, b = nezaštićeni tirkon). Tamnija mjesta na zaštićenom tirkonu potječu od dijelova netaknute okujine.



Slika 6. a — tirfon premazan s $ZnCrO_4$ — primerom u cilju zaštite, nakon 82 dana izlaganja u prirodnoj morskoj vodi
b — nezaštićeni tirfon nakon 82 dana izlaganja u prirodnoj morskoj vodi

ZAKLJUČAK

Na temelju elektrokemijskih ispitivanja korozije tirfona u slanom mediju sa i bez prisutnosti inhibitora, te nakon njihove zaštite premazima inhibitora različite koncentracije, može se zaključiti slijedeće:

1) Mjerenja polarizacije Evans—Hoar-ovom metodom pokazala su, da je proces korozije tirfona katodički dirigiran, te da elektroda pokrivena okujinom predstavlja katodu, a elektroda bez okujine anodu.

2) Potencijali mirovanja anode i katode razlikuju se za cca 150 mV u morskoj vodi bez dodatka inhibitora.

3) Dodatkom inhibitora mirujući potencijali katode i anode postaju pozitivniji od mirujućih potencijala dobivenih u morskoj vodi, zbog prekrivanja elektrode zaštitnim slojem uslijed djelovanja inhibitora.

4) Porastom koncentracije $K_2Cr_2O_7$ mirujući potencijal elektrode pokrivena okujinom poprima pozitivnije vrijednosti, dok na mirujući potencijal elektrode bez okujine porast koncentracije inhibitora ne utječe mnogo.

5) Jednako se može zaključiti da su potencijali korozije dobiveni uz inhibitor pozitivniji od onih izmjerenih u morskoj vodi.

6) Vrijednost struje korozije u morskoj vodi bez dodatka inhibitora je mnogo viša od struje korozije izmjerene uz inhibitor, što ukazuje na smanjenje korozije uz prisutnost inhibitora. Najniža vrijednost struje korozije očitana je pri koncentraciji inhibitora od 1%, dok daljnjim porastom koncentracije bikromata uslijedi i porast struje korozije. Na temelju ovih rezultata može se pretpostaviti da bi koncentracija od 1% inhibitora bila dovoljna za zaštitu tirfona od korozije u slanom mediju.

7) Tirfoni premazani smjesom vazelina i parafina s 0,7% $K_2Cr_2O_7$ bili su potpuno zaštićeni od korozije u slanom mediju i nakon duljeg vremenskog perioda.

8) Primijenjeni $ZnCrO_4$ različite koncentracije u istoj smjesi pokazao je također zaštitno djelovanje na koroziju tirkona.

9) Premazivanje tirkona $ZnCrO_4$ — primerom također pruža zaštitu protiv korozije tirkona u slanom mediju.

10) Dobiveni rezultati ukazuju da bi tretiranje tirkona s kromatnim i bikromatnim premazima mogao biti jedan od načina zaštite tirkona u praksi, pogotovo ako se uzme u obzir da se tirkoni primjenjuju u znatno manje agresivnom mediju nego što je morska voda, tj. u atmosferi.

LITERATURA

1. B. E. Roetheli, G. L. Cox, *Ind. Eng. Chem.*, 35 (1931) 1084.
2. F. N. S p e l l e r, *Corrosion Causes and Prevention*, Mc Graw-Hill Book Co., Inc. (1935) 617.
3. I. L. Rozenfeld, *Inhibitori korozii*, Izdateljstvo »Himija«, Moskva (1977), 89, 157.
4. R. O. Ansell, T. Dickinson and A. F. Povey, *Corros. Sci.* 18, X? 3 (1978) 245—256.
5. U. R. Evans, *Introduction to Metallic Corrosion*, Edward Arnold Ltd, London (1963).
6. T. Breske, *Mater. Perform.*, 16 2 (1977) 17—24.
7. M. Svoboda, H. Klinova, B. Knapek, *Farbe und Lack*, 83, 12 (1977) 1083—1087.

SUMMARY

Corrosion investigation of steel materials implanted in the wood in a salt medium and its protection

Lj. Krstulović, B. Kulušić, N. Ciković, L. Kaštelan and M. Karšulin

Corrosion of sleeper screws and their protection was investigated in a salt medium. Sleeper screws and wooden sleepers were treated: 1) with $ZnCrO_4$ of different concentration (0,5—10 wt. %); 2) with $K_2Cr_2O_7$ of the concentration of 0,7 wt. %; 3) with $ZnCrO_4$ —primer coat (produced by »Chromos« Zagreb). In all cases protection was perfect even after long period of time.

The electrochemical investigations were made on the sleeper screws in the presence of inhibitor ($K_2Cr_2O_7$). The polarization of the electrode with and without scale was measured. Measurements were made in sea water with addition of inhibitor of different concentrations (0,5—10 wt. %), and in sea water without inhibitor on the electrodes preliminary treated with $K_2Cr_2O_7$ of different concentrations, respectively. In the presence of inhibitor the diminution of corrosion current was observed in comparison with results obtained in sea water without inhibitor. The diminution of corrosion current for the electrodes preliminary treated with $K_2Cr_2O_7$ was more remarkable. The lowest value of the corrosion current was observed for the concentration of inhibitor of cca 1 wt. %, what indicated the favourable protection of sleeper screws at this concentration.

RESEARCH CENTER OF
YUGOSLAV ACADEMY OF SCIENCES
AND ARTS, NATURAL DEPARTMENT
DUBROVNIK, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received April 13. 1978.

KONSTANTA DISOCIJACIJE ANTRANILNE KISELINE U MJEŠOVITIM RASTVARACIMA

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

Primljeno 3. februara 1978.

TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET BANJA LUKA, JUGOSLAVIJA, INSTITUT ZA
HEMIJU, PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET U SARAJEVU,
JUGOSLAVIJA

Konduktometrijski su određene konstante disocijacije antranilne kiseline u mješovitim rastvaračima vođa—metanol i vođa—DMSO (dimetil-sulfoksid). Konstante disocijacije opadaju sa porastom sadržaja nevodne komponente u rastvaraču. Pad konstante disocijacije je veći ukoliko je dielektrična konstanta nevodne komponente manja. Date su i vrijednosti ekvivalentne provodljivosti pri beskonačnom razblaženju, antranilne kiseline u mješovitim rastvaračima različitog sastava.

Primjena nevodenih i mješovitih rastvarača je sve veća, pa samim tim raste i potreba poznavanja ovakvih sistema i brojnih vrijednosti parametara kojima su određeni. Često je veoma korisno poznavati ponašanje kiselina i baza u nevodenim i mješovitim rastvaračima što se obično izražava preko vrijednosti konstanti disocijacije. Konstante disocijacije kiselina određivane su u nizu nevodenih rastvarača i u nekim mješovitim rastvaračima.¹⁻⁵ Kvantitativno predvidjeti ponašanje konstante disocijacije sa promjenom rastvarača nije moguće, ali se može predvidjeti predznak te promjene na osnovu poznatog tipa kiseline i rastvarača. U ovom slučaju se radi o elektroneutralnoj kiselini, a rastvarači su smješe jednog protonskog, metanol i jednog aprotinskog, dimetilsulfoksid rastvarača sa vodom. Neki autori⁴ dijele rastvarače kada se radi o disocijaciji kiselina i baza na tzv. nivelirajuće i diferencirajuće, a metanol i DMSO su predstavnici ove dvije grupe rastvarača.

EKSPERIMENTALNI DIO

Konstante disocijacije su određivane na osnovu mjerenja provodljivosti, a računane su uz pretpostavku da važi Ostwald-ov zakon razblaženja. Aktivitetni koeficijenti se ovdje zanemaruju. Za vodene rastvore i uz naše uslove rada lako se može pokazati da je ova aproksimacija dozvoljena. Ako je koncentracija rastvora $10^{-1}N$, a to je u ovome radu bila i maksimalna koncentracija i ako je konstanta disocijacije reda veličine 10^{-9} , a ovdje je upravo tolika, onda je stepen disocijacije

na osnovu $\alpha \wedge \text{JkJe}$, ravan približno $3 \cdot 10^{-3}$, a odatle je maksimalna koncentracija jona $3 \cdot 10^{-4}$. Pri takvim koncentracijama smijemo pretpostaviti da su aaktivitetni koeficijenti bliski jedinici. Otpori rastvora određenih koncentracija u mješovitim rastvaračima različitog sastava mjereni su direktno. Zavisno od otpora rastvora upotrijebljena je uvijek ćelija za mjerenje provodljivosti sa optimalnom konstantom ćelije. Mjerenja otpora vršena su pomoću konduktometra firme Philips, tip PW 9501/01, a i sve ćelije su bile od iste firme. Ekvivalentne provodljivosti pri beskonačnom razblaženju za NaCl, HCl i natrijevu so antranilne kiseline određene su grafički, a za antranilnu kiselinu preko Kohlrausch-evog zakona o nezavisnom putovanju jona. DMSO je prečišćen destilacijom u vakuumu, natrijeva so antranilne kiseline dobivena je neutralizacijom kiseline sa NaOH a sve ostale hemikalije bile su p. a. Rastvori tačno određenih koncentracija dobiveni su vaganjem. Voda korištena u toku rada dejonizirana je tako da je destilirana voda propuštena kroz kolonu sa jonoizmjenjivačima. Na taj način dobivena voda imala je provodljivost manju od $5 \cdot 10^{-7}$ mhoi/cm. Temperatura u termo,statu je održavana na $25,00 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Konstante disocijacije i vrijednosti ekvivalentne provodljivosti kod beskonačnog razblaženja kod različitih sastava rastvarača dati su u tabeli 1. Promjena vrijednosti pK sa promjenom rastvarača i sa promjenom sastava rastvarača ima predznak koji je očekivan. Kod objašnjavanja razloga smanjenja konstante disocijacije pri prelazu iz vodenog u mješovite i nevodene rastvarače mora se uzeti u obzir nekoliko efekata. Elektrostatski uticaj⁷ predviđa smanjenje konstante disocijacije sa smanjenjem dielektrične konstante rastvarača. Kod toga vrijednost $A G^\circ$ sa smanjenjem polarnosti rastvarača raste, $A H^\circ$ se mijenja veoma malo, a $A S^\circ$ opada. Odavde proizilazi da je za smanjenje konstante disocijacije sa smanjenjem polarnosti sredine odgovoran prvenstveno entropijski faktor.

TABELA 1.

pK i X, antranilne kiseline u smjesama voda—metanol i voda—DMSO različitog sastava na 25°C

Sastav rastv. u vol. % nev. komponente	Metanol		DMSO	
	$A \cdot \text{of}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ ig-ek}^{-1}$	pK	$i n \cdot \text{' cm}^2 \text{ g-ek}^{-1}$	pK
0	381,5	4,94	381,5	4,94
20	288,0	5,37	266,8	5,06
40	225,2	5,60	155,0	5,28
60	152,1	5,82	82,3	5,53
80	105,0	6,10	26,6	5,77

Smanjenje konstante disocijacije pri prelazu iz protonskih u dipolarno aprotonske rastvarače Parker sa saradnicima⁸ objašnjava smanjenom solvatacijom aniona slabih elektrolita. U našem slučaju se pokazalo da prevladava elektrostatski uticaj, jer je pad konstante disocijacije veći pri prelazu iz vode u metanol nego pri prelazu iz vode u DMSO. Ovakve

promjene su ekvivalentne porastu konstante disocijacije pri prelazu iz metanola (protonski rastvarač) u DMSO (dipolarno aprotonski rastvarač), dakle suprotan trend onome koji bi se mogao očekivati na osnovu radova Parkera i saradnika. Činjenica da promjena solvatacije aniona pri promjeni tipa rastvarača ne utiče primjetno na konstantu disocijacije može se objasniti veličinom aniona antranilne kiseline. Anion takvih dimenzija je sigurno slabo solvatiziran bez obzira na tip rastvarača. Promjenu vrijednosti konstante disocijacije kiselina pri promjeni rastvarača Grunwald i Priče⁹ objašnjavaju promjenom disperzionih sila pri promjeni rastvarača, a sigurno treba uzeti u obzir i uticaj promjene aktiviteta vode pri prelazu iz vode u mješovite rastvarače. Na položaj ravnoteže, naime, pored jonizirajuće moći utiče i aktivitet vode.

Podjela rastvarača na nivelirajuće i diferencirajuće u slučaju antranilne kiseline ne dolazi do izražaja jer je, kako se vidi iz rezultata, uticaj oba nevodena rastvarača (jedan nivelirajući — metanol i jedan diferencirajući — DMSO) na pK veoma sličan. Ovakvo ponašanje se takođe može tumačiti veličinom aniona antranilne kiseline.

LITERATURA

1. I. M. Kolthoff, T. B. Reddy, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 187.
2. C. D. Richie, R. E. Usehold, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1721.
3. A. Collumeau, *Bull. Soc. Chim.*, 10 (1968) 4317.
4. N. A. Izmajlov, *Elektrohimijska rastvorov*, Himija, Moskva 1966.
5. T. Ribar i B. Škundrić, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 19/20 (1971/72) 89.
6. T. Ribar, B. Škundrić, N. Čegar i J. Penavin, *Glasnik hemičara i tehnologa BiH*, 21/22 (1973/74) 69.
7. A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, New York, 1961, p. 132.
8. B. W. Clare, D. Cook, E. F. Ko, Y. C. Mac, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1911.
9. E. Grunwald, E. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4317.

SUMMARY

The Dissociation Constants of Anthranilic Acid in Mixed Solvents

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

The change of the dissociation constants of anthranilic acid has been investigated in a mixed methanol—water and DMSO—water solvents over the concentration range 0 to 80 vol. % methanol. The increase of the pK values in nonaqueous and mixed solvents has been discussed.

TECHNOLOGICAL FACULTY UNIVERSITY
OF BANJALUKA, YUGOSLAVIA
INSTITUTE OF CHEMISTRY FACULTY
OF SCIENCE UNIVERSITY OF SARAJEVO,
YUGOSLAVIA

Received February 3, 1978.

**KOMPARACIJA NEKIH METODA APSORPCIONE
SPEKTROFOTOMETRIJE NA BAZI ODREĐIVANJA
ALUMINIUMA U STANDARDIMA ČELIKA**

V. Vatreňjak-Velagić i F. Krleža

Primljeno 20. imaja 1978.

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

Izvršena je komparacija dviju metoda spektrofotometrijskog određivanja aluminijuma u standardima čelika: na bazi kompleksa aluminijum-aluminon i na bazi kompleksa aluminijum-pirokatehol-violet sa metodom određivanja aluminijuma u istim standardima čelika metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije.

Mjerenja su pokazala da metoda atomske apsorpcione spektrofotometrije dominira u pogledu tačnosti, preciznosti, selektivnosti i jednostavnosti, dok su metode određivanja aluminijuma na bazi kompleksa aluminijum-aluminon i na bazi kompleksa aluminijum-pirokatehol-violet osjetljivije.

Izvršeno je ispitivanje odabranih spektrofotometrijskih metoda i metode atomske apsorpcione spektrofotometrije za određivanje aluminijuma u standardima čelika, gdje se sadržaj aluminijuma kreće od 0.020 do 0.480%.

Jedna od spektrofotometrijskih metoda obuhvata prethodno odvajanje elemenata koji smetaju i to prvenstveno ferrum (III) na živinoj katodi^{1,2,3}, zatim vezivanje aluminijuma u plavo obojeni kompleks sa pirokatehol-violetom i fotometriiranje tog kompleksnog jedinjenja⁴.

Druga metoda ne odvaja ferrum (III) i ostale elemente, nego se njihov utjecaj otklanja pogodnim kemijskim reagensima^{5-6, 7, 8}. Nakon toga, aluminijum se veže sa aluminonom u crveno obojeni kompleksni spoj i fotometriira⁹.

Metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije aluminijum se određuje direktno iz otopine bez prethodnog uklanjanja elemenata koji smetaju^{10,11,12}. Jedino su potrebni odgovarajući uslovi za atomiziranje aluminijuma iz otopine.

Aluminijum je u odabranim standardima čelika određen po navedenim metodama i na osnovu dobivenih eksperimentalnih rezultata izvršena je njihova komparacija.

EKSPERIMENTALNI DIO

Standardi čelika na bazi kojih su izvršena eksperimentalna određivanja aluminijuma, nalaze se u tablici »A«.

Prva metoda određuje aluminijum u standardima čelika na bazi kompleksa aluminijum-pirokatehol-violet. Ioni koji smetaju; prvenstveno ferrum (III) — odvoje se elektrolizom na živinoj katodi. 2. 3. u otopini uz aluminijum ostaju manganum (II), silicijum (IV) i vanadium (V), pa je u ovom radu ispitana mogućnost kompleksiranja ovih elemenata sa pirokatehol-violetom. Nađeno je da manganum (II) i silicijum (IV) uopće ne reagiraju sa pirokatehol-violetom, dok se vanadium (V) pri istim uslovima kao i aluminijum kompleksno veže sa ovim reagensom. Budući dakle da vanadium (V) stvara obojeni kompleks sa pirokatehol-violetom, moguće je odrediti aluminijum u čelicima, ukoliko ti čelici ne sadrže vanadium (V) i ukoliko je odvajanje pratećih elemenata izvršeno na živinoj elektrodi. Kompleks aluminijum-pirokatehol-violet je plavo obojen u piridin-acetatnom puferu, pH=5 i apsorbira u vidljivoj oblasti talasnih dužina, na 615 nm*. Ispitivana boja ne mijenja intenzitet stajanjem, niti ovisi o temperaturi (rezultati prikazani u tablici 1).

Drugom metodom razmotrena je mogućnost određivanja aluminijuma u standardima čelika na bazi kompleksa aluminijum-aluminon, gdje prateći elementi ostaju u otopini. Ispitano je ponašanje čitavog niza elemenata, koji su prisutni u standardima čelika, u prisustvu aluminona. Pri istim uslovima kao i aluminijum, sa aluminonom se kompleksno vežu ferrum (III), cuprum (II) i vanadium (V). Utjecaj ferrum (III) otklonjen je redukcijom do ferrum (II) pomoću 5% askorbinske kiseline. Ferrum (II) ne reagira sa aluminonom; Cuprum (II) je reduciran do cuprum (I), a ovaj vezan u kompleks sa otopinom $\text{Na}^+\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Ukoliko je sadržaj vanadium (V)-a u standardima čelika ispod 0,01%, ovaj element ne utječe na porast apsorpcije kompleksa aluminijum-aluminon, pa je moguće odrediti aluminijum u čelicima. Kompleks aluminijum-aluminon je crveno obojen u acetatnom puferu, pH=4,5 i apsorbira u vidljivoj oblasti, na 520 nm. Ispitivana boja mijenja intenzitet stajanjem, tako da je optička gustoća snimana 30 minuta nakon pripremanja proba (najveća stabilnost boje). Sva mjerenja su izvedena na sobnoj temperaturi (rezultati prikazani u tablici 2).

Metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, aluminijum u standardima čelika moguće je odrediti tačno, ako se »slijepa proba« priredi tako da sadrži isto toliko kiselinske smjese i ferrum (III)-a, koliko ih ima u standardima čelika. Sve otopine su bile 0,1% obzirom na NaCl, pošto dodatak lako ionizirajućeg metala poboljšava osjetljivost određivanja. Takođe ovom metodom riješen je problem prisustva vanadium (V)-a pošto ovaj element jedino smeta ukoliko se određivanje vrši iz sulfatno-kisele sredine. Optička gustoća aluminijuma snimljena je u ultra-violetnom području, na 309,3 nm u redukcionom plamenu. Kao gorivo korišten je acetilen sa protokom 14, a kao oksidans nitrogen-suboksid sa protokom 6 psi-g. Otvor pukotine (slit) bio je 1 mm² (rezultati prikazani u tablici 3).

Otopina standarda čelika su priređene rastvaranjem u smjesi (HCl+HNO₃+H₂O) u odnosu (3:2:2). Nakon otapanja, dobiveni se rastvor filtrira, a zatim eventualno zaostali talog spali i raščini sa (Na₂CO₃ · 10 H₂O+Na₂CO₃) u odnosu (4 :6). Raščinjanje se vrši u platinskom lončiću. Nakon izbistravanja taline, doda se 5 ml HCl (1 :1), doda glavnom filtratu i dopuni do određenog volumena redistiranom vodom.

Upotrebjene kemikalije bile su analitičke čistoće.

TABLICAMA" PROCENTUALNI SASTAV UPO TREBLJENIH STANDARDA ČELIKA

Naziv čelika	C	Mn	P	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	Co	Sn	Al	As	N	S	Ti	Sb	Pb	B	W	Nb
ČKO-Praha-čelik 160F	3.48	0.68	0100	0.36	0.32	0.11	0.10	<0.01	0.02	-	1055	B@5	0.053	-	0.033	<0.005	-	-	-	-	-
Njem.čelik-9a/1785	3.0428	3.287	10051	10095	0.10							3033	30222	3.0048	0.0199						
NBS-čelik- 170 A	0.052	0.325	Q005	0036	0.059	3026	0.014	3.009	D.005	-	3.006	3046	-	3.005	0.021	-	-	-	-	-	-
Normal čelik-% AU0.064	-	-	-	-	0.01	0.03	0.02	<0005	0.17	0.25	0.02	3.064						0004	<0.001	-	
NBS-čelik- 19g	3.223	0.554	0.046	0.186	0.093	0.066	3374	0.012	3013	0.012	0.008	0031	-	-	-	0.027	-	-	-	0.026	
Normat čelik-%Al=0.029	-	-	-	-	3.04	3.12	0.18	0.01	0.07	0.19	0.02	0.029						3.008	0.04	-	
BCS-čelik - No 328	-	0.43	-	-	0.084	-	-	0.019		0.17	-	0.050	-	-	-	0.010	0.026	0.015	0004	-	-
BCS-čelik- No327	0.023	0.16	0.019	0.055	0.16	-	-	0014	-	0006	-	0.020	-	-	-	-	3.003	3.010	3.003	-	-
NBS-čelik -38	0.193	3.706	0.012	0.302	3.028	1.81	0.070	0.003	0.255	-	-	3.043	-	-	0.014	-	-	-	-	-	-
ČKD-Praha-čelik-159A	0.11	1.50	0.061	0.39	0.31	4.66	0.05	0.045	1.47	-	-	014	-	0.007	0.02	-	-	-	-	-	-
ČKD-Praha-čelik- 161	3.25	0.37	0.025	Q46	0.21	5.10	0.47	0.10	0.42	-	-	0.48	-	Q006	0.02	0.12					
ČKD-Praha-čelik-159E	0.11	1.50	0.061	0.39	0.31	4.66	0.05	0.45	1.47	-	-	3.14	-	-	0.02	0.05	-	-	-	0.005	-
ČKD-Praha-čelik-157C	0.33	0.42	0.031	0.59	0.44	0.55	1.36	0.35	0.69	-	0.03	0.35	3.012	0.005	0.02	0.26	-	-	-	-	-

TABLICA i -Statistička obrada rezultata na bazi mjerenja optičke gustoće kompleksa aluminium - pirokatehol -violet

NAZIV :T.ČELIKA	UZETO /i/fi/so.00	POJEDINAČNA MJERENJA .X						2 X	X	S (X - X) ²	A			95% ORANICE POUZDANOSTI X
		1	2	3	4	5	6							
160 F	2 60	2 70	262	260	263	2 67	262	1584	264	70	3.74	1.42	1.52	264 * 4
170 A	132	1 40	140	137	135	1 33	133	818	136	52	3.22	2.37	1.31	1 3 6 1 4
9A/ 1785	1 84	195	183	190	187	185	185	1125	188	97	4.40	2.34	1.79	1 8 8 1 5
NČ*/OAL=0.064	256	2 55	262	257	2 50	258	2 55	15 37	2 56	78	3.95	1.54	1.61	256 1 4
NBS 19 G	1 2 4	12 0	1 2 5	1 30	127	125	1 2 8	7 5 5	1 2 6	59	3.44	2.73	1.4 0	1 2 6 1 4
NČ%A=Q029	1 7 4	175	1 7 5	187	185	178	1 7 8	1 0 7 8	1 80	1 32	5.1 4	2.85	2.0 9	180 1 6
BCS No 328	200	210	208	200	203	205	203	12 29	205	67	3.66	1.78	1.49	205 1 4
38	172	175	1 7 6	1 80	1 7 5	17 3	174	1 0 5 5	176	35	2.65	1.50	1.08	1 7 6 1 3
BCS No 32 7	1 60	165	160	1 63	162	170	168	9 8 8	1 65	63	3.55	2.1 5	1.45	165 1 4
ČKD 159 A	560	565	570	560	572	565	560	3 392	5 6 S	1 24	4.98	0.88	2.03	56 5 1 6

-PRAVA VRIJEDNOST

X -POJEDINAČNO MJERENJE

X -ARITMETIČKA SREDINA

2(x-x)²-SUMA KVADRATA Odstupanja OD ARITMETIČKE SREDINE

/i *STANDARDNA DEVIJACIJA

-STANDARDNA DEVIJACIJA ARITMETIČKE SREDINE

~ VARIJACIONI KOEFICIJENT

TABLICA 2 -Statistička obrada rezultata na bazi mjerenja optičke gustoće kompleksa aluminium - aluminon

NAZIV ST. ČELIKA	UZETO <i>žug</i> $A t^{so.00}$	POJEDINAČNA MJERENJA, X							x	S(X-X) ²		/ 5 x	95% GRANICE =OUZOANOSTI X	
		1	2	3	4	5	6							
160 F	13.0	13.3	13.3	13.2	13.1	13.2	13.0	79.1	13.2	0.12	0.15	1.17	0.06	13.2 ± 0.2
170 A	13.2	13.9	14.0	13.5	13.7	13.6	13.5	82.2	13.7	0.22	0.21	1.54	0.09	13.7 ± 0.2
9a/ 1785	18.4	17.5	18.0	17.7	17.9	17.8	18.0	106.8	17.8	0.23	0.21	1.18	0.09	17.8 ± 0.2
NČ7.AI=0.064	12.8	13.0	12.5	12.9	12.7	12.8	12.9	76.8	12.8	0.16	0.18	1.40	0.07	12.8 ± 0.2
NBS 19 G	12.4	12.2	12.6	12.3	12.5	12.5	12.4	74.5	12.4	0.11	0.15	1.21	0.06	12.4 ± 0.2
NČ%AI=0.029	11.5	10.6	11.0	11.1	11.1	11.0	10.9	65.7	11.0	0.19	0.19	1.73	0.08	11.0 ± 0.2
BCS No 32.8	20.0	20.4	20.8	20.5	20.3	20.3	20.4	122.7	20.4	0.19	0.19	0.93	0.08	20.4 ± 0.2
38	17.2	16.2	16.7	16.6	16.7	16.6	16.5	99.3	16.6	0.19	0.19	1.14	0.08	16.6 ± 0.2
BCS No 327	16.0	15.8	16.2	16.0	15.7	15.9	15.9	95.5	15.9	0.15	0.17	1.07	0.07	15.9 ± 0.2
Č K 0 159 A	H.O	13.9	14.3	14.1	14.0	14.2	13.8	84.3	14.0	0.19	0.19	1.36	0.08	14.0 ± 0.2

-PRAVA VRIJEDNOST

X -POJEDINAČNO MJERENJE

X -ARITMETIČKA SREDINA

S(X-X) -SUMA KVADRATA ODPSTUPANJA OD ARITMETIČKE SREDINE

A -STANDARDNA DEVIJACIJA

X -STANDARDNA DEVIJACIJA ARITMETIČKE SREDINE

t_{0.95} -VARIJACIONI KOEFICIJENT

TABLICA .3 -Statistička obrada rezultata na bazi mjerenja optičke gustoće aluminijuma na atomskom apsorpcionom spektrofotometru

NAZIV ŠT. ČELIKA	UZETO 50.00	POJEDINAČNA MJERENJA, X						Σ X	X̄	Σ (x - x̄)²				95% GRANICE POUZDANOSTIX
		1	2	3	4	5	6							
160F	26.0	26.0	25.8	25.5	26.0	25.5	25.8	154.3	25.8	0.35	0.26	1.00	0.11	25.8 ± 0.3
170A	13.2	13.0	13.2	13.2	13.0	13.5	13.5	79.4	13.2	0.26	0.23	1.74	0.09	13.2 ± 0.3
9a11785	18.4	18.2	18.2	18.5	18.2	18.7	18.5	110.3	18.3	0.27	0.23	1.25	0.09	18.3 ± 0.3
NČ7.Ai=0.064	25.6	25.6	25.7	26.0	25.5	25.5	25.7	153.9	25.6	0.21	0.20	0.78	0.08	25.6 ± 0.2
NBS 19 G	12.4	12.5	12.7	12.7	12.2	12.2	12.7	75.0	12.5	0.30	0.24	1.92	0.10	12.5 ± 0.3
NČV.Ai=0.029	11.6	11.5	11.7	12.0	11.5	11.7	11.5	69.9	11.6	0.21	0.20	1.71	0.08	11.6 ± 0.2
BCS No 328	20.0	20.0	19.5	20.0	19.8	19.8	19.5	118.6	19.8	0.26	0.23	1.16	0.09	19.8 ± 0.3
38	17.2	17.5	17.3	17.5	17.3	17.7	17.3	104.6	17.4	0.14	0.17	0.97	0.07	17.4 ± 0.2
BCS No 327	8.0	7.8	8.0	7.5	7.8	7.5	8.0	46.6	7.8	0.24	0.22	2.81	0.09	7.8 ± 0.3
ČKD 159A	56.0	56.0	56.2	56.0	56.2	56.0	55.8	336.2	56.0	0.12	0.15	0.27	0.06	56.0 ± 0.2
ČKD 161D	48.0	48.3	48.3	48.0	47.7	48.0	47.7	288.0	48.0	0.36	0.27	0.56	0.11	48.0 ± 0.3
ČKD 159E	56.0	56.2	56.2	55.8	56.0	55.8	56.0	336.0	56.0	0.16	0.18	0.32	0.07	56.0 ± 0.2
CKD 157C	35.0	35.0	34.8	35.0	34.8	35.2	35.2	210.0	35.0	0.16	0.18	0.51	0.07	35.0 ± 0.2

JU -PRAVA VRIJEDNOST
 X -POJEDINAČNO MJERENJE
 * ^-ARITMETIČKA SREDINA
 Σ(X-X) - SUMA KVADRATA Odsturanja od aritmetičke sredine
 $\sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}}$ -STANDARDNA DEVIJACIJA
 $\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}$ -STANDARDNA DEVIJACIJA ARITMETIČKE SREDINE
 $\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{\sum x}$ -VARIJACIONI KOEFICIJENT

REZULTATI, DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Rezultati dobiveni svim trima metodama podvrgnuti su statističkoj obradi (tablica 4 i tablica 5).

1. Tačnost koju pojedina metoda daje, procijenjena je na osnovu »granice pouzdanosti«. Statističkom terminologijom rečeno, uzima se tzv. razina značajnosti od pet procenata. Iz tablice 4 se vidi da ako je aluminium određen spektrofotometrijskom metodom na bazi kompleksa aluminium-pirokatehol-violet, mjerena vrijednost tri standarda čelika (BCS N° 328, 38, BCS Ns327) nije u devedeset pet procentnim granicama srednje vrijednosti. Isto tako, u slučaju kada se aluminium određuje spektrofotometrijskom metodom na bazi kompleksa aluminium-aluminon, mjerena vrijednost pet standarda čelika (170 A, 9 a/1785, 38, NC % A 1 = 0.029, BCS N° 328) nije u devedeset pet procentnim granicama srednje vrijednosti. Konačno ako je aluminium određen metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, sve mjerene vrijednosti standarda čelika su u devedeset pet procentnim granicama srednje vrijednosti. Znači da najveću pouzdanost daje metoda atomske apsorpcione spektrofotometrije, zatim metoda koja bazira na kompleksu aluminium-pirokatehol-violet. Najmanju pouzdanost nudi metoda koja bazira na kompleksu aluminium-aluminon.

2. Ako se pogledaju mjere preciznosti: standardne devijacije, varijacioni koeficijenti i standardne devijacije aritmetičke sredine, na osnovu tablice 5 može se zaključiti da relativno manje odstupaju rezultati određivanja aluminiuma metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, zatim slijede rezultati spektrofotometrijskih metoda; manja odstupanja su kod određivanja aluminiuma na bazi kompleksa aluminium-pirokatehol-violet, nego kod određivanja aluminiuma na bazi kompleksa aluminium-aluminon.

3. Sto se tiče osjetljivosti pojedinih metoda određivanja, izražene u {Ag/ml/l}> (tablica 5), bolju osjetljivost određivanja imaju spektrofotometrijske metode. Najosjetljivija metoda određivanja aluminiuma je metoda na bazi kompleksa aluminium-aluminon (dvo deset puta je osjetljivija od određivanja aluminiuma na bazi kompleksa aluminium-pirokatehol-violet i oko stotinu četrdeset puta u odnosu na metodu atomske apsorpcione spektrofotometrije). Zatim dolazi metoda određivanja aluminiuma na bazi kompleksa aluminium-pirokatehol-violet (oko osamnaest puta osjetljivije određivanje od određivanja metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije).

TABLICA < PREGLED POJEDINIH METODA KOD ODREĐJIVANJA ALUMINIUMA
U STANDARDIMA ČELIKA

NAZIV ST. ČELIKA	SPEKTROFOTOMETRIJSKE METODE				METODA A A S	
	I		II		UZETO />g Al/ml (/-)	95%GRANICE POUZDANOSTI X
	UZETO >g Al/50.00 (/-)	95%GRANICE POUZDANOSTI X	UZETO /4qAl/50.00 (/M	95%GRANICE POUZDANOSTI X		
160 F	260	264 + 4	13,0	13.2 + 0,2	26,0	25.8 + 0,3
170 A	132	136 + 4	13.2	13.7 + 0.2	13.2	13.2 + 0.3
9a/1785	184	188 + 5	18.4	17.8 + 0.2	18.4	18.3 + 0.3
NČ%A1=0.064	256	256 + 4	12.8	12.8 + 0.2	25.6	25.6 + 0.2
NBS 19 G	124	126 + 4	12.4	12.4 + 0.2	12.4	12.5 + 0.3
NČ%A1=0.029	174	180 + 6	11.6	11.0 + 0.2	11.6	11.6 + 0.2
BCS No328	200	205 + 4	20.0	20.4 + 0.2	20.0	19.8 + 0.3
38	172	176 + 3	17.2	16.6 + 0.2	17.2	17.4 + 0.2
BCS No327	160	165 + 4	16.0	15.9 + 0.2	8.0	7.8 + 0.3
ČKD 159A	560	565 + 6	14.0	14.0 + 0.2	56.0	56.0 + 0.2
ČKD 161D	-	-	-	-	48.0	48.0 + 0.3
ČKD 159E	-	-	-	-	56.0	56.0 + 0.2
ČKD 157C	-	-	-	-	35.0	35.0 + 0.2

TABLICA 5 - Pregled pojedinih metoda kod određivanja aluminijuma u standardima čelika.

METODA	NAČIN ODREĐIVANJA	X	/>	AT	/b X	A	DSJETLJIVOST / < ? / m ¹ / 17-
SPEKTROFOTOMETRIJA	ALUMINIUM PIROKATEHOL-VIOLET	126-565	2.65-5.14	088-2.85	1.08 - 2.09	124 - 56.0	7. 6 · 10 ⁻²
	ALUMINIUM - ALUMINON	110 -20.4	0.15-0.21	093 -1.73	0.06-0.09	11.6 - 20.0	9. 3 · 10 ⁻³
ATOMSKA APSORPCIONA SPEKTROFOTOMETRIJA	ALUMINIUM	7,8- 56.0	015-0.27	0.27-2.81	0.06-0.11	8.0 -56.0	1.3

· STANOARDNA DEVIJACIJA
X -ARITMETIČKA SREDINA
f- - PRAVA VRIJEDNOST
././.-VARIJACIONI KOEFICIJENT
STANDARDNA DEVIJACIJA ARITMETIČKE SREDINE

4. Obzirom na selektivnost i jednostavnost određivanja, na prvo mjesto dolazi metoda atomske apsorpcione spektrofotometrije, zatim određivanje aluminijuma na bazi kompleksa aluminijum-aluminon, pa tek onda određivanje aluminijuma na bazi kompleksa aluminijum-pirokatehol-violet.

LITERATURA

- Scholes, P. H., Smith, D. V., *Journal of the Iron and Steel Institute*, (1962) 729.
- Specker, H., Hartkamp, H., *Fr.*, **145** (1955) 260.
- Hynek, R. J., Wrangel, L. J., *Anal. Chem.*, **28** (1956) 1520.
- Anton, A., *Anal. Chem.*, **32** (1965) 725.
- Dolaberidze, L. D., Politove, J. V., Gvelesiani, Ozhaliashvili, A. G., *Zavod. lab.*, **30** (1964) 1439.
- Stolyarova, J. A., Shuvalova, N. J., *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 17133.
- Maletev, B., *Zavod. lab.*, **24** (1958) 266.
- Cheng, K. L., *Anal. Chem.*, **30** (1958) 243.
- Fresenius, V., Jander, G., *Handbuch der Analytischen Chemie*, H. Bensch Aluminium, Springer Verlag, Berlin (1972) II izdanje, 362—373, 448, 449.
- Slavin, W., *Atomic Absorption Spectroscopy*, Interscience Publisher, New York, London, Sidney (1968) 40, 41, 42, 78, 79.
- Hanson, R. K., Bachman, J. W., O'Laughlin, Banks, C. V., *Anal. Chim. Acta* **46** (1969) 216.
- Analytical methods for AAS, Perkin—Elmer, Norwalk Connecticut, U. S. A. (1968).

SUMMARY

**Comparison of some Methods of Absorption Spectrophotometry
by Determination of Aluminium in Standard Steel Samples***V. Vatrenjak-Velagic and F. Krleza*

The methods of determination of aluminium in steel based on the complex aluminium-aluminon and on complex aluminium-pyrocatechol violet, respectively, have been compared with the method of atomic absorption spectrophotometry. All determinations were performed on the same standard steel samples. The results of the investigation show that the method of atomic absorption spectrophotometry is more accurate, more precise, more selective and simpler, while the methods based on complexes of aluminium-aluminon and aluminium-pyrocatechol violet are more sensitive.

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

Received May 20, 1978.

SADRŽAJ GLIKOGENA U JETRI I MIŠIČIMA ALBINO ŠTAKORA POD UTICAJEM PENICILINA V I STREPTOMICINA

T. Kilalić i S. Ramić

Priljeno 20. maja 1978.

INSTITUT ZA MEDICINSKU BIOLOGIJU MEDICINSKOG FAKULTETA SARAJEVO

Istražen je učinak penicilina V i streptomicina na sadržaj glikogena u jetri i mišićima albino štakora.

Nađeno je da davanje određenih doza penicilina V u hrani dovodi do signifikantnog povećanja sadržaja glikogena u istraživanim organima, dok davanje određenih doza streptomicina ne uzrokuje signifikantno povećanje sadržaja glikogena u jetri i mišićima.

Svrha našeg rada bila je da istražimo kako djeluje penicilin V i streptomicin kad se daju peroralnim putem na nivo koncentracije glikogena u jetri i mišićima u albino štakora.

EKSPERIMENTALNI DIO

U pokus je uzeto 80 štakora muškog i ženskog pola, starosti 7 mjeseci, približno iste tjelesne težine (312—319 g za mužjake i 261 g za ženke), uzeli smo soj albino štakora.

Životinje su razvrstane na pokusne i kontrolne u grupe po 10, kako za mužjake tako i za ženke.

Prije i za vrijeme eksperimenta životinje su hranjene miješanom hranom koja je sadržavala kukuruz, ječam i zob u odnosu 1:1:1. Hrana je bila standardnog ukusa.

Penicilin V i streptomicin su proizvedeni u Jugoslaviji — Tvornica »Krka« — Novo Mesto.

Antibiotici su davani zajedno sa hranom u količini od 50 mg na 1 kg hrane peroralnim putem.

Eksperiment je trajao 30 dana. Štakori su dobijali navedene antibiotike svaki dan, te je ukupna doza po štakoru iznosila oko 30 mg antibiotika.

Za određivanje sadržaja glikogena u tkivima, upotrebljavali smo metodu čiji je autor Rex Montgomery (1957)7.

Od svih životinja smo uzimali jetre iz svih lobusa i uzorke mišića ekscidiranih s prednje strane buta zadnjih ekstremiteta i to musculus tricepsa i musculus quadricepsa.

Sadržaj glikogena u ispitivanim uzorcima određivali smo kolorimetrijskom metodom, mjerenjem ekstinkcije uzorka i standarda.

Sadržaj glikogena u tkivima odredili smo za svaku životinju posebno, te smo izračunali aritmetičku sredinu i standardnu pogrešku za svaku grupu.

Rezultati rada su izneseni u tabeli 1.

Tabela 1.

SREDNJA VRIJEDNOST SADRŽAJA GLIKOGENA U JETRI I MIŠIĆIMA
 POKUSNIH I KONTROLNIH GRUPA MUŽJAKA I ŽENKI POD UPLIVOM
 PENICILINA V IZRAŽENA p. g/100 g

Mean value of glycogen concentration in liver and muscle expressed
 as g per 100 g of tissue in experimental and control groups of male
 and female rats influenced by Penicilin V

	Broj ži- votinja	Tjelesna tež. u g	Konc. glikogena u jetri g/100 g	Konc. glikogena u mišić, g/100 g
	Number of rats	Body weight in g	Liver glycogen content g/100 g	Muscle glycogen content g/100 g
Pokusni mužjaci				
Male rats experimentale	10	313	4,6 ± 0,13	1,36 ± 0,087
Kontrolni mužjaci				
Control male rats	10	312	4,2 ± 0,11	0,99 ± 0,073
Pokusne ženke				
Female rats exper.	10	261	4,5 ± 0,10	1,23 ± 0,031
Kontrolne ženke				
Control female rats	10	260	4,0 ± 0,10	0,99 ± 0,079

REZULTATI

Iz rezultata se vidi da peroralno davanje penicilina V rezultira povećanom količinom glikogena u jetri i mišićima pokusnih životinja.

Razlika u količini glikogena pokusnih i kontrolnih životinja je statistički signifikantna.

Peroralnim davanjem streptomocina ne mijenja se razina glikogena u jetri i mišićima.

Pokusne životinje iz skupine mužjaka imale su srednje vrijednosti sadržaja glikogena u jetri $4,1 \pm 0,11$ g/100 g, a u mišićima $1,0 \pm 0,08$ g/100 g, a kontrola je pokazala $4,1 \pm 0,16$ g/100 g glikogena u jetri i $1,0 \pm 0,09$ g/100 g u mišićima koje vrijednosti su identične onima za pokusne štakore.

Slična je situacija i u skupini ženki jer u pokusnih životinja u jetri nalazimo $4,1 \pm 0,12$ g/100 g glikogena a u mišićima $1,0 \pm 0,08$ g/100 g glikogena, a u kontrolnih $4,1 \pm 0,13$ g/100 g glikogena u jetri i $1,0 \pm 0,09$ g/100 g glikogena u mišiću.

DISKUSIJA

Rezultati prikazani u ovom radu pokazuju da penicilin V upliviše na povećanje glikogena u jetri i mišiću.

Streptomycin ne utječe na razinu glikogena u jetri i mišiću. Rezultati naših istraživanja u saglasnosti su sa rezultatima drugih autora koji su proučavali učinak antibiotika na povećanje sadržaja glikogena u jetri i mišićima kod drugih životinja, pa i kod čovjeka^{3*4*5}. O mehanizmu djelovanja antibiotika na količinu pojedinih ugljikohidrata i složenih orga-

nizama postoji nekoliko različitih tumačenja od strane pojedinih istraživača.

Rezultati istraživanja učinka antibiotika na koncentraciju glukoze u krvi životinja, pokazali su da antibiotici uplivišu povećanje koncentracije tog ugljikohidrata^{6, 7, 8}. Da bi objasnili taj fenomen istraživači daju svoja tumačenja⁹. Prema tumačenjima nekih autora, to povećanje se ima pripisati tvari sličnoj histaminu koju indirektnim putem stvara antibiotik, a koja uzrokuje povećanje količine ugljikohidrata. Drugi istraživači² to povećanje količine ugljikohidrata objašnjavaju time da antibiotik eliminiše štetne bakterije, koje produciraju egzotoksime koji uništavaju žljezdane ćelije u probavnom traktu, a koje su odgovorne za produkciju enzima koji utiču na promet ugljikohidrata. Na taj način dolazi do povećanja enzima laktaze, saharaze, izomaltaze, palatinaze i celobioze, koji razgrađuju disaharide u probavnom traktu životinja. Osim toga drugi faktori u razgradnji polisaharida na monosaharide u probavnom traktu štakora su bakterije *Escherichia coli* (*Bacterium coli*) iz skupine gramnegativnih bakterija, koje penicilin V ne uništava nego im naprotiv omogućuje bolju egzistenciju eliminišući njihove konkurente. Na taj način se oslobodi više glukoze nego kad je djelovanje tih bakterija ograničeno, jer *Escherichia coli* prisustvom u debelom crijevu kod sisara pa i čovjeka, kao i mnogi drugi mikroorganizmi svojim fermentativnim djelovanjem vrše razlaganje polisaharida (ostaci škroba, celuloze, hemiceluloze i pentozana) na glukozu kao glavnog monomera koju one konzumiraju u ovom metabolizmu. (Cit. Cohendy)¹⁰.

Treći faktor u povećanju količine glukoze a kasnije i samog glikogena je to što se eliminacijom štetnih bakterija omogućuje slobodna biosinteza važnih enzima u razgradnji složenih ugljikohidrata u gastrointestinalnom traktu životinja, amilaze, sline pankreatične alfa-amilaze, intestinalne laktaze, saharaze, maltaze i izomaltaze.

Tako je općenito poznata činjenica da te bakterije omogućavaju jednim dijelom potpunu sintezu amilaze, invertaze i drugih enzima na taj način što uništavaju mukozu probavnog sistema i time uništavaju i ćelije odgovorne za produkciju značajnih fermenta koje vrše razgradnju polisaharida.

Povećanje količine glikogena u tkivima posljedica je povećanja koncentracije glukoze u krvi. Budući da je glukoza glavni preteča u glikogenezi i da je ona jedini monomer glikogena, povećanjem koncentracije glukoze u krvi, ubrza se i njeno upijanje u tkiva odnosno ćelije gdje se sintetizira glikogen a to su sva tkiva.

Međutim, davanje streptomcina peroralnim putem nije uzrokovalo povećanje sadržaja glikogena u tkivima štakora. Ovaj antibiotik uništava ne samo bakterije iz skupine grampozitivnih nego i gramnegativnih sojeva, pa na taj način uništava veoma korisne bakterije *Escherichia coli* i omogućava njihovu vrlo važnu aktivnost u razgradnji polisaharida u monosaharide, a kako je to već ranije objašnjeno^{4, 5, 6}. Na taj način ostaje velika količina neiskorištenih polisaharida koji su glavna sirovina u ishrani glodavaca, kao što je škrob i celuloza. Prema našim ranijim istraživa-

njima¹¹, sadržaj neiskorištenih polisaharida u fecesu štakora iznosio je u prosjeku 33 mg na 100 g kod pokusnih životinja, a 25 mg na 100 g kod kontrolnih životinja.

LITERATURA

1. Asquasciati E., *Pat. Clin.*, 6 (1951) 849—857.
2. Borgstrom A., *Proceedings of the Society for Experimental Biology and medicine*, 102 (1959) 154—155.
3. Gambassi Y., *Bull. Soc. Ital. Biologo sperim*, 28 (1952) 860—862.
4. Grišilo A. F., *Antibiotiki*, 10 (1965) 338.
5. Klimon A. N., Kirov S. M., *Antibiotiki Expl. Klin. Tzuchem. Zbornik Rabot*, (1959) 103—112.
6. Kila lie T. and Ramić S., *Jugoslavica physiologica et pharmacologica acta*, Vol 9 (1973) 123—127.
7. Montgomery R., *Archives of Biochemistry and Biophisica*, 67 (1957) 378—386.
8. Morozova A. K., *Zbornik Trudov Kurks Kedm. Inst.*, 12 (1957) 271—273.
9. Yamamoto H., *Folia Pharmacol. Japan*, 48 (1952) 65—90.
10. Buričić J., *Veterinarska fiziologija*, Beograd (1952) 300—301.
11. Kilalić T., *Doktorska diser.*, Sarajevo, (1973) 69.

SUMMARY

**Glycogen Content in the Liver and Muscles of Albino Rats
Under the Influence of Penicillin V and Streptomycin**

Kilalic T. and Ramie S.

The influence of penicillin V and streptomycin to the glycogen content in the liver and muscles of albino rats was investigated.

It was found out that certain quantities of penicillin V in the food causes the significant increase of the glycogen in the investigated organs, while the certain quantities of streptomycin do not cause the significant increase of the glycogen in the liver and muscles.

INSTITUTE OF MEDICAL BIOLOGY,
FACULTY OF MEDICINE, UNIVERSITY
OF SARAJEVO, SARAJEVO, BOSNIA AND
HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received May 20. 1978.

**URINARY EXCRETION OF ^{35}S IN THE FORM OF INORGANIC
SULPHATE 24 HOURS AFTER INTOXICATION OF MICE WITH C^{35}S_2**

S. Kuljak

Received March 15, 1979.

INSTITUTE OF RAILROAD WORKERS' HEALTH PROTECTION OF
BOSNIA AND HERZEGOVINA. SARAJEVO. YUGOSLAVIA

Pure CSu in Insta Gel is Extraordinary highly quenched scintillation of soft beta radiation ^{35}S in Insta Gel — Packard in relationship to the same quantity of C^{35}S_2 compounded in the form of sodium xantogenate. Normal urine in Insta Gel is significantly quenched scintillation of beta radiation of sodium xantogenate (^{35}S). The results of the content of ^{35}S in inorganic sulphate form 24 hour urine following intoxication of mice by C^{35}S_2 vapour show that the content of ^{35}S in inorganic sulphate is highly significantly increased on the level of confidence that P is less than 0,001. The experiments show that ^{35}S from CSj, after the metabolism is directly excreted into the urine as inorganic sulphate. These results are in accordance with our investigations of the course of chemical reactions, in vitro, in which we have show that CS₂ went into reactions with primary amines forming dithiocarbamate.

Dithiocarbamate in the presence of glutathione, penicillamine and CoA decompose to isothiocyanate or thiourea and H₂S. Sulphuric hydrogen by means of Enzymes oxidises to sulphate and is excreted into the urine.

During the beginning phases of biotransformation of CS_2 , by intoxication, there is an increase of excretion of the total amount sulphates in the urine¹. Abramova² found that in poisoning by CS_2 the amount of inorganic sulphate in the urine was increased. Same authors consider that H₂S first appears by means of enzymatic desulphhydrase system, which in further course of metabolism oxidizes to sulphate³. On the other hand, it is known that excretion of an increased amount of inorganic sulphate in the urine appears also in degenerative changes in the cells, because of the decomposition of proteins, enzymes and other substances having a sulphhydryl group (SH), in molecules, according the known metabolism of cystein causing the excretion of inorganic sulphate in urine⁴. Soucek⁵ has shown that dithiocarbamates appears, in vitro, in the reaction between primary amines and CS_2 . Yoshida⁶ found dithiocarbamates in biological material after poisoning by CS_2 . Formation of dithiocarbamates

and thiazolidone in the exposed animals to CS₂ was confirmed by ultra-violet spectrophotometry⁷.

Our previous investigation have shown that H₂S appeared in the reaction of CS₂ with glutathione, penicillamine and CoA, in vitro, at a temperature of 37°⁸. Fully identical reaction of the creation of H₂S gives dithiocarbamates with glutathione, penicillamine and CoA different from xantogenate⁹. In the same way, glutathione significantly protects animals intoxicated with carbondisulphide vapors on the level of a lethal dose¹⁰. This poses the question in which way is inorganic sulphate is produced in which the urine found in the animals intoxicated with CS₂. Whether the S atom from CS₂ during the course of biochemical transformation in the organism is directly in 24 hourly urine or CS₂ destructively acts on proteins and enzymes which in molecules contains S atom thereby causing their decomposition.

The intoxication of animals with C³⁵S₂ and the investigation of the quantity of ³⁵S in the inorganic sulphate from the urine should give a partial or complete answer to the posed question.

EXPERIMENTAL

Measurement of the activity of ³⁵S was performed by a liquid scintillation counter »Tri Carb Scintillation Spectrometer« A-2211 Packard. The efficiency of the instrument for ³⁵S amounted to 42%. The period of counting was taken so that the statistical error was less than 1%. As a liquid scintillator we used Insta Gel from the Packard Company which gives optimal efficiency for a samples of this kind. The animals were intoxicated by CS₂ vapours in a specially prepared chamber. After intoxication by C³⁵S₂ vapours the animals were then placed in the metabolic cage for the collection of 24 hourly urine. In the same way 24 hour urine was collected from the control group. Then urine acidified with 10 drops 0,1 N HCl has precipitated BaSO₄ with 10% BaCl₂ in excess. The precipitate was suspended in 0,5 ml H₂O and 4,5 ml Insta Gel, transferred to the vessel for measuring the activity. For calculation of the percentage of BaSO₄ compared to the total ³⁵S in 24 hour urine of the intoxicated animals we separately measured the activity of urine before sedimentation of BaSO₄ and separately the activity of the filtrate after sedimentation and filtration. Owing to the fact the aim of the investigation was establishing the presence of ³⁵S in inorganic sulphate in the urine of animals intoxicated with C³⁵S₂ we investigated the effect of the rinsed sediment of BaSO₄ to which had previously been added 0,5 ml sodium xantogenate (³⁵S) activity of which was about 10.000 counts per minute.

The experiments were carried out with C³⁵S at the »Boris Kidric« Institute, Vinca, Belgrade.

For the experiments we used two groups of albino mice, experimental group 24 and control 18, average body weight 24 ± 3 grammes of both sexes.

RESULTS

In order to follow the quantitative relation in the biochemical transformation of CS₂, leading to excretion in urine of ³⁵S— it is necessary to know the effects of quenching of scintillation of soft beta rays ³⁵S in different media.

TABLE 1

The effects of quenching the scintillation of soft beta rays ^{35}S pure C^{35}S_2 in Insta Gel in relation to the same amount of C^{35}S_2 compounded in the form of sodium xantogenate in Insta Gel.

	Number of samples	Average values		Significance
		\bar{x}	\pm S.E.	
Sample of C^{35}S_2 compounded in the form sodium xantogenate: 0,5 ml sodium xantogenate + 4,5 ml Insta Gel	10	140.054	\pm 1,436	
Sample of pure C^{35}S_2 : 0,5 ml C^{35}S_2 , + 4,5 ml Insta Gel	10	94	\pm 5,2	P 0,0001

From the results of experiment it is clearly observed that pure CS_2 in Insta Gel strongly quenched scintillation caused by the soft beta rays ^{35}S in relation to the same amount of CS_2 compounded in the form of xantogenate. In order to quantitatively follow the values scintillation of soft beta rays of ^{35}S , in our experiments C^{35}S_2 was transformed to the form xantogenate. Alkaline xantogenate is relatively stable while CS_2 easily evaporates. During the cour of experiments with C^{35}S_2 all operations were executed into two elementary medii in urine and water.

TABLE 2

The effects of quenched the scintillation of soft beta rays ^{35}S compounded in the form of xantogenate in urine in relation to water. The samples of xantogenate (^{35}S) contain equivalent values ^{35}S .

T r i a l	Number of samples	Average values		Significance
		\bar{x}	\pm S. E.	
Water as medium:				
0,5 ml sodium xantogenate ^{35}S + 0,5 ml H_2O + 4,0 ml Insta Gel	10	10.780	\pm 134	
Urine as medium:				
0,5 ml sodium xantogenate ^{35}S + 0,5 ml urine + 4,0 ml Insta Gel	10	8.568	\pm 176	P 0,0001

t = 10,03

K = 18

P is less than 0,0001

Urine significantly quenched scintillation caused by beta rays ^{35}S from sodium xantogenate in relation to water at the level of confidence that P is less than 0,0001. The degree of quench scintillation urine in relation to water amounts to 20,52%.

The effects of the rinsed sediment BaSO_4 from normal urine to which was added xantogenate (^{35}S) shows that between controlled precipitate without activity

and sediment three times rinsed. Intoxication of mice by $C^{35}S_2$ vapours and investigation of the presence of ^{35}S in sulphates which excreted 24 hourly urine gives us the answer that ^{35}S from $C^{35}S_2$ in the process of biotransformation is excreted in urine as inorganic sulphate.

$$\frac{\text{Ba}^{36}SO_4}{\text{c. p. m. of A}} = \frac{\text{c. p. m. of B}}{\text{c. p. m. of A}} \cdot 100$$

Percentage of $Ba^{35}SO_4$ in relation to total ^{35}S which is excreted in 24 hourly urine amount to 38,9%.

TABLE 3

The amount of activity of ^{35}S in $BaSO_4$ precipitation from 24 hour urine in the control group and the group intoxicated by $C^{35}S_2$ vapours at the concentration of 1.800 mg/m³ within 30 minutes.

	Number of samples in groups of 3 animals	Average values c. p. m. $\bar{x} \pm S.E.$
Control: $Ba^{35}SO_4$ in urine to which 0,5 ml sodium xantogenate (^{35}S) + 4,5 ml Insta Gel was added	6	36 \pm 1,3
Experiment: $Ba^{35}SO_4$ in urine of mice intoxicated with $C^{35}S_2$ + 0,5 ml H ₂ O + 4,5 ml Insta Gel	8	2.387 \pm 58,9
$t = 39,91$	$K = 12$	P is less than 0,0001

TABLE 4

The values of activity of ^{35}S in 24 hour urine and filtrate after precipitation of $BaSO_4$ in mice intoxicated by $C^{35}S_2$.

Samples of urine	Number of samples	Average values c. p. m. $\bar{x} \pm S.E.$
Sample A: Urine of intoxicated animals	8	8.957 \pm 347
Sample B: Filtrate of above urine following precipitation $BaSO_4$	8	5.470 \pm 706
$t = 4,5$	$K = 14$	P is less than 0,001

DISCUSSION

Poisoning by CS₂ appears to bring about an increase of sulphate in the urine^{1,2}. The general opinion is that in the process of the production of sulphate in the first phase H₂S appears. According to some authors H₂S is produced with the help of enzymatic desulphidrase system³. Bearing in mind that H₂S that the sulphates are also produced in normal metabolism of cysteine⁴. Theoretically it is very significant to determine the direction of biochemical transformation of CS, in the living organism and the biochemical process which leads to an increased excretion of inorganic sulphate in the urine in poisoning by CS₂.

In our previous studies we showed that H₂S appears in reaction of CS₂ with pure substances glutathione, penicillamine and CoA at a temperature of 37°, in vitro⁸. Fully identical reactions of the creation of H₂S gives dithiocarbamates with glutathione, penicillamine and CoA different from xantogenate⁹. Taking into account that dithiocarbamates appears in the reaction of CS₃ with primary amines, as well as that dithiocarbamates are present in biological material intoxicated by CS₂^{6,7}, on the other hand the work of Mc Kee¹, Abramova², Souček⁵ are in accordance with the course of the biochemical process going in such way that CS₂ reacts with primary amines thereby producing dithiocarbamates which in the presence of glutathione, or CoA decompose to isothiocyanate or thiourea and H₂S, it is positive that the course of the biochemical process which leads to increased excretion of inorganic sulphate in the urine, in poisoning by CS₂, goes via dithiocarbamates. The presence of ³⁵S in sulphate which is excreted in 24 hour urine of mice intoxicated with CS₂ vapours confirms the previous findings about the course of the biochemical process which leads to increased excretion of inorganic sulphate in the urine of intoxication by CS₂. Decomposition of dithiocarbamates, in vitro, to isothiocyanate or thiourea and H₂S, as well as increased excretion of inorganic sulphate in the urine of mice intoxicated by CS, or which were injected with dithiocarbamates together with the results of investigation of the presence of ³⁵S in inorganic sulphate from 24 hour urine following intoxication of animals by C³⁵S, confirms the supposition that the course of biochemical process which leads to the increased excretion of inorganic sulphate in urine following intoxication by CS₂ goes via dithiocarbamates which is decomposed to isothiocyanate or thiourea and H₂S, that is namely that the sulphur atom from CS, is directly excreted into the urine as inorganic sulphate.

REFERENCES

1. Mc Kee, R. W., Kiper, C., Fountain, J. N., Riskin, A. M. and Drinker, P., *J. Amer. Med. Ass.*, 123 (1943) 217—222.
2. Abramova, J. I., Proceedings of A Symposium, »Toxicology of Carbon Disulphide«, Prague, 1966, Eds. Excerpta Medica Foundation, Amsterdam 1967, p. 32—34.
3. Browning, E., Toxicity and Metabolism of Industrial solvents, Eds. Elsevier, Amsterdam—London—New York, p. 704.
4. Baldwin, E., Dinamička biokemija, Translated by M. Fišer-Herman and V. Stanković, Eds. »Školska knjiga« Zagreb 1960, 196—197.

5. Souček, B., *J. Hug. Epidem.*, 1 (1957) 10—22.
6. Yoshida, K., *Bull. Chem. Research Inst., Tohoku Univ.*, 5 (1955) 31—42.
7. Sheel, L. D., Keenan, R. G., Mountain, J. T., Kopp, J. and Killens, R., Proc. 13th. Intern. Congr. Oocup. Health, New York 1960, p. 783.
8. Kuljak, S. and Igić, R., *Jugoslav. Physiol. Pharmacol. Acta*, 4 (1968) 69—72.
9. Kuljak, S., Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet Sarajevo 1974, p. 39—41.
10. Kuljak, S. and Stem, P., *Arh. hig. rada*, 22 (1971) 137—142.
11. Kuljak S., Stern, P. and Ratković Dobrila, *Med. Lavoro*, 65 (1974) 193—201.

SAŽETAK

**Izlučivanje ^{35}S mokraćom u obliku anorganskog sulfata
24 časa nakon intoksikacije miševa parama C^{35}S_2** *S. Kuljak*

Čist C^{35}S_2 u Insta Gelu-Packard izuzetno snažno gasi scintilacije mekanog beta zračenja ^{35}S u odnosu na istu količinu C^{35}S_2 vezanog u obliku Na-ksantogenata. Normalni urini u Insta Gelu-Packard značajno prigušuju scintilacije mekanog beta zračenja od Na-ksantogenata (^{35}S) u odnosu na destilisanu vodu (cca 20%).

Rezultati mjerenja sadržaja ^{35}S u anorganskim sulfatima iz 24-časovnih urina nakon intoksikacije miševa parama C^{35}S_2 pokazuju da je količina ^{35}S u anorganskim sulfatima značajno velika u odnosu na kontrolnu grupu. Ovi eksperimenti su potvrdili da se ^{35}S iz CS_2 nakon biohemijskih transformacija izravno izlučuje u mokraći kao anorganski sulfat.

ZAVOD ZA ZDRAVSTVENU ZAŠTITU
RADNIKA U SAOBRAĆAJU SARAJEVO
71000 SARAJEVO, M. TITA 10

Primljeno 15. marta 1979.

**ACID-BASE EQUILIBRIA OF SOME ACID TRIPHENYLMETHANE
DYES IN SULPHURIC ACID. SPECTROPHOTOMETRIC
DETERMINATION OF pK**

V. Durkin

Received February 15. 1979.

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

Spectrophotometric studies on acid-base equilibria of some sulphonaphthaleins in acid media are described. Absorption spectra of bromochlorophenol blue, bromocresol purple, chlorophenol red, bromophenol red, cresol red, thymol blue and m-cresol purple in sulphuric acid whose concentration varied from 0.1 M to 18 M, have been recorded. The position of the absorption maxima, molar absorption coefficients and reaction coefficients have been determined and the dissociation constants have been calculated. The means of the pK_a of the seven sulphonaphthaleins were found to be -5.20, -2.33, -2.14, -0.69, 1.24, 1.38 and 1.80, respectively.

Acid-base properties of acid triphenylmethane dyes, sulphonaphthaleins particularly, are very important for their analytical application because of their sharp colour change and great colour intensity. They have excellent indicator properties and therefore they can be used for the endpoint indication of acid-base reactions carried out in aqueous and nonaqueous media, as well as for the colorimetric measurement of pH. By means of indicator changing in strong acid medium one can compare the acidity of concentrated aqueous solutions of mineral acids as well as acidic strength of strong acids dissolved in various nonaqueous solvents.

Therefore, it is very important and highly desirable that the acid-base equilibria of the dyes mentioned above, are known not only in the pH region but also in acid media. The present paper deals with the equilibrium properties of seven sulphonaphthaleins in sulphuric acid.

EXPERIMENTAL

Reagents

Stock solutions of the dyes, $2.0 \times 10^{-4} M$, were prepared by dissolving the exact amount of each dye in redistilled water and fifty per cent ethanol, respectively.

Sulphuric acid, conc., Standardized with 0.5 M sodium hydroxide.

Buffers, pH was controlled with 1 M sodium dihydrogen phosphate — 15.8 M phosphoric acid at pH 0—1.2, and 1 M sodium dihydrogen phosphate — 1 M phosphoric acid at pH 1.4—12.6.

All reagents were analytical grade materials.

Apparatus: UNICAM SP 500 spectrophotometer was used to record the absorption spectra. The pH values were measured with Orion pH-meter (Ionalyser Model 801, Digital pH), calibrated with buffer solutions of conventional activity scale".

Procedure

To the solutions containing sulphuric acid whose concentration decreased gradually from very high (18 M) to very low (0.1 M) or to phosphate buffers with desired pH and ionic strength 0.1, in 25 ml volumetric flasks were added 1.25 ml of 2.0×10^{-4} M dye and water to the mark. Systems were thermostated for 30 minutes at $25 \pm 0.1^\circ$ before recording the absorption spectra. All measurements were performed against the sulphuric acid as reference whose concentration was identical to that in systems, or against water (in case when the systems were buffered), respectively. Absorption spectra were measured between 350 nm and 650 nm in 1 cm silica cells.

Principle and methods

In order to calculate the dissociation constants of the dyes mentioned above, it was necessary to determine the ionization ratio of the unionized and the ionized forms of the dyes. In that sense it was necessary to measure A_{\max} and A_{\min} , of the unionized and the ionized form at the wavelengths where absorbances of the two forms differ most, as well as the intermediate absorbances.

Knowing the ionization ratio $[HnI]/[I]$, it was possible to calculate pK value from the following equations:

$$pK = H_0 + \log \frac{[HnI]}{[I]} \quad (1)$$

H_0 «acidity function» was used for calculation of pK in strongly acidic region in sulphuric acid media.

Reaction coefficients were determined from the plot $\log [HnI]/[I]$ vs. H_0 (pH). In all cases the slope was unite or close to unity.

The dissociation constants of cresol red, m-cresol purple and thymol blue were calculated according to the method described by Maroni and Calmon*.

Activity coefficient of the dye in the anionic form was calculated according to the Debye-Hukel equations, taking that the ionic radius a for the triphenylmethane dyes is 7 Å.

RESULTS AND DISCUSSION

Absorption spectra and acid-base equilibria

Bromochlorophenol blue, 3,3'-dibromo-5,5'-dichlorophenolsulphonephthalein (BCPB), $C^{10}H_6Cl_2Br_2$, mol. mass 581.1. Solutions of BCPB in the concentrated sulphuric acid above 12 M (H_0 —6.23) are red. The absorption spectra have two maxima: at 415 nm and 540 nm with maximum absorbance in 18 M sulphuric acid (H_0 —9.88) (Fig. 1). The molar absorption coefficients are $\epsilon_{415} = 14,800$ and $\epsilon_{540} = 72,000$. The dissociation of the first proton take place when acid concentration is between 8 M and 12 M (H_0 -3.87 and -6.23), forming the yellow univalent anion

HBCPB" with the absorption maximum at 440 nm and $\epsilon_{40} = 24,600$ in 1M sulphuric acid ($H_a = -0.40$). Absorption spectra of the red form of BCPB and the yellow one show an isosbestic point at 485 nm. The yellow solutions are stable up to pH 3.

Bromocresol purple, 5,5'-dibromo-o-cresolsulphonephthalein (BCP), $C_{21}H_{16}O_5Br_2S$, mol. mass 540.24. Solutions of BCP in sulphuric acid above 5.5 M (H_0 below -2.64) are violet-red. Absorption spectra have two spectrum bands with maximum absorbance at 400 nm and 530 nm, when acid concentration is between 5.5 M and 16 M (H_0 between -2.64 and -8.62). Above 16 M ($H_0 = -8.62$) both bands have a slight shift and lie at 390 nm and 540 nm, respectively. Decreasing the acidity of the solutions (below 5.5 M sulphuric acid), the colour of BCP changes gradually to yellow and the last red shade disappears in 3.5 M sulphuric acid ($H_0 = -1.71$). Absorption spectra of the yellow form of BCP have the maximum absorbance at 430 nm. The isosbestic point is at 480 nm.

Chlorophenol red, 3,3'-dichlorophenolgulphonephthalein (CPR), $C_{19}H_{12}O_5Cl_2S$, mol. mass 423.3. Solutions of CPR in the concentrated sulphuric acid above 5M ($H_a = -2.41$) are violet-red. When acid concentration is above 11 M, the absorption spectra have two maxima: one at 390 nm and the other much more pronounced at 530 nm. Decreasing the acid concentration below 11 M (H_0 from -5.61 to -2.41) the absorption spectra have only one maximum at 525 nm and $\epsilon_{525} = 54,500$. With further decrease of acid concentration (below 5 M) the colour of the solutions changes gradually to yellow. Absorption spectra of the yellow form of CPR have the absorption maximum at 440 nm. The isosbestic point lies at 480 nm.

Bromophenol red, 3,3'-dibromophenolsulphonephthalein (BPR), $C_{19}H_{12}O_5Br_2S$, mol. mass 512.2. Solutions of BPR in sulphuric acid above 4M ($H_0 = -1.95$) are orange-red. The absorption spectra have two maxima: at 390 nm and 515 nm, with $\epsilon_{390} = 19,500$ and $\epsilon_{515} = 65,200$, in 10 M sulphuric acid. Decreasing the acid concentration below 4 M, the solutions of BPR change colour from orange-red to yellow, showing the maximum absorbance at 450 nm. The absorption spectra have the isosbestic point at 470 nm.

Cresol red, o-cresolsulphonephthalein (CR), $C_{21}H_{18}O_5S$, mol. mass 382.44. The solution of CR in redistilled water is yellow. Proceeding from lower toward higher concentrations of sulphuric acid, the first red shade in the yellow solutions appears in 0.05 M acid and the red colour is fully developed in 1M sulphuric acid ($H_c = -0.40$). Absorption curves of the red form of CR have the maximum absorbance at 520 nm and $\epsilon_{520} = 61,000$ in 12 M sulphuric acid ($H_a = -6.23$). Absorption spectra of the yellow form, of CR, with absorption maximum at 440 nm, and the red form, have an isosbestic point at 475 nm. The equilibrium between the red form of CR (H_2CR) and the yellow one (HCR^-) is shifted in the pH region between pH 0.2 and pH 1.8 (buffered solutions).

Thymol blue, 2,2'-dimethyl-5,5'-diisopropylphenolsulphonephthalein (TB), $C_{27}H_{30}O_5S$, mol. mass 466.6. In highly acid media, solutions of TB are violet-red. Absorption spectra have two maxima: at 390 and 550 nm and $\epsilon_{550} = 39,200$ in 8M sulphuric acid ($H_0 = 3.87$). The change of the solution colour from violet-red to yellow take place in the less acid media ($H_0 = -0.40$ to pH 2.8). Absorption spectra of the yellow form of TB have the maximum absorbance at 440 nm. The isosbestic point for the equilibrium $H_2TB \rightleftharpoons HTB^-$ occurs at 480 nm.

m-Cresol purple, m-cresolsulphonephthalein (m-CP), $C_{21}H_{18}O_5S$, mol. mass 382.44. Because of the structural difference between m-cresol purple and cresol red which is in the different position of two methyl groups in phenolic rings, the equilibrium between the red form of m-CP and the yellow one is shifted towards less acid region. The transition interval lies between pH 1.2 and pH 2.8. Absorption spectra of the red form have two maxima. The position of the maxima depends on the acid concentration. In the solutions with sulphuric acid above 15 M ($H_0 = -8.03$), one maximum is at 400 nm and the other at 520 nm. Decreasing acidity below $H_0 = -8.0$, the position of the second maximum is shifted to slightly longer wavelength (530 nm) but the absorptivity gradually increases. With further decrease of acid concentration below 5M ($H_0 = -2.41$), the position of the first maximum is displaced at 390 nm. The absorption spectra of the yellow form have the maximum absorbance at 440 nm with an isosbestic point at 470 nm.

Absorption spectra of BCP, BCPB, BPR, CR, CPR, m-CP and TB in sulphuric acid where the dyes have the maximum absorptivity, are shown in Fig. 1.

The means of the pK values for the equilibrium $H_2I \rightleftharpoons HI^- + H^+$ were calculated utilizing the absorbances at three wavelengths in maximum.

The dissociation constants K_a (pK_a) of seven investigated sulphonephthaleins together with their standard errors, wavelengths of the absorption maxima and their molar absorption coefficients are tabulated in Table 1.

TABLE 1.

Dissociation constants of BCPB, BCP, CPR, BPR, CR, TB and m-CP for the equilibrium $H_2I \rightleftharpoons HI^- + H^+$, wavelengths of the absorption maxima and molar absorption coefficients

Dye	Wavelength λ_{max}, nm	ϵ $10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	K_a	pK,
BCPB	540	7.20	$(1.59 \pm 0.19) \times 10^5$	-5.20 ± 0.05
BCP	530	7.55	$(2.14 \pm 0.07) \times 10^2$	-2.33 ± 0.01
CPR	525	5.45	$(1.37 \pm 0.20) \times 10^2$	-2.14 ± 0.06
BPR	515	6.52	(4.90 ± 0.39)	-0.69 ± 0.04
CR	520	6.10	$(5.75 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	$1.24 \pm 0.02^*$
TB	550	3.92	$(4.21 \pm 0.19) \times 10^{-2}$	$1.38 \pm 0.03^*$
m-CP	530	4.24	$(1.60 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	$1.80 \pm 0.01^*$

* Ionic strength 0.1 (phosphate buffers)

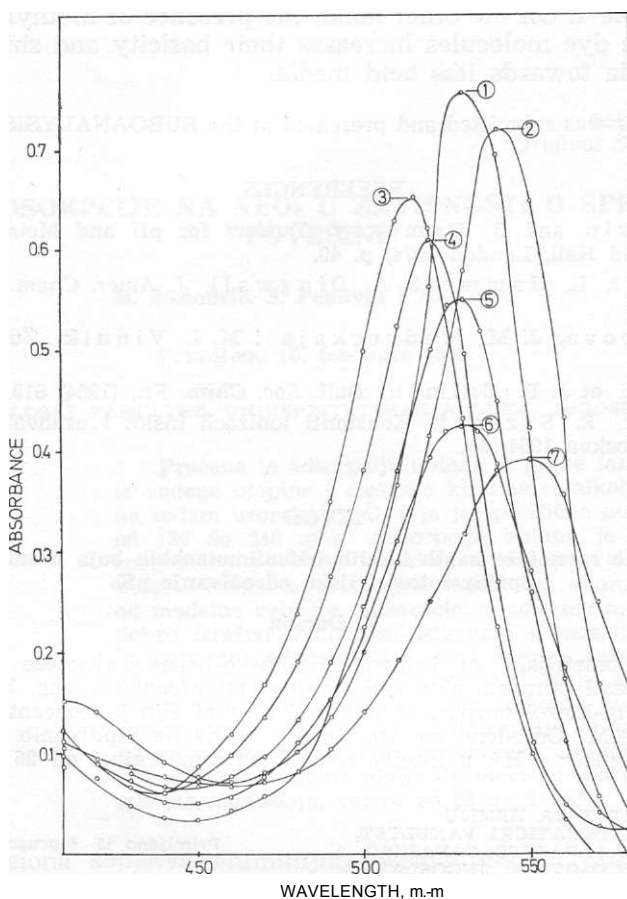


Fig. 1. Absorption spectra of BCP (1), BCPB (2), BPR (3), CR (4), CPR (5), m-CP (6) and TB (7) in concentrated sulphuric acid.

$T_{\text{dye}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $T_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: (1) -1.8 M; (2) -1.2 M; (3) -1.0 M; (4) -1.2 M; (5) -1.1 M; (6) -8 M; (7) -8 M.

Comparing pK_a values of the dyes investigated, it becomes obvious that the presence of different substituents in two phenolic rings of the sulphonaphthalein molecule, has a remarkable effect on their acid-base properties. Proton-binding capacity, and thus the wavelengths of the absorption maxima, are much more influenced by the halogen substitution as well as by the nature of the halogens than by the aliphatic radicals.

The halogen substitution in the phenolic rings increases acidity of the dyes and shifts the acid equilibrium towards the very acid region. Thus, chlorophenol red is stronger acid than bromophenol red, but bromocresol purple has more pronounced acid properties than cresol red, as

shown in Table 1. On the other hand, the presence of methyl or isopropyl groups in the dye molecules increases their basicity and shifts the acid-base equilibria towards less acid media.

The paper was submitted and presented at the EUROANALYSIS III in Dublin, Ireland (1978).

REFERENCES

1. D. D. Perrin and B. Dempsey, *Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chapman and Hall, London 1974, p. 40.
2. L. Flexser, L. Hammeil, A. Dingwall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2106.
3. R. S. Rjabova, J. M. Medveckaja i M. I. Vinnik, *2ur. fiz. him.*, 40 (1966) 339.
4. P. Maroni et J. P. Calmon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 519.
5. A. Albert, E. Seržent, *Konstanti ionizaciji kislot i osnovanii*, Izdatelstvo »Himija«, Moskva 1964, 55.

IZVOD

Kiselinsko-bazne ravnoteže nekih kiselih trifenilmetanskih boja u sulfatnoj kiselini. Spektrofotometrijsko određivanje pK.

V. Đurkin

Spektrofotometrijski su ispitane kiselinsko-bazne ravnoteže bromlorfenol plavog, bromkrezol purpura, hlorfenol crvenog, bromfeinol crvenog, krezol crvenog, timol plavog i m-krezol purpura u sulfatnoj kiselini čija je koncentracija varirala od 0,1 M do 18 M. Određene su konstante disocijacije ispitivanih indikatora za ravnotežu $H_2I \rightleftharpoons HI + H^+$ u kiseloj sredini, na temperaturi od $25 \pm 0,1^\circ C$.

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

07Q
primljeno is. leoruaara isis.

STUDIJ ADSORPCIJE NA Al_2O_3 U ZAVISNOSTI O SPECIFIČNOJ POVRŠINI

B. Škundrić, J. Penavin i N. Čegar

Primljeno 10. februara 1979.

TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET BANJA LUKA, JUGOSLAVIJA

Praćena je adsorpcija butana iz gasne faze, metil-violeta iz vodene otopine i oleinske kiseline iz alkoholnog rastvora na sedam uzoraka Al_2O_3 čija je specifična površina varirala od 130 do 240 m^2/g . Adsorpcija butana je proporcionalna specifičnoj površini adsorbensa, ali je veličina molekule butana računata iz gustine monosloja skoro 20 puta veća od modelne veličine. Adsorpciona izoterma metil-violeta ima dobro izražen plato koji odgovara monosloju, pa se može koristiti za jednostavnu i brzu ocjenu specifične površine Al_2O_3 na osnovu baždarne krive. Adsorpcija oleinske kiseline opada sa specifičnom površinom, odnosno raste sa temperaturom obrade adsorbensa. Za adsorpciju su sada mjerodavna bazna mjesta na površini adsorbensa i u zavisnosti od njihovog broja veličina molekule oleinske kiseline računata iz gustine monosloja, varira od 98 do 41 Å^2 .

Adsorpciona svojstva aluminijum-oksida bila su predmet brojnih ispitivanja, ali je ipak ostalo dosta prostora za nove važne i interesantne radove. Ispitivanje različitih aspekata procesa adsorpcije ima veliki značaj i s obzirom na sam fenomen adsorpcije, ali i van toga, a prvenstveno s obzirom na katalitičke procese koji se odvijaju na površini takvih materijala. I za adsorpciju i za katalizu od fundamentalnog je značaja karakter aktivnih centara na površini adsorbensa i njihova koncentracija. Na površini Al_2O_3 , najveći značaj imaju Lewis-ovi i Bronsted-ovi kiseli centri, a njihova koncentracija na površini zavisi i od načina termičke obrade, odnosno sadržaja vode u materijalu.¹⁻⁵ Rentgenskom analizom⁶ je konstatovano da voda prisutna u γ - Al_2O_3 , nastupa i u vidu molekula vode, ali i u vidu OH grupa. Peri^{2,3} nagovještava i značaj kisikovih jona na površini Al_2O_3 kao baznih centara i smatra da je njihova uloga izražena sa uklanjanjem vode sa površine. Vrlo je teško ukloniti svu vodu sa površine Al_2O_3 , pa je Della Gotta⁷ nakon sušenja u vakuumu na 720° našao da je koncentracija OH grupa na površini γ - Al_2O_3 još uvijek 1—1,5 (imol na m^2). Interesantni podaci o površini mogu se dobiti ako

Rad je raden uz finansijsku pomoć Republičke zajednice za naučni rad SRBiH.

se prati vrijednost površine koju zauzima jedna adsorbovana molekula na uzorcima različite specifične površine (i različite termičke obrade). Pri tome se ne mora ograničiti samo na adsorpciju iz gasne faze, a adsorpcija iz tečne faze može poslužiti i za ocjenu specifične površine.^{8,9} Ograničenje ove metode, ukoliko operiše sa veličinom adsorbirane molekule, je u činjenici da gustina pakovanja zavisi od karaktera površine i tipa adsorpcije.

EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci aluminijum-oksida različite specifične površine dobiveni su tako da je aluminijum-hidroksid žaren do konstantne težine ina temperaturama od 300, 350, 400, 450, 500, 550 i 600° C. Specifična površina je određivana BET-metodom adsorpcije azota na temperaturi tečnog azota, s tim da je temperatura desorpcije za uzorke žarene do temperature od 450° C bila identična sa temperaturom žarenja, a za sve ostale uzorke bila je uvijek 450° C. Pritisak pri desorpciji bio je 10^{-3} do 10^{-4} Nm⁻².

Adsorpcione izoterme butana dobivene su tako da je površina uzorka aluminijum-oksida prvo očišćena desorpcijom, ina isti način kao i pri određivanju specifične površine, a zatim je, nakon hlađenja uzorka do 0° C, vršena adsorpcija butana. Temperatura od 0° C je održavana pomoću smjese vode i leda. Pritisak butana nad adsorbensom je variran pomoću gasne birete sa živom, a ravnotežni pritisak butana je mjereno, nakon što se ustali barem deset minuta, pomoću diferencijalnog »U« manometra. Odvaga uzorka adsorbensa varirala je od 0,4500 do 0,5500 g. Butan, čistoće 99,5% bio je proizvod firme Merck-Suchuchardt.

Adsorpcione izoterme metil-violeta iz vodene otopine dobivene su tako da je 50 ml otopine metil-violeta, različitih koncentracija, stavljeno u kontakt sa 2,00 g adsorbensa i termostatorano na 25,0° C 24 sata uz povremeno potresanje. Otopine različitih koncentracija dobivene su razblaživanjem 0,001 postotne otopine, a koncentracije određivane spektrofotometrijski prije i poslije adsorpcije. Mjerenje ekstrakcije je vršeno na 560 nm na spektrofotometru Bausch & Lomb. Metil-violet je proizvod firme Merck.

Adsorpcija oleinske kiseline na Al²O₃ vršena je iz alkoholnog rastvora. Otopine određenih koncentracija pripravljene su razblaživanjem oleinske kiseline sa alkoholom, a tačne koncentracije, prije i poslije adsorpcije, određivane su titracijom sa 0,1 M alkoholnom otopinom kalijum-hidroksida uz fenolftalein kao indikator. Ostali detalji eksperimenta bili su isti kao i pri adsorpciji metil-violeta. Oleinska kiselina je bila od firme Merck.

REZULTATI I DISKUSIJA

Zavisnost specifične površine uzorka o temperaturi žarenja vidi se na tabeli I. Ne ulazeći na ovome mjestu u to što su stvarno produkti termičke obrade aluminijum-hidroksida (oksid ili različiti stepeni hidratacije oksida) dobiven je niz uzoraka sa sukcesivno rastućom specifičnom

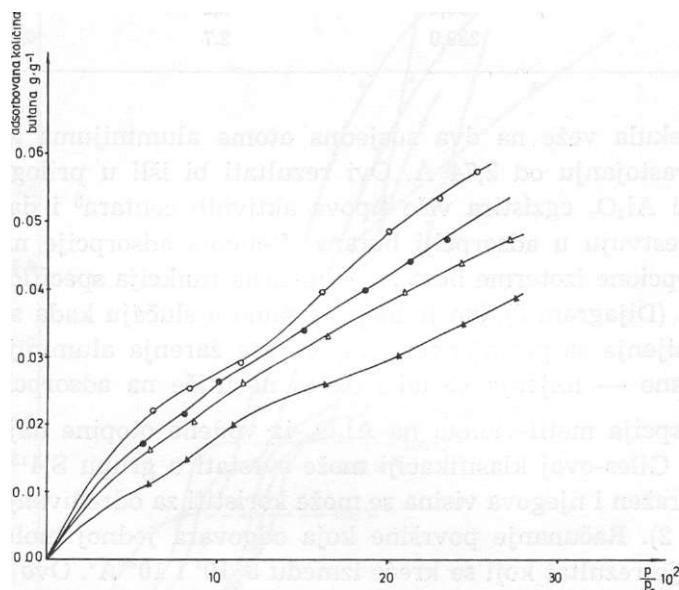
TABELA i

Zavisnost specifične površine uzorka o temperaturi žarenja aluminijum-hidroksida

Temperatura žarenja/° C	600	550	500	450	400	350	300
Specifična površina/m ²	131,2	164,4	175,4	182,1	196,2	205,9	238,0

površinom, a da se u isto vrijeme hemijski veoma malo razlikuju (jedino u sadržaju vode) ili se ta razlika u osobinama mijenja gotovo kontinuirano. Ono što je sigurno^{11,5} i što su i eksperimenti adsorpcije oleinske kiseline dali naslutiti, to je da se sa temperaturom žarenja uzorka, pored specifične površine mijenja i karakter kiselosti površine. U svakom slučaju dobiven je set uzoraka na kojima se može pratiti adsorpcija u funkciji specifične površine, a da se pri tome ne mijenja tip adsorpcije.

Adsorpcione izoterme butana (Dijagram 1) na Al₂O₃ očigledno spadaju u IV grupu izotermi adsorpcije po klasifikaciji koju su dali S. Bru-



Dijagram 1. Adsorpcione izoterme butana za različite specifične površine Al₂O₃. Temperatura adsorpcije 0° C. O — specifična površina adsorbensa 238,0; • — 196,2; A — 175,4; A — 131,2 nv'g⁻¹.

Figure 1. Butane adsorption isotherm for different specific area of Al₂O₃. Adsorption temperature was 0° C. O — adsorbent specific area 238,0; • — 196,2; A — 175,4; A. — 131,2 rrfg⁻¹.

nauer, L. S. Deming, W. S. Deming i E. T. Teller¹⁰. Prevojne tačke (koje bi po Emmett-u i Brunauer-u¹¹ odgovarale »tački B«), nisu jako izražene, ali su omogućile jedno približno računanje gustine monomolekularnog sloja na površini adsorbensa, a odatle onda i »efektivnu veličinu molekule« butana. Dobiveni rezultati (tabela II) ukazuju da i pored toga da se nalazimo u neposrednoj blizini vrelišta butana, »pakovanje« molekula na površini adsorbensa nije gusto, jer je izračunata veličina molekule butana skoro 20 puta veća od realne vrijednosti. Ovako velika vrijednost za »površinu« molekule butana isključuje pretpostavku, kao kod butena¹²,

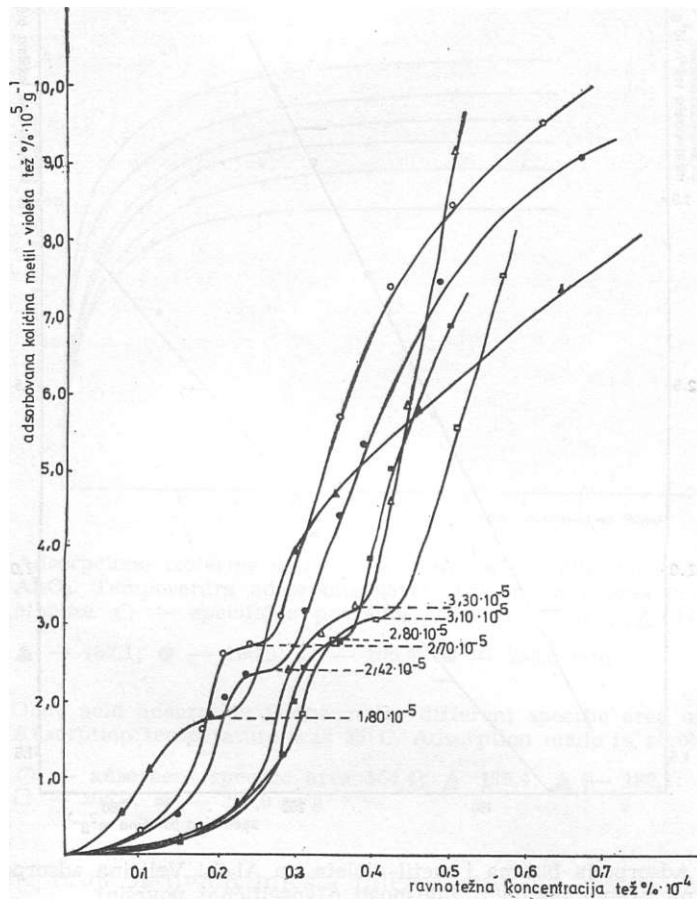
TABELA II

Površina koja otpada na jednu molekulu butana adsorbiranu na Al_2O_3 različite specifične površine. T adsorpcije $0^\circ C$.

Temp, žarenja $Al(OH)_3$ $^\circ C$	Specifična površina/ $m^2 g^{-1}$	Veličina adsorpcije u prevojnoj tački $g \cdot 100 g^{-1}$	Pov. na jednu mol. butana/ Å^2
600	131,2	1,4	90
500	175,4	1,9	89
400	196,2	2,1	90
300	238,0	2,7	85

da se molekula veže na dva susjedna atoma aluminijuma koja su kod Al_2O_3 na rastojanju od 2,74 Å. Ovi rezultati bi išli u prilog tvrdnji da na površini Al_2O_3 egzistira više tipova aktivnih centara³ i da samo neki od njih učestvuju u adsorpciji butana. Veličina adsorpcije na prevojnoj tački adsorpcione izoterme butana je linearna funkcija specifične površine adsorbensa (Dijagram 3), što je moguće samo u slučaju kada se tip poroznosti ne mijenja sa promjenom temperature žarenja aluminijum-hidroksida (odnosno — mijenja se tako da to ne utiče na adsorpciju butana).

Adsorpcija metil-violeta na Al_2O_3 iz vodene otopine daje izotermu, koja se po Giles-ovoj klasifikaciji može svrstati u grupu S 4¹³. Prvi plato je dobro izražen i njegova visina se može koristiti za određivanje »tačke B« (Dijagram 2). **Baeunanje površine koja odgovara jednoj molekuli** metil-violeta daje rezultat koji se kreće između $8 \cdot 10^5$ i 10^6 Å². Ovo nije mjerilo slabe adsorpcije organske boje na Al_2O_3 , nego ukazuje na to da u konkurenciji za mjesta na površini, kod ovako niskih koncentracija boje, odlučujuću ulogu imaju molekule rastvarača. To je dosta čest slučaj kada se radi o jednovremenoj adsorpciji više komponenti i kada je jedna od koncentracija vrlo niska.^{8,14,15} Na veoma nisku koncentraciju se je išlo radi toga da se dođe u optimalno područje adsorpcija kod spektrofotometrijskog određivanja koncentracija boje. Bez obzira na jednovremenu adsorpciju i vode i metil-violeta na površini Al_2O_3 , adsorbovana količina boje je linearna funkcija specifične površine (Dijagram 3). To, istina, ne omogućuje određivanje specifične površine na osnovu poznavanja veličine molekule metil-violeta, ali omogućuje korištenje jedne relativne metode (preko baždane krive) za eksperimentalno i aparativno veoma jednostavno i relativno brzo određivanje vrijednosti specifične površine aluminijum oksida.

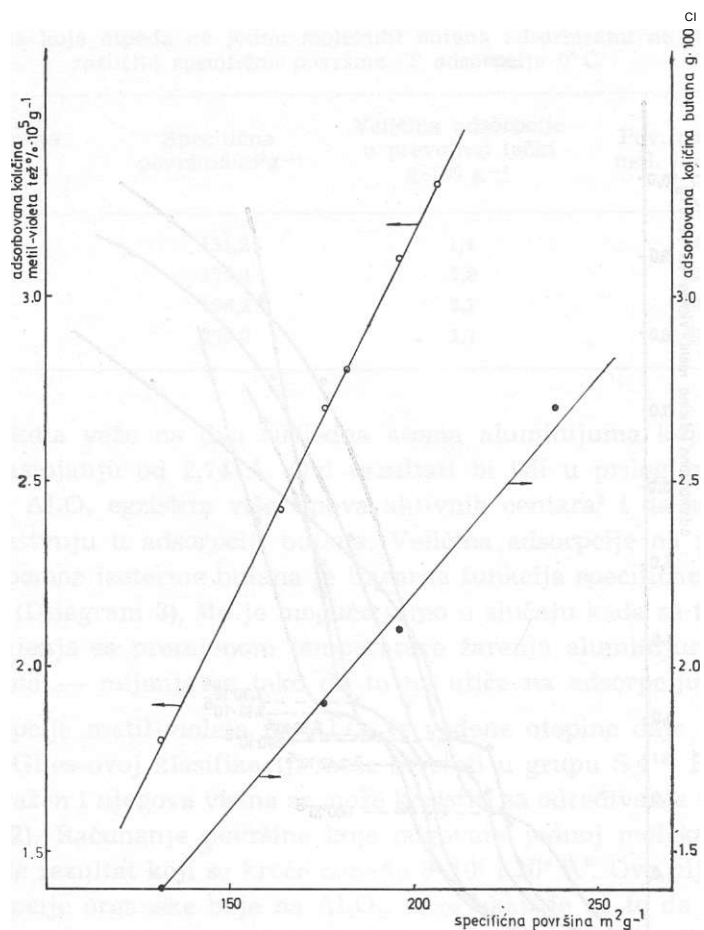


Dijagram 2. Adsorpcione izotermie metil-violeta za različite specifične površine Al_2O_3 . Temperatura adsorpcije $25^\circ C$. Adsorpcija vršena iz vodene otopine.

A — specifična površina adsorbansa 131,2; • — 164,1; O — 175,4; m — 182,1; • — 196,1; A 205,9 m^2g^{-1} .

Figure 2. Methyl-violet adsorption isotherm for different specific area of Al_2O_3 . Adsorption temperature was $25^\circ C$. Adsorption made in water solution.

A — adsorbent specific area 131,2; e — 164,1; O — 175,4; 6 — 182,1; • — 196,1; A 205,9 m^2g^{-1} .



Dijagram 3. Adsorpcija butana i metil-violeta na Al_2O_3 . Veličina adsorpcije na prvom platou u zavisnosti o specifičnoj površini.

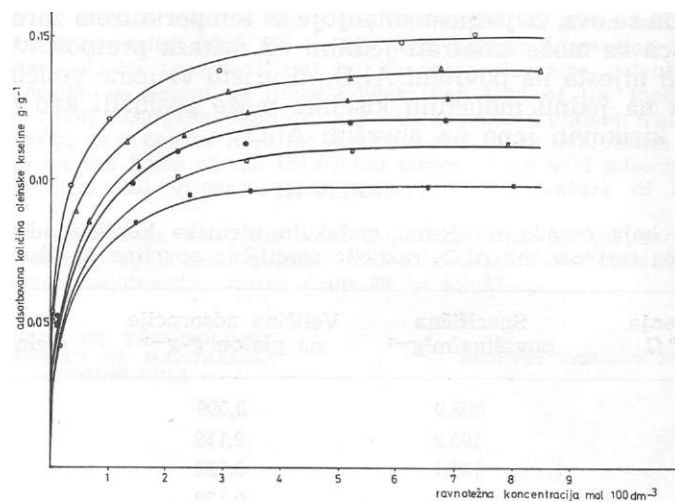
O — metil-violet; • — butan.

Figure 3. Butane and methyl-violet adsorption on Al_2O_3 . Adsorption magnitude of the first plateau depending upon the specific area.

O — methyl-violet; • — butane.

Adsorpciona izoterma oleinske kiseline po obliku je tipična Langmuir-ovska adsorpciona izoterma, odnosno po Giles-ovoj klasifikaciji bi spadala u L 2 grupu (Dijagram 4). Ovakav tip adsorpcione izoterme se je mogao očekivati od molekule oleinske kiseline,¹⁶ ali je teško bilo očekivati, barem na prvi pogled, da će količina adsorbovane kiseline opadati sa porastom specifične površine. Očito je da oleinska kiselina traži speci-

jalni tip mjesta na površini i da je za iznenađujuće ponašanje odgovorna promjena karaktera aktivnih mjesta na površini do koje dolazi kao rezultat termičke obrade uzorka. Specifična površina ovdje nije odlučujuća, sa termičkom obradom njena promjena ide u suprotnom pravcu



Dijagram 4. Adsorpcijske izoterme oleinske kiseline za različite specifične površine Al₂O₃. Temperatura adsorpcije 25° C. Adsorpcija vršena iz alkoholne otopine. O — specifična površina adsorbensa 164,4; A 175,4;

A — 182,1; e — 196,2; • — 205,9; • — 238,0 rrfg⁻¹.

Figure 4. Oleic acid adsorption isotherm for different specific area of Al₂O₃. Adsorption temperature was 25° C. Adsorption made in alcohol solution.

O — adsorbent specific area 164,4; A 175,4; A — 182,1; • — 196,2; • — 205,9; • — 238,0 m²g⁻¹.

od promjene broja aktivnih mjesta mjerodavnih za adsorpciju oleinske kiseline, pa ona (specifična površina) čak djelomično maskira rast adsorpcije sa porastom temperature žarenja aluminijum hidroksida. Glavni tip aktivnih mjesta na površini Al₂O₃ (i za adsorpciju i za katalizu) su različiti tipovi Lewis-ovih i Bronsted-ovih kiselih centara, ali njihovo postojanje nije dovoljno za objašnjenje hemisorpcije oleinske kiseline i pojava koje je prate. Izgleda da odlučujuću ulogu preuzimaju joni kisika na površini adsorbensa, a to znači bazna mjesta. Međutim, kisikovi joni na površini kod hidratizirane površine nisu pristupačni, pokrivaju ih hidroksilne grupe, i tek uklanjanje vode sa površine eksponira kisikove jone.^{2>3} Ovo sada objašnjava porast adsorpcije sa porastom temperature žarenja uzorka jer se i pored pada specifične površine na taj način povećava broj baznih mjesta na površini. Ostaje otvoreno pitanje da li određenu ulogu pri ovoj adsorpciji imaju i kiseli centri, jer postoji mogućnost da

adsorpcija ide na paru centara (po jedan bazni i kiseli), s tim da prvo nastaje jon kiseline po šemi $C^{17}H^{33}COOH + O^{-2} \rightarrow C^{17}H^{33}COO^{-} + OH^{-}$, a poslije toga ide adsorpcija na kiselom centru. Ovo je samo pretpostavka koju treba da potvrde ili pobiju IR-ispitivanja površinskih jedinjenja. Računata površina koja odgovara jednoj molekuli kiseline, pokazuje (tabela III) da se ova vrijednost smanjuje sa temperaturom žarenja uzorka. Ova činjenica se može smatrati jednim od dokaza pretpostavke o postojanju baznih mjesta na površini Al_2O_3 , a u isto vrijeme veličina površine koja otpada na jednu molekulu kiseline može poslužiti kao mjerilo pristupačnosti kisikovih jona na površini Al_2O_3 .

TABELA III

Površina koja otpada na jednu molekulu oleinske kiseline adsorbiranu, iz alkoholnog rastvora, na AlO_3 različite specifične površine. T adsorpcije 25°C.

Temp. žarenja Al(OH)s/° C	Specifična površina/m ¹ ^-1	Veličina adsorpcije na platou g-g ⁻¹	Pov. molekul. olein. kis./A ²
350	205,9	0,099	98
400	196,2	0,112	82
450	182,1	0,122	70
500	175,4	0,130	63
550	164,4	0,139	55
600	131,2	0,151	41

LITERATURA

1. H. Pines and W. O. Haag, *J. Amcr. Chem. Soc.*, **82** (1960) 2471.
2. J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 231.
3. J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 220.
4. J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 211.
5. T. V. Antipina, G. D. Cukiin, O. F. Kirina, *Zh. fiz. khim.*, **11** (1972) 2921.
6. L. A. Arbuzova, V. A. Danilkin, L. L. Kvnin, *Poroshk. Metall.*, **9** (1976) 1.
7. G. Delia Gatta, B. Fubini, *Takrn, Colorimetric Anal. Therm.*, **1976 (1976)**, **1—5, 8**.
8. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London 1967, p. 312.
9. J. J. Kipling, R. B. Wilson, *J. Appl. Chem.*, **10** (1960) 109.
10. S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. J. Teller, *Am. Chem. Soc.*, **62** (1940) 1723.
11. P. H. Emoiett, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937) 1553.
12. H. R. Gerberich, W. K. Hall, *J. Catalysis*, **5** (1966) 99.
13. G. H. Giles, T. H. Mac Ewan, S. N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1960** 3973.
14. J. J. Kipling, D. B. Peakall, *J. Chem. Soc.*, **1956** 4828.
15. J. J. Kipling, E. H. M. Wright, *J. Chem. Soc.*, **1962** 855.
16. G. Deila Gatta, L. Stradella, *Czech. Conf. Calorimetry*, **1 st**, **1977** D4/1—D4/4.

SUMMARY

Adsorption Study of Al_2O_3 . Depending Upon Specific Area

B. Skundric, J. Penavin and N. Cegar

Butane adsorption from gas phase, methyl-violet from water solution and oleic acid from alcohol solution have been recorded at seven samples of Al_2O_3 which specific area varied from 130 to 240 m^2/g . Butane adsorption is proportional to specific area of the adsorbent, but butane molecular size, calculated from the monolayer density, is almost 20 times bigger than that of the model one.

Methyl-violet adsorption isotherm has well expressed plateau which corresponds to the monolayer, so it can be used for a simple and quick evaluation of the specific area of Al_2O_3 on the basis of the calibrated curve. Oleic acid adsorption decreases with specific area and increases with treatment temperature of the adsorbent, respectively.

For the adsorption, now, the most important sites on the surface are basic sites and depending upon their number molecular size of the oleic acid, calculated from the monolayer density, varies from 98 to 41 Å^2 .

FACULTY OF TECHNOLOGY
UNIVERSITY OF BANJALUKA
YUGOSLAVIA

Received February 10. 1979.

RASTVORLJIVOST KCl, KNO₃ I KClO₄ U MJEŠOVITOM RASTVARAČU DIMETILSULFOKSID—VODA

A. Papo

Primljeno 15. marta 1979.

HEMIJSKI INSTITUT PRIRODNO-MATEMATICKOG FAKULTETA UNIVERZITETA
U SARAJEVU, SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Određena je rastvorljivost kalium-hlorida, kalium-nitrata i kalium-perhlorata u više različitih kompozicija mješovitog rastvarača dimetilsulfoksid—voda na 25° C. Sa povećanjem sadržaja dimetilsulfoksida u mješovitom rastvaraču rastvorljivost KCl kontinuirano opada a KClO₄ raste. Rastvorljivost KNO₃ u funkciji sastava prolazi kroz minimum.

Poznate su rastvorljivosti niza anorganskih soli u dimetilsulfoksidu (DMSO), mada podaci često nisu u potpunoj saglasnosti^{1,2,3,4}. One se bitno razlikuju od rastvorljivosti u vodi i u pravilu su, sem u rijetkim izuzecima, znatno niže. Takve razlike u rastvorljivosti odraz su, prije svega, specifične ionske solvatacije u protonskim odnosno u dipolarno-aprotonskim rastvaračima. Međutim, veoma malo je podataka o rastvorljivosti soli u mješovitom rastvaraču DMSO—voda^{5-6,7}. U takvom sistemu može se, variranjem sastava rastvarača, kontinuirano prelaziti iz sredine koja je tipična za protonske rastvarače u sredinu karakterističnu za dipolarno-aprotonske rastvarače. Određivanjem rastvorljivosti soli u mješovitom rastvaraču može se, prema tome, pratiti i postupnost u promjeni ionske solvatacije. Kako solvatacija aniona ima najveći uticaj na rastvorljivost soli u dipolarno-aprotonskim rastvaračima⁸, interesantno je bilo odrediti rastvorljivost soli koje imaju istovrsni kation u rastvaračima u kojima se varira sadržaj dipolarno-aprotonske komponente.

EKSPERIMENTALNI DIO

Dimetilsulfoksid p. a. (Merck) sa 0,01% vode korišten je bez daljeg prečišćavanja. Soli KCl, KNO₃ i KClO₄ p. a. prekrystalisane su i sušene na uobičajeni način.

Zasićeni rastvori dobijeni su po metodi Parkera⁹ neprekidnim miješanjem čvrste soli sa rastvaračem poznatog sastava u toku 24 sata. Konstantna temperatura od 25° C održavana je sa tačnošću od ±0,01° C. Zasićeni rastvor analiziran je na sadržaj soli propuštanjem odvagano. alikvota kroz kationski izmjenjivač i titracijom sa standardnom bazom.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rastvorljivost KCl, KNO₃, i KC10₄ na 25° C u više različitih kompozicija mješovitog rastvarača DMSO—voda sumirane su u Tabelama 1, 2 i 3. Rastvorljivost KCl vrlo brzo opada sa povećanjem sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču. Takva promjena rastvorljivosti karakteristična je za sve soli čija je rastvorljivost u takvim sistemima poznata. Rastvorljivost KNO₃, opada sporije, prolazi kroz minimum a u području mješovitog rastvarača sa više od 40 mol. % DMSO raste.

Rastvorljivost KC10₄ raste sa povećanjem sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču.

TABELA 1.
Rastvorljivost KCl na 25° C u smjesama DMSO—voda

X, Molska frakcija DMSO	Rastvorljivost mol kg ⁻¹	X, Molska frakcija DMSO	Rastvorljivost mol kg ⁻¹
0,0	4,82	0,213	0,763
0,027	3,77	0,419	0,170
0,059	2,94	0,598	0,102
0,098	2,11	0,819	0,049
0,146	1,37	1,0	0,023

TABELA 2.
Rastvorljivost KNO₃ na 25° C u smjesama DMSO—voda

X, Molska frakcija DMSO	Rastvorljivost mol kg ⁻¹	X, Molska frakcija DMSO	Rastvorljivost mol kg ⁻¹
0,0	3,75	0,395	0,618
0,027	2,81	0,571	0,652
0,050	2,01	0,695	0,780
0,097	1,44	0,734	0,852
0,199	0,843	0,859	0,987
0,275	0,659	1,0	1,16
0,310	0,632		

TABELA 3.
Rastvorljivost KCIO₄ na 25° C u smjesama DMSO—voda

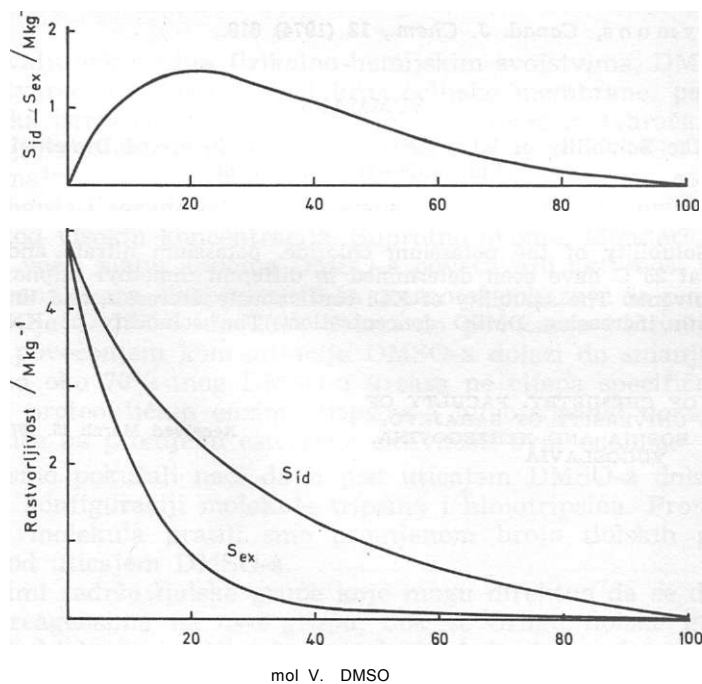
X, Molska frakcija DMSO	Rastvorljivost mol kg ⁻¹	X, Molska frakcija DMSO	Rastvorljivost mol kg ⁻¹
0,0	0,149	0,372	0,421
0,060	0,150	0,503	0,766
0,098	0,159	0,693	1,26
0,145	0,181	0,778	1,53
0,202	0,214	0,878	1,94
0,308	0,328	1,0	2,52

Sve tri soli imaju istovrsni kation koji je, u definisanom rastvaraču, na isti način i u istom stepenu solvativovan. Iz toga proizlazi da je trend

u promjeni rastvorljivosti u funkciji sastava mješovitog rastvarača posljedica različite solvatacije aniona. U nizu Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- raste polarizabilnost aniona i solvatacija dimetilsulfoksidom, što bi trebalo da se odrazi relativnim povećanjem rastvorljivosti sa povećanjem sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču u nizu KCl , KNO_3 , KClO_4 . Takav koncept specifične solvatacije aniona objašnjava rastvorljivost u čistim rastvaračima. Postojanje minimuma rastvorljivosti KNO_3 u funkciji sastava rastvarača nagovještava određeni konkurentski efekat. U mješovitom rastvaraču ne smije se zanemariti međusobna interakcija rastvarača i njen uticaj na rastvorljivost. Taj efekat može se kvalitativno registrovati upoređivanjem eksperimentalno određene rastvorljivosti i »idealne« rastvorljivosti. Idealna rastvorljivost definisana je ovdje kao suma rastvorljivosti soli u odvojenim čistim rastvaračima za definisan sastav mješovitog rastvarača:

$$S_{id} = X_{\text{DMSO}} S_{\text{DMSO}} + X_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{H}_2\text{O}}$$

gdje su X_{DMSO} i $X_{\text{H}_2\text{O}}$ molski razlomci DMSO i vode a S_{DMSO} i $S_{\text{H}_2\text{O}}$ rastvorljivosti soli u DMSO i vodi. Idealna rastvorljivost izračunata je prema gornjoj jednadžbi za sve tri soli. Na slici 1. date su upoređo krive eksperimentalne i idealne rastvorljivosti KCl te razlika $S_{id} - S_{ex}$ u funkciji sastava mješovitog rastvarača.



Sl. 1. Odstupanje od »idealne« rastvorljivosti KCl ina 25°C u funkciji sastava mješovitog rastvarača voda—DMSO.

Najveće odstupanje eksperimentalne od idealne rastvorljivosti je u području 20–30 mol % DMSO u mješovitom rastvaraču, upravo gdje je interakcija između rastvarača najveća, gdje postoje čvrsti kompleksi $\text{DMSO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ i $\text{DMSO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁰. Slične su krive $S_{\text{id}}-S_{\text{eksp}}$ i za KNO_3 i KClO_4 . Takvi čvrsti kompleksi rastvarača smanjuju ionsku solvataciju, tako da se rastvorljivost KNO_3 i KClO_4 primjetno povećava u rastvaraču koji sadrži više od 40 mol % DMSO.

LITERATURA

1. D. Martin, H. G. Hauthal, Dimethyl Sulphoxide, Academie Verlag, Berlin 1971, p. 157.
2. A. K. R. Unni, N. Sitarman, V. K. C. Menon, *J. Indian Chem. Soc.*, 54 (1977) 1021.
3. J. Kenllamaa, *Soumen Kemistilehti*, B 33 (1960) 179.
4. R. Gopal, J. S. Iha, *J. Indian Chem. Soc.*, 12 (1974) 618.
5. G. Ferroni, M. Villetard, *Ann. Chim.*, 10 (1975) 33.
6. W. L. Reynolds, H. S. Silesky, *J. Chem. Engng. Data*, 5 (1960) 250.
7. T. C. Franklin, J. B. Owen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 1229.
8. A. J. Parker, *Quart. Rev (London)*, 16 (1962) 163.
9. R. Alexander, E. C. F. Ko, Y. C. Mac, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3703.
10. E. A. Symons, *Canad. J. Chem.*, 12 (1974) 618.

SUMMARY

The Solubility of KCl, KNO_3 and KClO_4 , in mixed Dimethyl Sulfoxide—Water Solvent

A. Papo

The Solubility of the potassium chloride, potassium nitrate and potassium Perchlorate at 25° C have been determined in different dimethyl sulphoxide—water composite solvents. The solubility of KCl continuously decreases, and that of KClO_4 increases with increasing DMSO concentration. The solubility of KNO_3 reaches a minimum.

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

Received March 15, 1978.

ODREĐIVANJE TIOLSKIH GRUPA TRIPSINA I HIMOTRIPSINA U RASTVORU DIMETILSULFOKSID—VODA

K. Dursun i M. Uljarević

Primljeno 15. aprila 1979.

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

Određivane su tiolske grupe u proteolitičkim enzimima tripsinu i himotripsinu u rastvoru dimetilsulfoksid (DMSO)—voda. Određivanje je provedeno metodom po Ellmanu. Nađeno je da je broj tiolskih grupa koje mogu da se odrede ovom metodom zavisao o količini DMSO-a prisutnog u rastvoru.

Zahvaljujući svojim fizikalno-hemijskim svojstvima, DMSO je cijenjeni rastvarač. On lako prolazi kroz ćelijske membrane, pa se mnoga biohemijska istraživanja provode u prisustvu ovog rastvarača. Među tim istraživanjima osobitu pažnju privlači praćenje uticaja DMSO-a na aktivnost enzima²⁻⁵.

Gerhards i saradnici⁶ smatraju da DMSO utiče na enzimatske reakcije tek kod visokih koncentracija. Suprotno ovome, Monder⁷ je dokazao da dodaci već i malih količina DMSO-a povećavaju aktivnost pankreasne dezoksiribonukleaze. Eksperimenti sa ureazom⁸ pokazuju da povećavanjem koncentracije DMSO-a do 20% dolazi do povećanja aktivnosti ureaze. Daljnjim povećanjem koncentracije DMSO-a dolazi do smanjenja aktivnosti i kod oko 70%-tnog DMSO-a ureaza ne cijepa specifični supstrat.

Kod proteolitičkih enzima tripsina i himotripsina⁹ dokazano je da DMSO utiče na promjenu esterazne aktivnosti ovih enzima.

Mi smo pokušali naći da li pod uticajem DMSO-a dolazi do promjene na konfiguraciji molekule tripsina i himotripsina. Promjenu konfiguracije molekula pratili smo promjenom broja tiolskih grupa ovih enzima pod uticajem DMSO-a.

Enzimi sadrže tiolske grupe koje mogu direktno da se dokažu specifičnim reagensima na ovu grupu, dok se druge tiolske grupe mogu dokazati u bjelančevinama tek onda kada dođe do konformacijskih promjena na molekuli.

Tiolske grupe su određivane spektrofotometrijskom metodom po Ellmanu¹. Spoj 5,5'-ditio-bis-2-nitrobenzojeva kiselina (DNTB) reaguje sa tiolima dajući 4-nitro-3-karboksitiofenol koji ima maksimum apsorpcije

na 412 nm. Proteini sa slobodnim tiolskim grupama stupaju u reakciju sa ovim reagensom brzo i kvantitativno, a proteini čije su tiolske grupe maskirane, odnosno sterički prekrivene, neće reagovati sa DNTB-om. U tom slučaju, tek dodatak sredstava koja mogu izvršiti demaskiranje tiolskih grupa omogućavaju da one postanu dostupne određivanju.

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimenti su provedeni sa tripsinom 3X kristaliziranim, liofiliziranim, firme »Fluka«. Himotripsin je bio 4X kristaliziran, firme »Fluka«.

Sva mjerenja su provedena u M/15 fosfatnom puferu pH 8,04. Koncentracija enzima je bila 0,5 mg/ml.

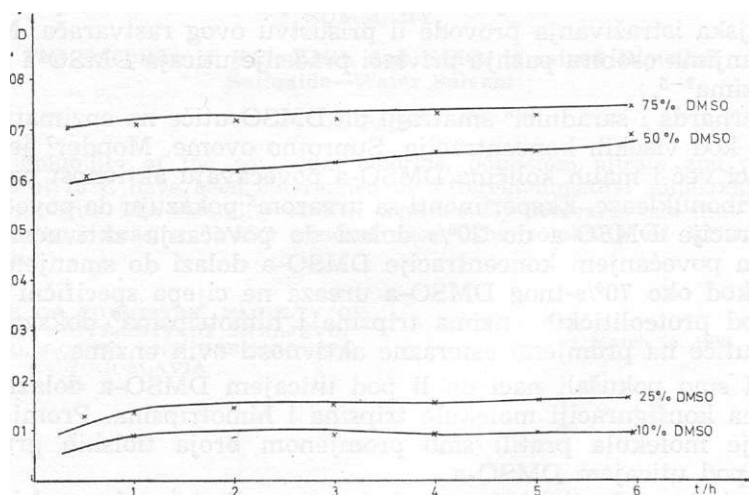
DNTB je rastvaran u M/15 fosfatnom puferu pH 8,04 (39,6 mg DNTB-a/10 ml rastvora). Radni rastvor je sadržavao 0,02 ml rastvora DNTB-a na 3 ml uzorka.

Rastvori su termostimirani na temperaturi $37,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Prije dodavanja rastvora DNTB-a, rastvoru tripsina i rastvoru himotripsina dodavano je toliko vodenog rastvora DMSO-a da su krajnje koncentracije rastvora u odnosu na DMSO bile slijedeće: 10, 25, 50, 75 i 98vol%.

Sva mjerenja su provedena na spektrofotometru »Unicam« SP-500 na talasnoj dužini 412 nm.

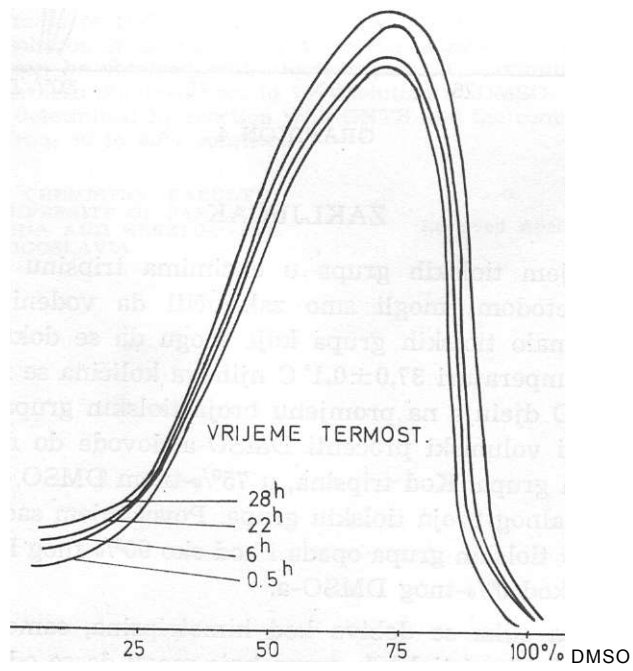
Prvi dio eksperimenata odnosio se na praćenje promjene količine tiolskih grupa tripsina i himotripsina u vremenskom intervalu od 0—28 sati, grafikon 1 i grafikon 2.



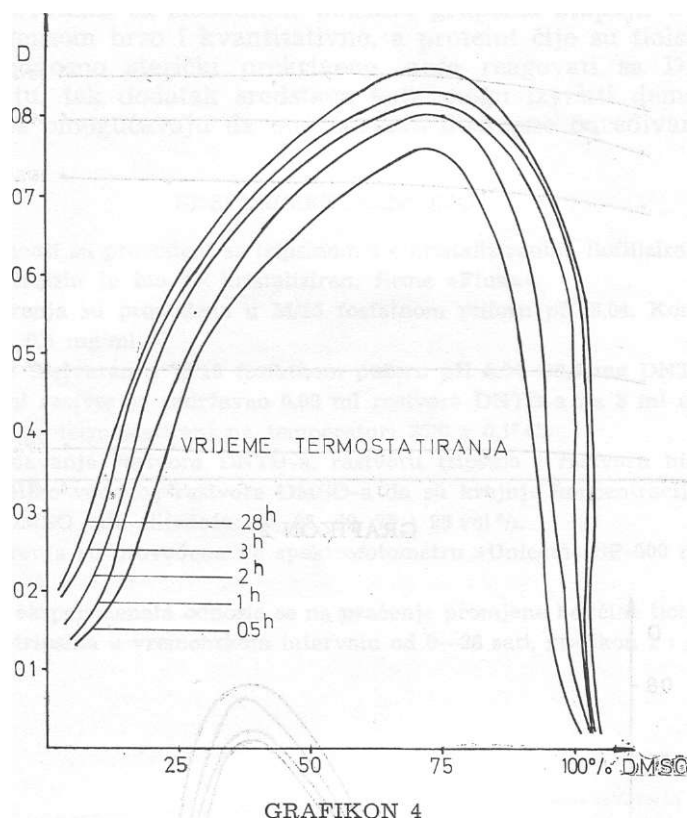
GRAFIKON 1

Na grafikonima 3 i 4 prikazana je zavisnost između promjene broja tiolskih grupa (odnosno optičke gustoće koja je proporcionalna broju tiolskih grupa) i volumskih procenata DMSO-a u rastvoru za enzime tripsin i himotripsin.

1 2 3 4
GRAFIKON 2



GRAFIKON 3



ZAKLJUČAK

Određivanjem tiolskih grupa u enzimima tripsinu i himotripsinu Ellmanovom metodom¹ mogli smo zaključiti da vodeni rastvori ovih enzima sadrže malo tiolskih grupa koje mogu da se dokažu DNTB-om. Stajanjem na temperaturi $37,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ njihova količina se neznatno povećava. Ali, DMSO djeluje na promjenu broja tiolskih grupa u ispitivanim enzimima. Razni volumski procenti DMSO-a dovode do različitog povećanja broja ovih grupa. Kod tripsina, u 75%-tnom DMSO dolazi do obrazovanja maksimalnog broja tiolskih grupa. Povećanjem sadržaja DMSO-a broj »slobodnih« tiolskih grupa opada i kod oko 90%-tnog DMSO-a gotovo je ravan onom kod 0%-tnog DMSO-a.

Gotovo ista slika se dobiva kod himotripsina, samo se kod njega dobiva maksimalni broj tiolskih grupa koje mogu da se odrede reakcijom sa DNTB-om u području 50—80%-tnog DMSO-a.

LITERATURA

1. G. L. Ellman, *Arch. Biochem. Biophys.*, **82** (1959) 70.
2. R. L. Beamer, E. Wimm, R. E. Ledesman, *J. Pharm. Sci.*, **62** (1973) 4.
3. R. L. Beamer, J. E. Wynn, J. R. Bollins, R. E. Ledesman, *J. Pharm. Sci.*, **62** (1973) 1736.
4. A. I. Fink, *Biochemistry*, **12** (1973) 1736.
5. C. Contswgeorgopoluos, *Arch. Biochem. Biophys.*, **153** (1972) 199.
6. E. Gerhards, H. Gibian, L. Raspe, *Arzneimittel-Forsch.*, **15** (1965) 1295.
E. Gerhards, H. Gibian, *Ann. New York Acad. Sci.*, **141** (1967) 65.
7. C. Monder, *Ann. New York Acad. Sci.*, **141** (1967) 300.
8. Z. Pujic, B. Kamhi-Danon, J. Ignjatovic, *Glasnik hem. i tehnol. BiH*, **17** (1969) 57.
9. K. Dursun, A. Hadzic, R. Grujic, nepublikovan rad.

SUMMARY

**Determination of Sulfhydryl Groups of Trypsin and Chymotrypsin
under then Influence of Dimethylsulphoxide Solvent**

K. Dursun and M. iUljarevic

By Ellman methodi it is possible to determine sulfhydryl groups of trypsin and chymotrypsin enzymes.

It has been proved that dimethylsulphoxid (DMSO) solution influences the effects of trypsin and chymotrypsin. Different DMSO — concentrations cause variable increase in number of sulfhydryl groups.

On the basis of our experiments with trypsin it can be concluded that a maximum number of sulphhydryl groups is formed in the 75% solution of DMSO. With further increase of DMSO concentration the aibove number decreases, so that in 90% DMSO solution it is almost equal to the number in 0% DMSO. Almost the same result can be obtained with chymotrypsin. A maximum number of sulfhydryl groups has been obtained here in 75% solution of DMSO. With chymotrypsin the maximum is determined by reaction with DNTB and the concentration of DMSO solution ranges from 50 to 80% solution.

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

Received April 15, 1979.

VIJESTI

INFORMATION

Na proslavi 25-godišnjice Hemijskog instituta PMF, Univerziteta u Sarajevu, 14. aprila 1978. podijeljene su diplome nizu naučnih i privrednih ustanova s kojima je Institut ostvario uspješnu suradnju.
Tekst diplome:

HEMIJSKI INSTITUT

**PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U SARAJEVU**

Povodom 25-godišnjice rada Instituta dodjeljuje

Povelju

u znak priznanja za suradnju i zasluge u razvoju

HEMIJSKOG INSTITUTA

Sarajevo 14. aprila 1979.

Predsjednik Savjeta

Direktor Instituta

Pregled aktivnosti članova Hemijskog instituta PMF Univerziteta u Sarajevu od 1953. do 1978.

Broj odje- ljenja	Broj surad- nika	Objavljeni naučni radovi u časopisima			Održani referati na kongresima u			Naučni projekti	
		g	S>	3	3	Si	gotovi	u radu	
		3	§	3	ff	1	0		
		18	α _M	in	ff	1	0		
	51	262	43	305	178	47	225	62	

Napomena: U 25 volumena Glasnika hemičara i tehnologa BiH objavljeno je 2.063 stranice naučnih i visokostručnih radova, ostalog sadržaja 364 strane, ukupno je, dakle, u 25 volumena Glasnika objavljeno 2.427 stranica teksta.

VI. JUGOSLAVENSKI KONGRES ZA CISTU I PRIMIJENJENU HEMIJU
JUGOSLAVENSKI KONGRES ZA HEMIJU I HEMIJSKU TEHNOLOGIJU

Od 10. do 13. IX 1979. održan je u Sarajevu Jugoslavenski kongres za hemiju i hemijsku tehnologiju, odnosno VI jugoslavenski kongres za čistu i primijenjenu hemiju.

Na kongresu su održana tri plenarna predavanja, a ukupno je bilo prijavljeno 515 predavanja. Od toga je iz Bosne i Hercegovine bilo 117 odnosno 22,7% referata, od čega iz Sarajeva 58, a iz ostalih gradova naše republike 59 referata.

Osim predavanja i referata održana je konferencija okruglog stola s ovom tematikom:

- Aktuelni problemi naučno-nastavnog, naučnoistraživačkog i proizvodnog rada.
- Samoupravno povezivanje između naučnoistraživačkog, naučno-nastavnog i proizvodnog rada.
- Dostignuća u kvalitetnijim ofolicima integracije univerziteta i proizvodnog rada.
- Politika korištenja naučnoistraživačkog potencijala.
- Slobodna razmjena rada i zadaci SIZ-ova za visoko obrazovanje i naučni rad.
- Naučno tehnička informacija kao nerazdvojni dio unapređenja proizvodnosti.

S A D R Ź A J

Sedamdesetgodišnjica života profesora dr Franje Krleže, glavnog urednika Glasnika hemičara i tehnologa BiH	3
J. Savić i M. Savić: Konstante stabilnosti 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-karboksilato-kompleksa Zn(II), Cd (II) i Pb (II)	5
J. Grujić-Vasić, S. Ramić, T. Minić i E. Kovač; Prilog poznavanju saponina: Ispitivanje saponina jagorčevine — <i>Primula acaulis</i> (L.) Grufb	13
V. Đurkin: Kiselinsko-bazne osobine timolftaleina u sulfatnoj kiselini — Spektrofotometrijsko određivanje konstanti ravnoteža	19
H. Huseljić i N. Huseljić: Ispitivanje reoloških svojstava oleogel sistema litium-12-hidrotasiaktadekanat/ugljikovodici petrolejskog (mineralnog) ulja	27
Lj. Krstulović, B. Kulušić, N. Ciković, L. Kaštelan i M. Karšulin: Istraživanja korozije čeličnog materijala utisnutog u drvo u slanom mediju i njegova zaštita	32
B. Škundrić, T. Ribar, N. Čegar i J. Penavin: Konstanta disocijacije antranikie kiseline u mješovitim rastvaračima	41
V. Vatrenjak-Velagić i F. Krleža: Komparacija nekih metoda apsorpcione spektrofotometrije na bazi određivanja aluminijuma u standardima čelika	45
T. Kilalić i S. Ramić: Sadržaj glikogena u jetri i mišićima albino štakora pod uticajem penicilina V i streptomicina	55
S. Kuljak: Izlučivanje ³⁵ S mokraćom u obliku anorganskog sulfata 24 časa nakon intoksikacije miševa parama C ³⁵ S ₂	59
V. Đurkin: Kiselinsko-bazine ravnoteže nekih kiselih trifenilmetanskih boja u sulfatnoj kiselini. Spektrofotometrijsko određivanje pK	65
B. Škundrić, J. Penavin i N. Čegar: Studij adsorpcije na Al ₂ O ₃ u zavisnosti od specifičnijoj površini	71
A. Papo: Rastvorljivost KCl, KNO ₃ i KC ₁₀ u mješovitom rastvaraču dimetil-sulfoksid—voda	81
K. Dursun i M. Uljarević: Određivanje tiolskih grupa tripsina i himotripsina u rastvoru dimetilsulfoksid—voda	85

V I J E S T I

Proslava 25-godišnjice Hemijskog instituta PMF-a Univerziteta u Sarajevu	C1
Pregled aktivnosti članova Hemijskog instituta PMF-a od 1953—1978. godine	C1
VI jugoslovenski kongres za čistu i primijenjenu hemiju — Jugoslavenski kongres za hemiju i hemijsku tehnologiju	C2

CONTENTS

D.: At 70-Anniversary of Prof. Dr Franjo Krleza, Editor in Chief of Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina	3
J. Savic and M. Savic: The Stability Constants of 1,3,4,5-Tetrahydroxycyclohexanecarboxylate complexes of Zn (II), Cd (II) and Pb (II)	5
J. Grujic-Vasic, S. Ramie, T. Minic and E. Kovac: The investigations of the Saponins <i>Primula acaulis</i> (L.) Grufb.	13
V. Surkin: Acid-base Properties of Thymolphthalein in Sulphuric Acid. Spectrophotometric Determination of Equilibria Constants	19
H. Huseljic and N. Huseljic: Rheological Properties of Oleogel Systems of Lithium-12-hydroxyoctadecate/Mineral Oil Hydrocarbons	27
Lj. Krstulovic, B. Kulusic, N. Cikovic, L. Kastelan and M. Karsulin: Corrosion Investigation of Steel Materials Implanted in the Wood in a Salt Medium and its Protection	32
B. Skundric, T. Ribar, N. Cegar and J. Penavin: The Dissociation Constants of Anthranilic Acid in Mixed Solvents	41
V. Vatreanjak-Velagic and F. Krleza: Comparison of some Methods of Absorption Spectrophotometry for Determination of Aluminium in Standard Steel Samples.	45
T. Kilalic and S. Ramie: Glycogen Content in the Liver and Muscles of Albino Rats under the Influence of Penicillin V and Streptomycin	55
S. Kuljak: Urinary Excretion of ³⁵ S in the Form of Inorganic Sulphate 24 Hours After Intoxication of Mice with C ³⁵ S>.	59
V. Durkin: Acid-base Equilibria of some Acid Triphenylmethane Dyes in Sulphuric Acid. Spectrophotometric Determination of pK	65
B. Skundric, J. Penavin and N. Cegar: Adsorption Study of Al ₂ O ₃ Depending upon Specific Area	71
A. Papo: The Solubility of KCl, KNO ₃ and KClO ₄ in Mixed Dimethylsulphoxide—Water Solvent.	81
K. Dursun and M. Uljarevic: Determination of Sulfhydryl Groups of Trypsin and Chymotrypsin under the Influence of Dimethylsulphoxide Solvent	85
Information	Cl—C2

**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, Univerzitet u Sarajevu,
71000 Sarajevo, V. Putnika 43

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