

YU ISSN G367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

# GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA  
BOSNE I HERCEGOVINE

27/28

SARAJEVO  
YUGOSLAVIA  
1983-1981

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 27-2S 7-144 Ai-A2

25. G7. 1983.

YU ISSN Ö367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

# GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA  
BOSNE I HERCEGOVINE

27/28

SARAJEVO  
YUGOSLAVIA  
198Ö — 1981

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 27—28 7—144 A1—A2

25. Ö7. 1983.

BULLETIN OF THE CHEMISTS AND TECHNOLOGISTS  
SOCIETY OF BOSNIA AND HERZEGOVINA

Sarajevo, Yugoslavia \_\_\_\_\_ Volume 27/28<sup>A</sup>(1980-81)

Izdaje Savez hemičara i tehnolooga Bosne i Hercegovine  
i Kemijski 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  
**Milka Milenković, Vladimir Milićević, Anica Nikolin, Zdravko Pujić,  
Tibor Ribar, Momir Savić**

Članovi savjeta redakcije — Members of the Editorial Committee  
**M. Glavaš, M. Horgas, Č. Jelačić, M. Milenković, V. Milićević, M. Trković**

Adresa redakcije — Editorial Office

**REDAKCIJA GLASNIKA HEMIČARA I TEHNOLOGA  
BOSNE I HERCEGOVINE  
(Krunoslava Dursun)**

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Sarajevo,  
Vojvode Putnika 43

Poruke koje je uputio Predsjednik Socijalističke Federativne Republike Jugoslavije JOSIP BROZ TITO svim hemičarima i tehnolozima na:

XXXIV Internacionalnom kongresu industrijske hernije, održanom u Beogradu od 22. — 29. septembra 1963. godine.

II Jugoslovenskom kongresu za čistu i primjenjenu herniju, održanom u Beogradu od 16. — 19. juna 1966. godine, i na

I Jugoslovenskom kongresu za industrijsku herniju, održanom u Beogradu od 10. — 14. juna 1966. godine.

PRETSEDNIK REPUBLIKE

XXXIV INTERNACIONALNOM KONGRESU  
INDUSTRIJSKE HERMIJE

Drago mi je što mi se pruža prilika da pozdravim učesnike XXXIV Medjunarodnog kongresa industrijske hernije u Beogradu i da im poželim uspješan rad.

Imajući u vidu dosadašnja dostignuća u oblasti hernije, koja je u današnje vrijeme postala jedna od fundamentalnih grana u nauci i privredi, i posebno perspektivni razvoj industrijske hernije, ja se nadam da će ovaj medjunarodni kongres doprinijeti daljem razvoju naučne misli i praktične primjene naučnih ostvarenja na ovom tako važnom sektoru. Od posebnog su značaja istraživanja i unapredjenje ove industrije u zemljama u razvoju, o'čemu će Kongres, nadam se,, zauzeti pozitivne stavove.

rije, aktivnost nauč,  
pore koje činimp<sup>A</sup>za

PRESEDIK REPUBLIKE

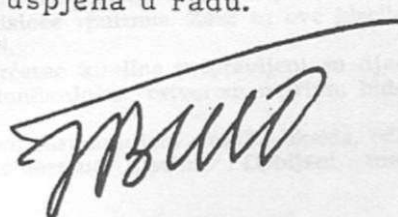
II JUGOSLOVENSKOM KONGRESU ZA  
ČISTU -I PRIMJENJENU HEMIJU

Sa zadovoljstvom koristim priliku da pozdravim učesnike II jugoslovenskog kongresa za čistu i primjenjenu hemiju.

Vanredno cijeneći-ulogu hemije u dosadašnjem razvitku i materijalnom napretku naše zemlje, smatram da će njen uticaj u narednom periodu biti šve veći. Vaš skup je utoliko značajniji što se održava u vrijeme kada mi, sprovodeći privrednu reformu, želimo da ostvarimo i što potpuniju modernizaciju naše industrije. Za hemijsku industriju ovo je naročite bitno, jer nije dovoljno samo usavršiti tehnologiju, nego je potrebno ići u korak i sa osvajanjem novih procesa i proizvoda.

Sada, kada se borimo da neposredni proizvođači samostalno odlučuju o proizvodnoj politici svoje radne zajednice, smatram da će i ovaj kongres, razmatranjem postavljenih problema, pružiti nove mogućnosti za primjenu naučnih dostignuća u našoj privredi i za dalje proširenje saradnje naših naučnika i stručnjaka.

Učesnicima kongresa i svima koji rade u oblasti čiste i primjenjene hemije želim mnogo uspjeha u radu.



PREDSEDNIK REPUBLIKE

Beograd, 7. maja 1969... godine

I JUGOSLOVENSKOM KONGRESU  
ZA INDUSTRIJSKU HEMIJU

Osjećam zadovoljstvo što mogu da pozdravim učesnike Prvog jugoslovenskog kongresa za industrijsku hemiju, uvjeren da će vaš kongres predstavljati značajan doprinos daljem razvoju naše hemijske nauke i industrije, koji je od izvanrednog značaja za naš opšti prosperitet.

Ogromnu vrijednost vaših napora ja vidim u riješenosti da hemijskoj industriji obezbijedite progres kroz nauku, kao jedinu realnu alternativu. Drago mi je, takodje, što nastojite da se integrišu ne samo proizvodjački nego i istraživački kapaciteti. To je najefikasniji put da se, na naučnoj osnovi, ostvare čim veći proizvodni rezultati.

Svim učesnicima Kongresa želim uspjeh  
u radu.

**KONSTANTE STABILNOSTI KOMPLEKSA CINKA (II), KADMIUMA  
(II) I OLOVA (II) SA METOKSIACETATOM I ETOKSIACETATOM**

J. Hasanović and J. Savić

Primljeno, 14. aprila 1981.

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

Konstante stabilnosti kompleksa cinka (II), kadmiuma (II) i olova (II) sa metoksiacetatom i etoksiacetatom u vodenim rastvorima određene su potencioimetrijskom metodom određivanja koncentracije slobodnog jona. Mjerenja su vršena pri konstantnoj, jonskoj sili  $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$ , koja je postizana dodavanjem odgovarajuće količine natrium perhlorata, i konstantnoj temperaturi  $(298.2 \pm 0,1) \text{ K}$ . Konstante stabilnosti nagrađenih kompleksa dobijene su grafičkom metodom S. Fronaeus-a, a zatim rafinirane pomoću elektronskog računara, prema programu »Gauss Z« od R. S. Tobin.

Kompleksi cinka (II), kadmiuma (II) i olova (II) sa etoksiacetatima istraživani su relativno malo, dok metoksiacetato-kompleksi ovih metalnih jona, prema literaturnim podacima, nisu uopšte istraživani. Konstante stabilnosti etoksiacetato-kompleksa Cd (II) i Zn (II) određivane su potencioimetrijski<sup>1,2</sup> kao i metodom direktne kalorimerije<sup>3</sup>.

EKSPERIMENTALNI DIO

Reagensi

Sve hemikalije korištene u ovom radu bile su čistoće »pro analysi«, izuzev metoksi- i etoksisirćetne kiseline koje su bile čistoće »purum«. Zato su ove kiseline čišćene dvostrukom destilacijom u vakuumu<sup>4</sup>.

Rastvori pufera- metoksisirćetne i etoksisirćetne kiseline pripremljeni su djelimičnom neutralizacijom rastvora kiseline sa standardnim rastvorom natrium hidroksida.

Rastvori metalnih perhlorata su pripremljeni rastvaranjem cink(II)oksida, odnosno kadmium (II)-i olovo (II)-lkarbonata u perhloratnoj kiselini. Dobijeni me-



talni perhlorati su dva puta prekrystalisani iz redestilovane vode. Koncentracija  $Zn^{2+}$  i  $Cd^{2+}$ -jona u rastvoru njihovih perhlorata određena je elektrogravimetrijski<sup>5</sup>, a koncentracija  $Pb^{2+}$ -jona u rastvoru olovo (II)-perhlorata gravimetrijski, taloženjem olova u obliku  $PbCrO_4$ .

Koncentracija viška perhloratne kiseline u rastvorima metalnih perhlorata određena je potenciometrijski po metodi A. Sandell-a<sup>4</sup> i po metodi E. A. Polak-a.<sup>6</sup>

### Aparatura

Za mjerenje elektromotornih sila korišten je digitalni voltmetar »Dynamco« DM 2022 S, sa visokom preciznošću mjerenja od 0,01 mV.

Kinhidronske elektrode su bile izradene od zlata kao metalnog vodiča, a čišćene spaljivanjem u alkoholnom plamenu.

Električni kontakt između polućelija uspostavljan je pomoću sonog mosta jednostavne U konstrukcije, čiji su krajevi bili izvučeni u tanke kapilare i koji je bio ispunjen rastvorom natrium perhlorata koncentracije  $c=2,00 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Za održavanje konstantne temperature titrovanih rastvora korišćene potenciometrijske ćelije imale su dvostruke zidove za cirkulaciju vode iz termostata.

U toku titracija rastvori su miješani magnetnim miješalicama. Miješanje je prekidano neposredno pred očitavanje elektromotornih sila.

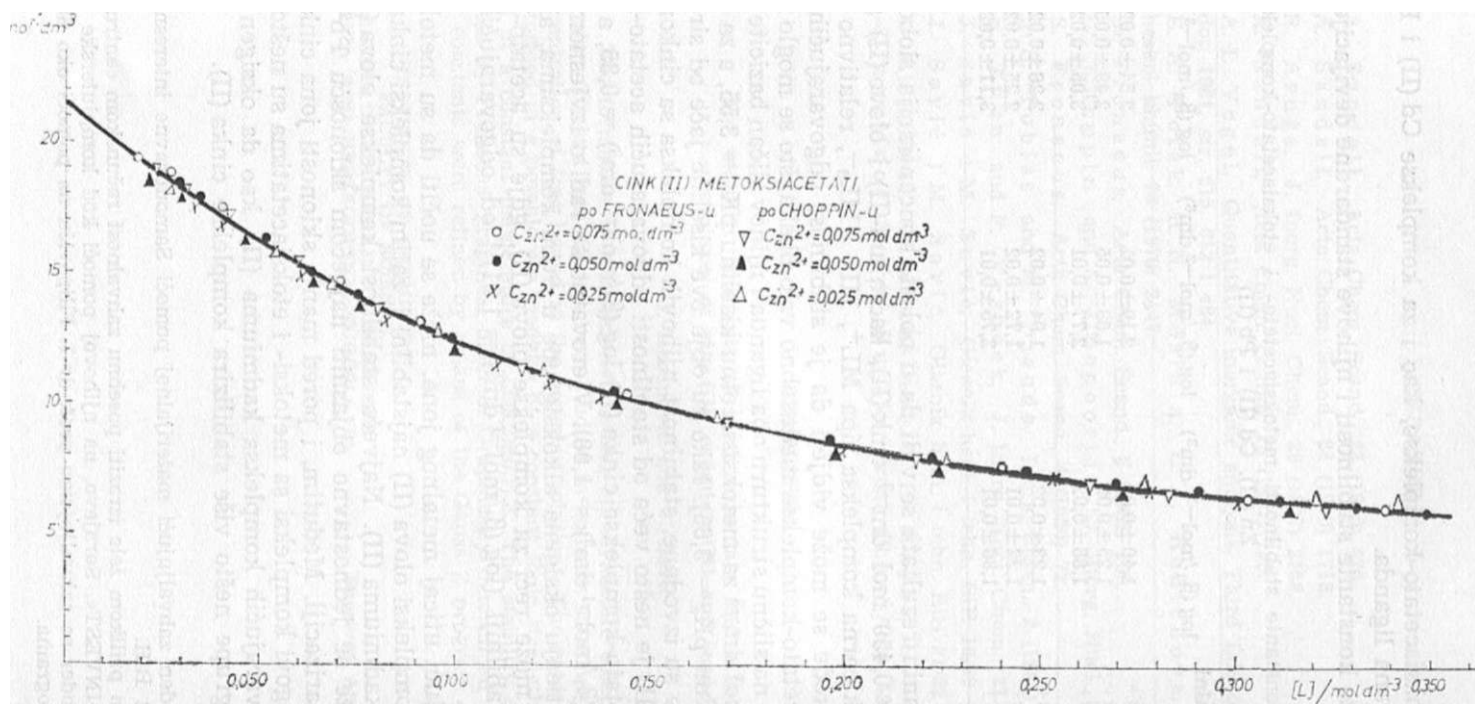
Titracije su vršene mikropipetama »Metrohm« E 457, sa preciznošću od  $\pm 0,001 \text{ cm}^3$ .

### Način rada

Za titracije je korišćena Fronaeus-ova<sup>7</sup> titraciona tehnika sa dvije polućelije i Choppin-ova<sup>8</sup> titraciona tehnika sa tri polućelije u seriji. Titracije su izvedene sa tri različite koncentracije metalnih jona (0,025, 0,050 i 0,075  $\text{mol dm}^{-3}$ ). Mjerene elektromotorne sile bile su stabilne i kod ponovljenih titracija mogle su se reprodukovati unutar 0,2 mV. Iz izmjerenih elektromotornih sila izračunavana je koncentracija hidrogen jona u rastvorima metalnih kompleksa i puferskim otopinama liganadsi, a pomoću njih i koncentracija slobodnog liganda, [L], i prosječan broj liganada vezanih na jedan metalni jon, n. Kod izračunavanja su korišćene srednje vrijednosti elektromotornih sila dobijene od najmanje tri titracije. Pomoću n i [L] vrijednosti, grafičkom metodom S. Froinaeus-a<sup>9</sup> određene su konstante stabilnosti nagrađenih kompleksa, koje su, zatim, rafinirane prema programu »Gauss Z« od R. S. Tobias-a<sup>10</sup>. Način izračunavanja, kao i oznake korišćene u ovom radu, opisani su ranije<sup>11-13</sup>.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1. prikazane su vrijednosti  $n / [L]$  u zavisnosti od koncentracije slobodnog liganda [L], dobijene prema tehnikama Fronaeus-a i Choppin-a za  $Zn(II)$  — metoksiacetato-komplekse uz tri različite koncentracije metalnog jona. Iz slike se vidi da se vrijednosti  $n/[L]$  međusobno veoma dobro slažu, što znači, da titraciona tehnika praktična nema uticaja na rezultate istraživanja i da u istraživanim sistemima nije dolazilo do građenja polinuklearnih kompleksa. Ovo je potvrđeno i vrlo dobrim slaganjem konstanti stabilnosti kompleksa dobijenih za različite tehnike i različite koncentracije metalnih jona. Potpuno ista slika se dobija



Slika 1. — kao funkcija [L] za sistem Zn (II) — metoksiacetat

i za Zn (II)-etoksiacetato-ikomplekse, kao 1 za komplekse Cd (II) i Pb (II) sa oba istraživana liganda.

Izračunate konstante stabilnosti i njihove standardne devijacije date su u tabeli 1.

Tabela 1. Konstante stabilnosti metoksiacetato- i etoksiacetato-kompleksa Zn (II), Cd (II) i Pb (II)

Ligand	Atalni	$\log (0, / \text{mol} \cdot \text{dm}^3)$	$\log (p2 / \text{mol} \cdot \text{dm}^3)$	$\log (p3 / \text{mol} \cdot \text{dm}^3)$
Metoksiacetat	Zn <sup>2+</sup>	1,40±0,02	2,19±0,01	2,54±0,02
	Cd <sup>2+</sup>	1,25±0,02	1,68±0,05	2,49±0,05
	Pb <sup>2+</sup>	1,86±0,02	2,77±0,01	3,05±0,02
Etoksiacetat	Zn <sup>2+</sup>	1,23 ±0,02	1,94±0,02	2,26±0,02
	Cd <sup>2+</sup>	1,22±0,01	1,72 ±0,02	2,25±0,02
	Pb <sup>2+</sup>	1,86 ±0,01	2,75 ±0,01	3,11 ±0,02

Iz prikazanih rezultata se vidi da u oblasti koncentracija slobodnog liganda do oko 0,450 mol dm<sup>-3</sup> cink (II), kadmium (II) i olovo (II) grade po tri mononuklearna kompleksa tipa ML<sup>+</sup>, ML<sub>2</sub> i ML<sub>3</sub><sup>-</sup>, relativno male stabilnosti. Takođe se može vidjeti da je stabilnost odgovarajućih metoksi- i etoksiacetato-kompleksa međusobno vrlo bliska, što se moglo i očekivati obzirom na sličnu strukturu oba liganda i njihov sličan bazicitet (pri jonskoj sili 2 imol dm<sup>-3</sup> za metoksisirćetnu kiselinu pKa = 3,55, a za etoksisirćetnu kiselinu pKa = 3,65). Iako su obje ove kiseline jače od sirćetne kiseline od koje su izvedene, stabilnost njihovih kompleksa sa cinkom (II) i kadmiumom (II) je nešto veća od stabilnosti odgovarajućih acetato-kompleksa<sup>14</sup> (za acetato-komplekse cinka (II)  $\log (K / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3) = 0,85$ , a kadmiuma (II)  $\log (K / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3) = 1,08$ ). Vjerovatno se radi o izvjesnom stabilizirajućem uticaju oksigena alkoksigrupe u ovim kompleksima, ali se to, izgleda, ne može reći za komplekse olova (II), gdje su acetato-kompleksi nešto stabilniji ( $\log (K / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3) = 1,91$ )<sup>14</sup> od odgovarajućih alkoksi-acetata.

Razmatrajući uticaj metalnog jona, može se uočiti da su metoksi- i etoksiacetato-kompleksi olova (II) najstabilniji, zatim kompleksi cinka (II), pa kompleksi kadmiuma (II). Najveća stabilnost kompleksa olova (II) u ovom nizu može se jednostavno objasniti najvećom sklonošću Pb<sup>2+</sup> — jona prema polarizaciji. Međutim, i pored manje sklonosti jona cinka ka polarizaciji, njegovi kompleksi sa metoksi- i etoksiacetatima su nešto stabilniji od odgovarajućih kompleksa kadmiuma (II), kao da oksigen metoksi- i etoksi-grupe nešto više stabilizira komplekse cinka (II).

Rad je izrađen zahvaljujući materijalnoj pomoći Samoupravne interesne zajednice nauke SR BiH.

Autori ovom prilikom žele izraziti posebnu zahvalnost računskom centru preduzeća »ENERGOINVEST«, Sarajevo, na njihovoj pomoći kod kompjuterske obrade podataka. Također se zahvaljujemo prof. dr I. Filipoviću na pomoći oko dobave kompjuterskog programa.

## LITERATURA

1. A. Sandell, Acta Chem. Scand., 23 (1969) 478.
2. A. Sandell, Acta Chem. Scand., 24 (1970) 1718.
3. R. Aruga, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 2159.
4. A. Sandell, Acta Chem. Scand., 15 (1961) 190.
5. A. I. Vogel, Quantitative inorganic analysis, Third Edition, Longmans, London 1961, str. 615, 612 i 484.
6. E. A. Polak, R. N. Musihin, L. A. Rodionova, Zhurnal analiticheskoi khimii, 25 (1970) 2447.
7. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 6 (1952) 100.
8. G. Choppin and J. Clapoorian, J. Inorg. Nucl. Chem., 22 (1961) 97.
9. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 4 (1950) 72.
10. R. S. Tobias and M. Yasuda, Inorg. Chem., 2 (1963) 1307.
11. H. Thun and F. Verbeek, J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 1813.
12. J. Savic i M. Savic, Glasnik hem. i tehn. BiH 19/20 (1971-72) 32.
13. J. Savic i M. Savic, Glasnik hem. i tehn. BiH 21/22 (1973-74) 17.
14. I. Filipovic, T. Matusinovic, B. Mayer, I. Piljac, B. Bach-Dragutinovic i A. Bujak, Croat. Chem. Acta, 42 (1970) 541.

## SUMMARY

**The stability constants of methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of zinc (II), cadmium (II) and lead (II)**

J. Hasanovic and J. Savic

The formation of methoxyacetate and ethoxyacetate complexes with zinc (II), cadmium (II) and lead (II) has been studied in aqueous solutions by determining the concentration of free ligand in the complex solutions. The measurements have been performed in a perchlorate medium of a constant ionic strength  $I = 2,00 \text{ mol dm}^{-3}$  and at a constant temperature of  $(298,2 \pm 0,1) \text{ K}$ . The stability constants were evaluated by Fronaeus' graphical method. Graphically determined values of the stability constants were refined by means of the Gauss Z program due to R. S. Tobias.

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

Received April 14. 1981.

**KONSTANTE STABILNOSTI KOMPLEKSA KOBALTA (II) I NIKLA (II)  
SA 1, 3, 4, 5-TETRAHIDROKSICIKLOHEKSANKARBOKSILATOM**

G. Đoković i J. Savić

Primljeno 14. aprila 1981.

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

Konstante stabilnosti kompleksa kobalta (II) i nikla (II) sa 1, 3, 4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilatnom određene su metodom potenciometrijske titracije. Mjerenja su izvedena u vodenim rastvorima konstantne jonske jakosti  $1 = 2,00 \text{ mol dm}^{-3}$ , koja je postizana dodavanjem određene količine natrium-perhlorata, i uz konstantnu temperaturu od  $(298, 2 \pm 0,1) \text{ K}$ . Konstante stabilnosti ispitivanih kompleksa određene su Fronaeus-ovom grafičkom metodom, a zatim rafinisane na elektronskom računaru UNIVAC 1110 primjenom Gauss Z programa.

Kompleksi metala sa cikloheksankarboksilatnim ligandima su do sada ispitivani veoma malo. Tako su sa 1, 3, 4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilatnom istraživani samo kompleksi lantanidnih elemenata<sup>1</sup> i kompleksi cinka (II), kadmiuima (II) i olova (II)<sup>2</sup>. Ovaj rad predstavlja proširenje istraživanja i na komplekse kobalta (II) i nikla (II) sa ovim Ugandom.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sve hemikalije upotrijebljene u ovom radu bile su analitičkog stepena čistoće, osim 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilne kiseline, koja je bila čistoće pufurum (proizvodnje »Fluka«).

Rastvor pufera 1, 3, 4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilne kiseline i njene natriumove soli koncentracijskog odnosa 1:1 pripremljen je parcijalnom neutralizacijom rastvora kiseline sa natrium-hidroksidom. Koncentracija organske kiseline u puferu provjerena je titracijom sa standardnim rastvorom natrium-hidroksida.

Perhlorati kobalta (II) i nikla (II) su pripremani rastvaranjem nitrata ovih metala u suvišku perhloratne kiseline i isparavanjem rastvora s perhloratnom kiselinom do potpunog uklanjanja nitratne kiseline. Metalni perhlorati su zatim dva puta prekrystalisani iz redestilovane vode. Koncentracija metala u rastvorima perhlorata je određena elektrogravimetrijski<sup>3</sup>, a koncentracija preostale slobodne per-

hloratne kiseline potenciometrijski, titracijom sa standardnim rastvorom natrium-hidroksida.

Za postizanje konstantne jonske jakosti  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  korišćen je rastvor natrium-perhlorata.

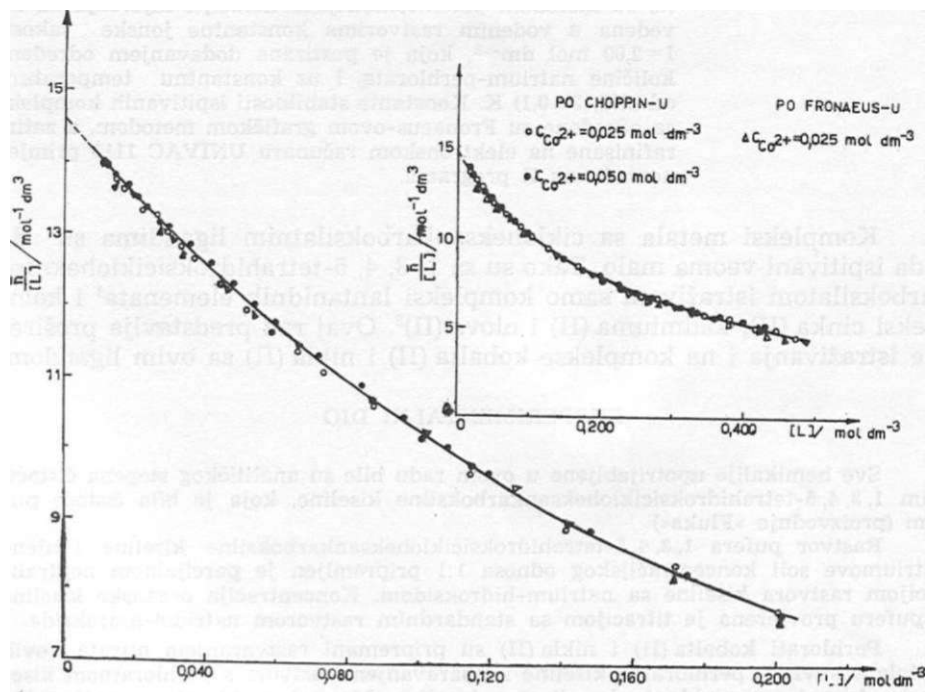
Konstante stabilnosti ispitivanih kompleksa dobivene su primjenom metode potenciometrijske titracije i to određivanjem ravnotežne koncentracije slobodnog liganda u rastvorima kompleksa. Koncentracija slobodnog Uganda je određena indirektno na osnovu mjerenja koncentracije hidrogen jona u rastvoru pufera i u rastvoru metalnih kompleksa. Titracije su vršene primjenom dvije titracione tehnike, prema Fronaeus-u<sup>4</sup> sa dvije polućelije i prema Choppin-Chopoorian-u<sup>5</sup> sa tri polućelije u seriji. Navedene tehnike mjerenja, primijenjena aparatura, način rada i izračunavanja opisani su u ranijim radovima<sup>5-7</sup>. Za svaki sistem su izvedene najmanje tri titracije. Mjerene elektromotorne sile su bile stabilne i mogle su se reprodukovati unutar 0,2 mV. Za izračunavanja su korišćene srednje vrijednosti elektromotornih sila.

Svi eksperimenti su izvedeni pri konstantnoj temperaturi  $(298,2 \pm 0,1) \text{ K}$ .

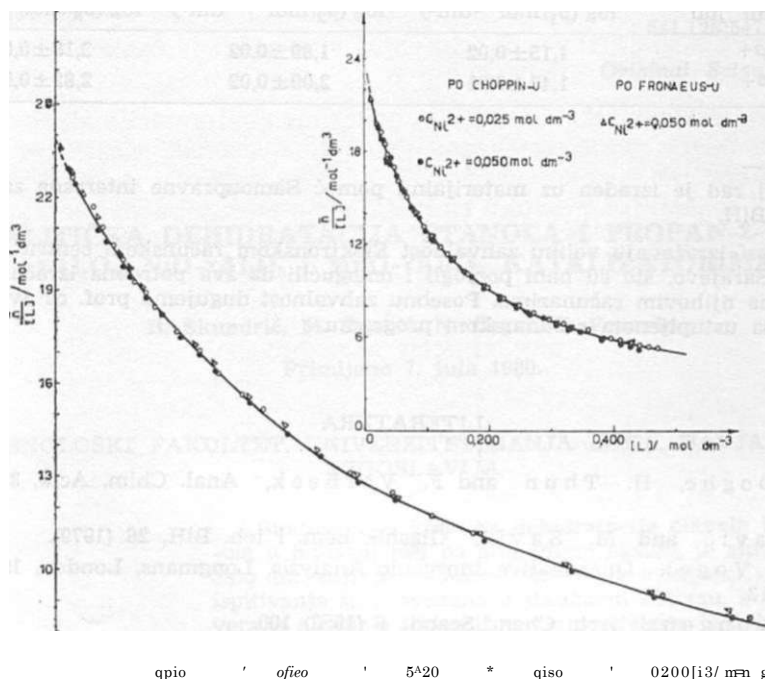
Kumulativne konstante stabilnosti kompleksa određene su Fronaeus-ovom<sup>8</sup> grafičkom metodom, a grafički dobivene vrijednosti konstanti zatim rafinisane pomoću računara primjenom programa Gauss Z od R. S. Tobias-a<sup>9</sup>.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Krive građenja kompleksa  $n/[L] = f([L])$  su prikazane na slikama 1 i 2.



Slika 1. Promjena  $n/[L]$  u zavisnosti od  $[L]$  za sistem Co(II) 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilat



Slika 2. Promjena  $n/[L]$  u zavisnosti od  $[L]$  za sistem Ni(II)-1, 3, 4, 5-tetrahidroksi-cikloheksankarboksilat

Kako se iz slika može vidjeti, ove krive se za različite koncentracije metalnih jona i za različite titracione tehnike međusobno dobro slažu, što ukazuje da u ispitivanim sistemima nije dolazilo do nastajanja polinuklearnih kompleksa i da titraciona tehnika nema uticaja na eksperimentalne rezultate.

U ispitivanom području koncentracije liganda do oko 0,450 mol  $\text{dm}^{-3}$ , kobalt(II) i nikal (II) sa 1, 3, 4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilatom grade po tri mononuklearna kompleksa. Računski dobivene kumulativne konstante stabilnosti ispitivanih kompleksa sa odgovarajućim standardnim devijacijama date su u tabeli 1.

Na osnovu veličina dobivenih konstanti stabilnosti, vidi se da su nagrađeni kompleksi relativno slabi. Kompleksi nikla (II) su nešto stabilniji od odgovarajućih kompleksa kobalta (II), a upoređenjem sa ostalim, ranije istraživanim kompleksima<sup>2</sup> dobij a se red stabilnosti:

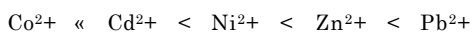


Tabela 1. Konstante stabilnosti 1, 3, 4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilato-kompleksa Co(II) a Ni(II)

Metalni jon	$\log (A/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)$	$\log (p_0/\text{mol}^{-2}\text{dm}^6)$	$\log ((33/\text{mol}^{-3}\text{dm}^9))$
Co <sup>2+</sup>	1,15±0,02	1,89±0,02	2,18±0,02
Ni <sup>2+</sup>	1,47±0,01	2,09±0,02	2,82 ±0,02

Ovaj rad je izrađen uz materijalnu pomoć Samoupravne interesne zajednice nauke SRBiH.

Autori izražavaju veliku zahvalnost Elektronskom računskom centru Energoinvest-a, Sarajevo, što su nam pomogli i omogućili da sva potrebna izračunavanja izvršimo na njihovim računarima. Posebnu zahvalnost dugujemo prof. dr Ivanu Filipoviću na ustupljenom računarskom programu.

#### LITERATURA

1. W. Ooghe, H. Thun and F. Verbeek, Anal. Chim. Acta, **39** (1967) 397.
2. J. Savic and M. Savic, Glasnik hem. i teh. BiH, **26** (1979).
3. A. J. Vogel, Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, London, 1966, str. 608, 613.
4. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., **6** (1952) 100.
5. G. R. Choppin and J. A. Chopporian, J. Inorg. Nucl. Chem., **22** (1961) 97.
6. H. Thun and F. Verbeek, J. Inorg. Nucl. Chem., **27** (1965) 1813.
7. J. Savic and M. Savic, Glasnik hem. i teh. BiH, **1a/20** (1971-72) 31, ibid. **21/22** (1973-74) 17.
8. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., **4** (1950) 72.
9. R. S. Tobias and M. Jasuda, Inorg. Chem. **2** (1963) 1307.
10. H. Irving and R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., (1953) 3192.

#### SUMMARY

##### The Stability Constants of 1, 3, 4, 5-Tetrahydroxycyclohexanecarboxylate Complexes of Cobalt (II) and Nickel (II)

G. Bokovic and J. Savic

The formation of the complexes of Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions with 1, 3, 4, 5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylate has been investigated potentiometrically. The stability constants of the complexes have been obtained by Fronaeus' graphical method and refined using the least square procedure »Gauss Z« due to R. S. Tobias.

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

Received April 14, 1981.



**KATALITICKA DEHIDRATACIJA ETANOLA I PROPAN-2-OLA NA  
YA1203, NiO-TA1203 i MnO-rALOj KATALIZATORIMA<sup>1</sup>**

B. Škundrić, M. Španić, N. Čegar, J. Penavin

Primljeno 7. jula 1980.

TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET BANJA LUKA, BANJA LUKA.  
JUGOSLAVIJA

Studirana je kinetika dehidracije etanola i propan-2-ola u plinskoj fazi na aluminium oksidu, te aluminium oksidu na koji je nanesen nikl(II)-ili mangan(II)-oksid. Sva ispitivanja su provedena u statičkom sistemu, a brzina konverzije alkohola i identifikacija produkata je dobivena plinskom kromatografijom. Dehidracijom etanola nastaju dietil eter i eten, a kada se reakcija vodi na katalizatorima kod kojih je nanesen oksid metala nastaju i male količine butena.

Dehidracija propan-2-ola je dala kao produkte propen i diizopropil eter (u maloj količini), a dehidrogenacija i male količine acetona.

Katalitička dehidracija nižih alifatskih alkohola na aluminium oksidu je bila predmet mnogih istraživanja<sup>1-5</sup>. Općenito je prihvaćen mehanizam dehidracije, koji uključuje kisela i bazna mjesta na površini oksida.<sup>1</sup> U reakciji metanola i etanola, alkoholi su adsorbirani na oba tipa aktivnih centara i kombinacijom dvaju susjednih alkoksidnih grupa nastaje eter.<sup>6,7</sup> Kemisorpcijom alkohola na kiselome centru se polarizira C-O veza, a u kojoj mjeri dolazi do njenog kidanja u adsorbiranom kompleksu ovisi o strukturi alkohola, jakosti kiseloga centra i temperaturi. Pri kemisorpciji na bazni centar (oksidni anion na površini) nastaje vodikova

<sup>1</sup>) Rad je raden uz finansijsku pomoć Republičke zajednice za naučni rad SRBiH.

veza što povećava nukleofilnost kisika dotične molekule alkohola. Ovakva molekula predstavlja alkoksid u začetku<sup>3</sup> i ona reagira sa adsorbiranim karbonium ionom, te kao produkt nukleofilne supstitucione reakcije nastaje eter. Alternativno, molekula alkohola adsorbirana na kiselome centru gubi proton i nastaje alken. Selektivnost eter/alken je funkcija termičke stabilnosti površinskih alkoksida.<sup>4</sup>

Literaturni podaci o kinetičkim pokusima dehidratacije alkohola odnose se na razne protočne sisteme. Međutim, svi naši eksperimenti su rađeni u statičkom sistemu, reakcija je praćena u dužem vremenskom intervalu, ali reaktanti i produkti su u stalnome međusobnom kontaktu, što znači da može doći do promjene brzine i toka reakcije, odnosno distribucije dobivenih produkata.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

##### Katalizatori

Kao polazni materijal je poslužio aluminium hidroksid, međuprodukt u proizvodnji glinice Fabrike glinice iz Mostara S. Radi toga je uzorak sadržavao onečišćenja (4230 ppm Na, 254 ppm Fe, 60 ppm Si, 25 ppm Ti i 197 ppm Zn).

Zaren je 12 sati na temperaturi 673 K i određena je specifična površina dobivenoga  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BET metodom. NiO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MnO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su pripremljeni impregnacijom iz vodene otopine nik(II)-ili mangan(II)nitrata<sup>8</sup>.

TABELA I  
Karakteristike oksidnih katalizatora

uzorak katalizatora	specifična površina SP/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
TAI2O3	196,2
NiO- $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1% NiO)	183,0
NiO- $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% NiO)	177,7
NiO- $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20% NiO)	159,8
MnO- $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% MnO)	164,5

##### Kinetička mjerenja

Svi pokusi su provedeni na visokovakuumskoj liniji za praćenje reakcija u plinskoj fazi<sup>9</sup>. U reakcionoj posudi volumena  $97,40 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup> se prvo vrši desorpcija katalizatora, a potom vodi reakcija. Katalizator (0,100 g) je aktiviran kod 673 K, uz vakuum  $1,33 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-7}$  kNm<sup>-2</sup> u vremenu 4 sata. Tlak reaktanta je odabran tako da difuzija ne bude faktor koji će određivati brzinu reakcije.

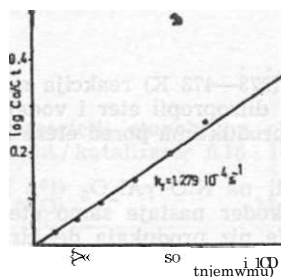
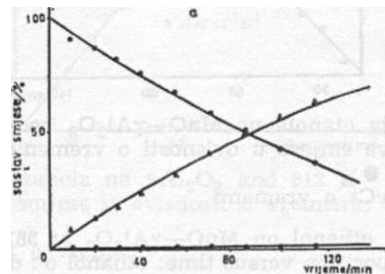
Radili smo uz tlak  $2.66 \text{ kNm}^{-2}$  (za etanol) ili  $1.50\text{--}1.60 \text{ kNm}^{-2}$  (za propan-2-ol). Promjenu sastava reakcione smjese smo pratili plinskom kromatografijom.

## REZULTATI

## Dehidracija etanola

Ova reakcija je ispitana na slijedećim katalizatorima: NiO-vAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% NiO) (dijagram 1) NiO-YAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20% NiO) i MnO-rAh<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (10% MnO) (tabela II i dijagram 2) i radi komparacije na samome  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dijagram 3).

Kod reakcije na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dolazi do inter-i intramolekulane dehidracije, te kao produkti nastaju dietileter, eten i voda, a dekompozicija alkohola se može pratiti (uz konverziju više od 80%) kao reakcija I reda. Dimerizacija etena u buten se registrira na katalizatorima kod kojih je nanesen oksid nikla ili mangana na aluminijev oksid. Energije aktiviranja su izračunate iz nagiba Arrhenius-ovih pravaca.

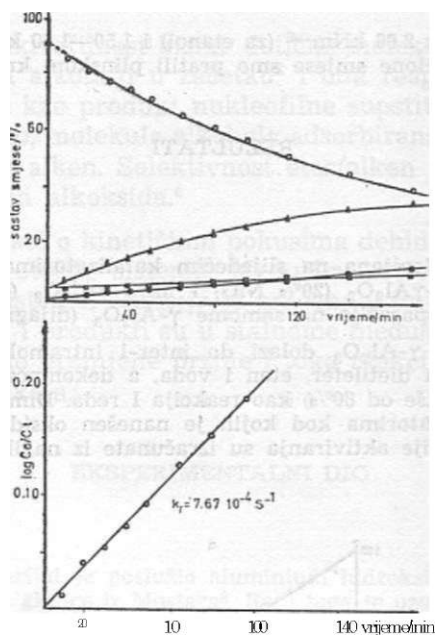


Dijagram 1. Dehidracija etanola na NiO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kod 499 K

- promjena sastava smjese u ovisnosti o vremenu: etanol o; dietil eter A; eten • ;
- ovisnost  $\log Co/Ct$  o vremenu

Figure 1. Dehydration of ethanol on NiO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 499 K

- percentage composition versus time: ethanol o; diethyl ether A; ethene•;
- first order plot from data in a)

Dijagram 2. Dehidratacija etanola na  $\text{MnO}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  kod 581 K

- a) promjena sastava smjese u ovisnosti o vremenu: etanol o ; dietil eter A  
buten n ; eten  
b) ovisnost  $\log C_0/C_t$  o vremenu

Figure 2. Dehydration of ethanol on  $\text{MnO}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  at 581 K

- a) percentage composition versus time: ethanol o ; diethyl ether A 5 butene  
ethene · ;  
b) first order plot from data in a)

## Dehidratacija propan-2-ola

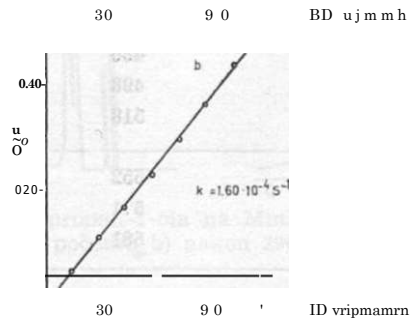
Na nižim temperaturama (373–473 K) reakcija na  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  se odvija u smislu spore dehidratacije (produkti su diizopropil eter i voda), a na višim temperaturama količina etera se smanjuje, a u produktima pored etera i propena se javlja i produkt dehidrogenacije acetona.

Kada se ista reakcija vodi na  $\text{NiO}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (1% NiO) katalizatoru na niskim temperaturama (373–493 K) također nastaje samo eter i to u malim količinama. Na višim temperaturama nastaje niz produkata dehidratacije, dehidrogenacije, polimerizacije, te jedan produkt koji nismo identificirali (dijagram 4).

Povećanjem sadržaja nikla na nosaču snizi se temperatura reakcije, ali se selektivnost ne poboljša.

Na  $\text{MnO}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (10% MnO) produkti reakcije su propen i acetona na niskim temperaturama (kada je reakcija vrlo spora ili nepogodna za praćenje) a na višim temperaturama nastaju još propin i jedan produkt iz acetona, (dijagram 5)

Ponovili smo eksperimente na  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{NiO}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (<1% NiO) kod istih reakcijskih temperatura, tako da je desorpcija katalizatora vršena uz slabiji vakuum  $1.10^{-3}$  kNm<sup>-2</sup>. Sada je dehidratacija na  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  vrlo selektivna reakcija i reda, a kao produkti nastaju propen i voda (dijagram 6). Eksperimentalno određena  $E_a$  je 39,80 kJmol<sup>-1</sup>. Drugi katalizator nije pokazao takvu pravilnost.



Dijagram 3. Dehidracija etanola na  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  kod 512 K

- a) promjena sastava smjese u ovisnosti o vremenu: etanol o: dietil eter A; eten .;
- b) ovisnost  $\log C_0/C_t$  o vremenu

Figure 3. Dehydration of ethanol on  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  at 512 K

- a) percentage composition versus time: ethanol o: diethyl ether A; ethene .;
- b) first order plot from date in a)

TABELA II

Kinetički parametri u dekompoziciji etanola na oksidnim katalizatorima nanesenim na  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . Odnos reaktant/katalizator  $6.16 \cdot 10^{10}$  molekula / 0.100 g

M	NiO- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (20% NiO)			MnO- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (10% MnO)		
	A	$\log \frac{C_0}{C_t}$	t, min	M	$\log \frac{C_0}{C_t}$	t, min
480	3.60			552	3.42	
498	8.61	530	75,60	571	5.16	3.40 69,80
518	15.3			581	7.67	

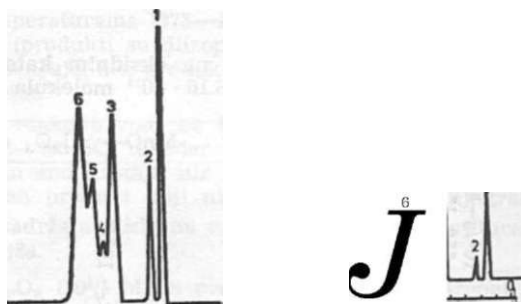
TABELA III

Odnos koncentracija dietileter/eten (R) u produktima dehidracije etanola nakon 90 minuta odvijanja reakcije

katalizator	temp. / K	R
Y—AlO <sub>3</sub>	512	11.3
NiO—γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% NiO)	499	51.0
NiO—γAlO <sub>3</sub> (20% NiO)	480	60.6
	498	58.1
	518	7.3
MnO—γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% MnO)	552	8.6
	571	5.1
	581	3.7

QJ

ni



Dijagram 4. Dehidracija propan-2-ola na NiO—γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kod 497 K  
sastav smjese: a) na početku b) nakon 110 min 1. propen 2. propin 3. acetone  
4. propan-2-ol 5. — 6. heksen

Figure 4. Dehydration of propan-2-ol on NiO—γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 497 K  
composition: a) in the beginning b) after 110 min 1. propene 2. propine 3. acetone  
4. propan-2-ol 5. — 6. hexene

o)

**JU****UL**

Dijagram 5. Dehidracija propan-2-ola na  $MnO-yAl_2O_3$  kod 497 K  
sastav smjese: a) na početku b) nakon 290 min 1. propen 2. propin 3. acetone,  
4. propan-2-ol 5.—

Figure 5. Dehydration of p.ropan-2-ol om  $MnO-Al_2O_3$  at 497 K composition: a)  
in the beginning b) after 290 min. 1. pnopene 2. propine 3. acetone 4. propan-  
-2-ol 5.—

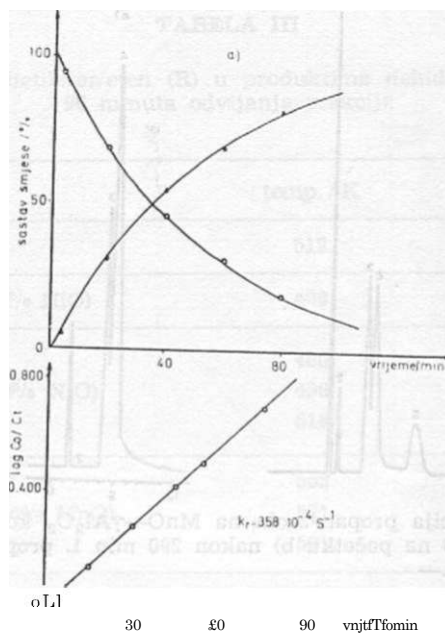
### DISKUSIJA

Rezultati naših ispitivanja su pokazali da se selektivnost produkata reakcije dehidracije mijenja sa promjenom reakcijske temperature, sastava katalizatora i uvjetima njegovog aktiviranja.

Kod dehidracije etanola, u ispitivanom temperaturnom području, nastaje općenito više etera nego etena, to izrazitije što je niža reakciona temperatura. Iz tabele III se može vidjeti selektivnost reakcije iz odnosa koncentracija oba produkta za razne oksidne katalizatore. Na katalizatoru kod koga je nanesen nikel(II)oksid dehidracija je ubrzana cca dva puta u odnosu na  $YAl_2O_3$  (konstante brzine reakcije su svedene na istu temperaturu pomoću Arrhenius-ovog pravca). Pokazala se mala razlika u aktivnosti između katalizatora koji sadrži 10% i 20% nikel (II) oksida.

Katalizator sa mangan (II) oksidom usporava reakciju (cca 100 puta u odnosu na  $Y-Al_2O_3$ ).

Energije aktiviranja su određene na osnovu temperature zavisnosti konstante brzine reakcije. »Prava« Ea se na ovaj način može dobiti onda kada je jedina posljedica temperaturnog povišenja utjecaj na konstantu brzine reakcije. Tada adsorpciona gustoća ostaje nepromijenjena, što znači da se takva vrijednost dobija ako se radi pri potpunome zasićenju površine. U drugim slučajevima, s obzirom na složenost heterogenoga



Dijagram 6. Dehidratacija propan-2-ola na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kod 528 K

- a) promjena isastava smjese u ovisnosti o vremenu propan-2-ol o, propen A;  
b) ovisnost Log Co/Ct o vremenu

Figure 6. Dehydration of propan-2-ol on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 5118 K

- a) percentage composition versus time  
b) first order plot from data in a;

procesa i drugi ravnotežni procesi (adsorpcije i desorpcije) mogu utjecati na eksperimentalno određenu energiju aktiviranja.

Za razliku od primarnog alkohola (etanola) kada pored produkata dehidratacije (eter i eten) nastaje u manjoj mjeri i produkt dimerizacije (buten) na sekundarnom alkoholu (propan-2-olu) dolazi do dehidratacije (propen i diizopropil eter) i dehidrogenacije (acetone) te naknadne dehidrogenacije (propin) odnosno polimerizacije (heksen) i si.

Ove karakteristične razlike između dva ispitana alkohola na glinici pripisujemo različitoj stabilnosti raznih intermedijarnih specija na površini.

Katalitička aktivnost aluminium oksida ovisi o stupnju površinske hidratacije<sup>10</sup>. Učešće Bronsted-ovih kiselih centara u ukupnoj kiselosti površine ovisi i o disocijaciji kemisorbirane vode, tako da desorpcija vode sa krute površine oksida utječe na njegova katalitička svojstva. U isto vrijeme, na površini prisutna voda bitno utječe na pristupačnost baznim cen-



trima<sup>11</sup>, pa se i na taj način mijenjaju katalitička svojstva ovog katalizatora.

Pri nastanku etera, u reakciji stupa druga molekula alkohola, ali nije potpuno sigurno da li se ona adsorbira na bazne centre, ili reagira iz plinske faze. Mi smo dehidrataciju propan-2-ola pratili na uzorcima koje smo desorbirali uz znatno slabiji vakuum, uz istu temperaturu desorpcije, zato što smo smatrali da će uz ovakve uvjete ostati blokirani bazni centri na površini, te da će monomolekularnom eliminacijom nastati samo alkeni. Eksperimenti na  $\text{TA12G3 SU}$  ovo i potvrdili, jer je pri dehidrataciji nastajao samo propen. Ovi pokusi idu u prilog mišljenju da je za nastajanje etera nužna adsorpcija druge molekule alkohola, odnosno da se reakcija odvija po mehanizmu Langmuir-Hinshelwood-a. Isti pokusi na  $\text{NiO-7Al}_2\text{O}_3$  nisu dali tako jednoznačne rezultate, kao što se moglo i očekivati.

činjenica je da dehidratacijom propan-2-ola na  $\text{NiO-YAl}_2\text{O}_3$  i  $\text{MnO-yAl}_2\text{O}_3$  katalizatorima nastaje eter u vrlo malim količinama, i to kod niskih temperatura (do 473 K). Mišljenja smo da za ovo postoji slijedeći razlog: kisikovi atomi (oksidni anioni) koji predstavljaju aktivne bazne centre aluminium oksida su pokriveni *metalnim* oksidima. Sada je bazičnost dobivanja katalizatora u svakom slučaju promijenjena što skupa sa steričkom promjenom lokacije aktivnih centara mijenja stabilnost alkoksidna i ometa nastajanje etera iz sekundarnog alkohola.

## LITERATURA

1. H. Pines, J. Manassen, Adv. Catalysis, 16 (1968) 49.
2. V. E. Vas erb erg, Probi. Kinet. Katal. Akad. Nauk SSSR, 12 (1968) 229.
3. J. R. Jain, C. N. Pillai, J. Catal. 9 (1967) 322.
4. H. Knözinger, H. Bühl, E. Ress. J. Catal. 12 (1968) 121.
5. V. R. Padmanabhan, F. J. Eastburn, J. Catal. 24 (1972) 88.
6. J. M. Parera, N. S. Figli, J. Catal. 14 (1969) 3G3.
7. Y. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Trans. Faraday Soc. 65 (1969) 2215.
8. B. Škundrić i ostali, Adsorpciona svojstva bosanskohercegovačke glinice i njena primjena u katalizi, Elaborat RZNR SRBiH, Banja Luka, 1979.
9. B. Škundrić, i ostali, Mogućnost primjene jugoslovenskih prirodnih zeolita u katalizi, Elaborat RZNR SRBiH, Banja Luka, 1977.
10. H. Knözinger, H. Stolz, An. Ouim. 67 (1971) 999.
11. B. Škundrić, J. Penavin, N. Cegar, Glasnik hem. i tehn. BiH 26.

## SUMMARY

**CATALYTIC DEHYDRATION OF ETHANOL AND PROPAN-2-OL OVER  
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO-yAl}_2\text{O}_3$  AND  $\text{MnO-rAl}_2\text{O}_3$  CATALYSTS**

B. Škundrić, M. Spanić, N. Cegar, J. Penavin

The kinetics of the vapor-phase dehydration of ethanol and propan-2-ol over alumina and alumina-supported nickel(II)- or manganese(II) oxide have been studied. All investigations were carried out in a static system, and the rate of alcohol con-

version as well as the identification of products, was obtained by means of gas chromatography. The reaction of dehydration of ethanol over alumina was followed by formation of diethyl ether and ethene. When the same reaction was carried out over alumina-supported Ni(II) or Mn(II)oxides small amounts of butene are formed in addition ethene.

The dehydration of propan-2-ol gave propene and di-isopropyl ether (small amounts), and its dehydrogenation gave an additional small amounts of acetone.

FACULTY OF TECHNOLOGY  
UNIVERSITY OF BANJA LUKA, BANJA  
LUKA, BOSNIA AND HERZEGOVINA,  
YUGOSLAVIA

Received July 7. 1980.

**KATALITICKA DEHIDRATACIJA ETANOLA NA METALNIM  
OKSIDIMA NANESENIM NA T — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

B. Škundrić, N. Čegar, M. Španić, J. Penavin

Primljeno 18. maja 1981.

TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET BANJA LUKA, BANJA LUKA,  
JUGOSLAVIJA

Dehidracija etanola je ispitivana u statičkom sistemu u plinskoj fazi u temperaturnom intervalu 480—500 K. Kao katalizatori su korišteni CoO, CuO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ThO<sub>2</sub> naneseni na aktivni nosač Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Produkti reakcije dehidracije etanola su voda, dietiler i eten a na Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> još i buten. Nanošenje metalnih oksida na y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima za posljedicu promjenu brzine i selektivnosti reakcije." CoO-Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ThO<sub>2</sub>-Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kataliziraju reakciju dehidracije etanola uglavnom prema formiranju etera, dok na Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pretežno nastaju olefini (eten i buten).

Nanošenje metalnih oksida, a specijalno oksida prelaznih metala na aluminijev oksid unosi specifičnost u ponašanje takvog katalizatora.

Aluminijev oksid se smatra tipičnim kiselim katalizatorom<sup>1</sup> i ta kiselost svojtva su posljedica prisustva prvenstveno Lewis-ovih, a donekle i Bronsted-ovih kiselih centara. Glavna reakcija alkohola nad kiselim katalizatorom je dehidracija u eter ili alken. Nastajanje etera iz alkohola je bimolekularna reakcija čiji mehanizam su dali Knozinger<sup>2</sup> i Soma i suradnici<sup>3</sup>. U reakciji stvaranja etera učestvuju površinski adsorbiran alkoksid i adsorbirane molekule alkohola povezane sa površinom preko vodikovih veza. IR studije<sup>4</sup> i studije trovanja površine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa piridinom i fenolom<sup>5</sup> su pokazale da su za nastanak etera potrebni i kiselost i bazni centri, dok se alkeni formiraju samo na kiselim katalitičkim centrima.

Kod mnogih metalnih oksida<sup>6</sup> dolazi do dehidracije i dehidrogenacije alkohola na susjednim kiselim i baznim centrima. Sa porastom kiselosti katalizatora<sup>7</sup> aktivnost prema dehidrogenaciji alkohola znatno opada.

Impregnacijom y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa oksidima metala kobalta, titana, kroma, torijuma i bakra, pripravili smo katalizatore kod kojih se promijenio broj

kiselih i baznih centara u odnosu na nosač  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ptredjpostavili smo da ćemo nakon provedene reakcije dehidratacije etanola na osnovu distribucije produkata dobiti izvjestan uvid o nastalim promjenama na pristupačnoj površini katalizatora.

#### EKSPERIMENTALNI RAD

Miješani oksidni katalizatori su pripremljeni tako što se nosač katalizatora Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (specifične površine 196.20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) (impregnira sa otopinom soli aktivne komponente. Omjer soli i glirace uziman je tako da je količina metalnog oksida na površini bila 10% računata na aluminijev oksid. Suspenzija je uz povremeno miješanje isparena do suha u vodenoj kupelji. Zatim je uzorak žaren 12 sati na temperaturi od 673 K da bi se impregnirana so razorila i prešla u oksid.

Specifična površina dobivenih katalizatora određena je BET-metodom adsorpcijom dušika na temperaturi tečnog dušika. Dobiveni rezultati su dati u tabeli 1.

TABELA 1

Specifične površine pripremljenih katalizatora

katalizator	Spec. površina /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
CuO— $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% CuO)	162,70
CoO— $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% CoO)	178,70
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	209,90
TiO <sub>2</sub> — $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% TiO <sub>2</sub> )	183,20
ThO <sub>2</sub> — $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% ThO <sub>2</sub> )	168,50

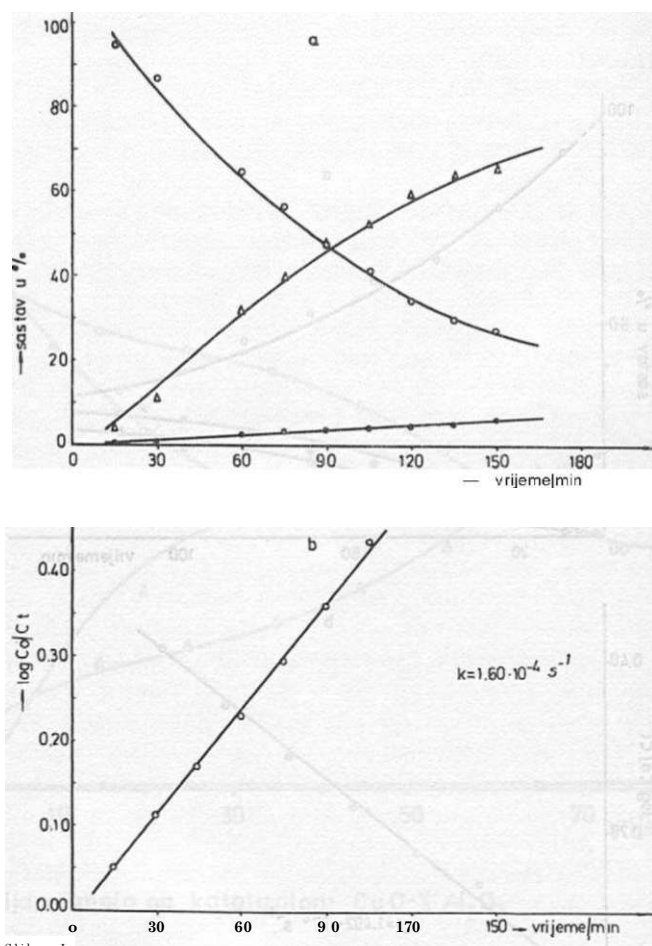
Za kinetičke studije je korišten etanol visokog stepena čistoće (99.8%) od firme Merck. Kinetika konverzije etanola na ovim katalizatorima je vođena u plinskoj fazi u statičkom sistemu. Analiza reakcionih produkata je vršena plinskom kromatografijom s tim što su uzorci uzimani periodično uz date radne uvjete. Smjesa reaktanata i produkata je separirana dvometarskom kolonom koja je bila napunjena sa Porapak S (80—100 mesh). Temperatura kolone je bila 483 K.

#### REZULTATI

Katalitička konverzija etanola je ispitana u temperaturnom intervalu 480—580K na Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO-Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ThO<sub>2</sub>-Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, te radi komparacije uz iste uslove još i na Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

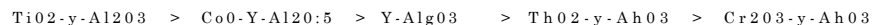
Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji je ovdje upotrebljen kao nosač katalizatora je i sam veoma aktivan. Dehidratacija etanola na Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na temperaturi 512 K je data na slici 1 gdje je prikazana distribucija produkata u zavisnosti od vremena. Reakcija slijeda kinetiku reakcije prvog reda, a produkti su voda, dietiler i eten.

Nanošenjem oksida titana, torijuma i kobalta na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalitička aktivnost se promijenila, ali ne značajno, što se može vidjeti iz tabele 2.

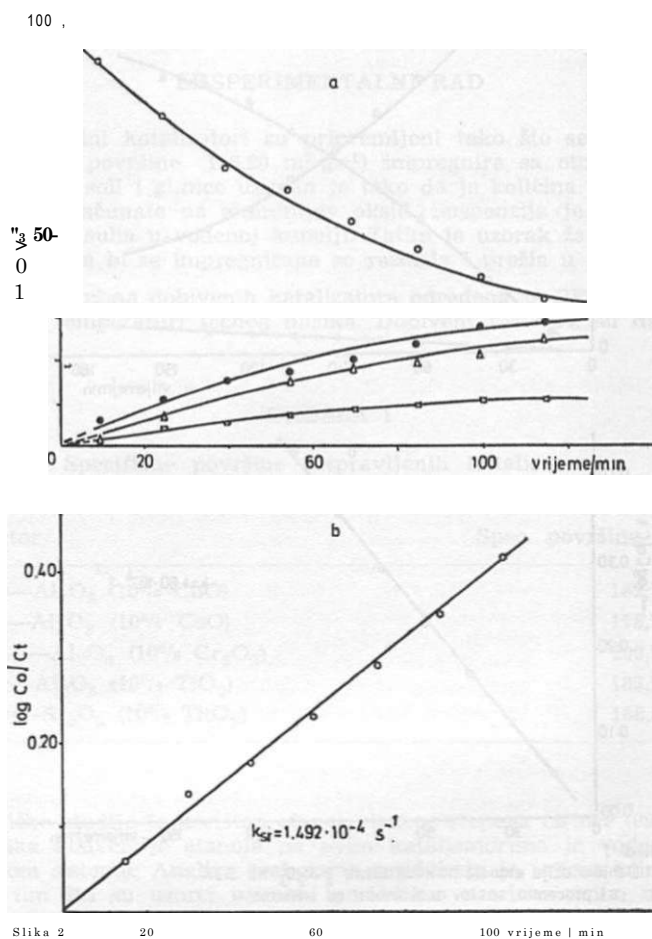


Slika 1  
 dehidraciju etanola na katalizatoru  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na  
 a) procentni sastav u ovisnosti od vremena  
 etanol o ; dietileter a ; eten  
 b) ovisnost  $\log C_0/C_t$  o vremenu

Oksid titana na nosaču ubrza dehidraciju cca 50%, a oksid kobalta za 20% za razliku od oksida torijuma koji uspori reakciju za preko dva puta. Kod ove usporedbe konstante brzina su svedene na istu temperaturu uz pomoć Arrhenius-ove jednačine za zavisnost konstante brzine reakcije od temperature. Redoslijed aktivnosti bi se mogao predstaviti na slijedeći način:



Međutim, nanošenjem oksida kroma situacija se znatno promjenila u odnosu na aktivnost katalizatora i distribuciju produkata konverzije etanola. Broj produkata reakcije se povećao, pa osim etena i dietiletera u znatnoj mjeri nastaje i buten (si. 2). Buten nastaje konsektivno, dimerizacijom etena.



Slika 2

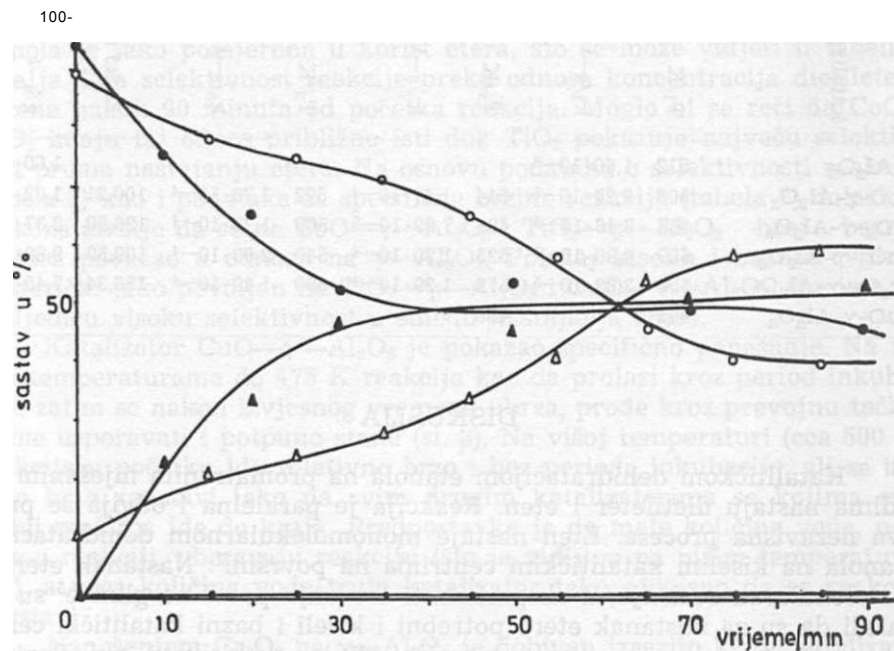
Dehidracija etanda na katalizatoru  $\text{CF}^{\text{A}}\text{O}^{\text{f}}\text{A}^{\text{A}}\text{I}^{\text{j}}\text{O}^{\text{j}}$  na 580 K

a) procentni sastav u ovisnosti od vremena

etanol : dietileter  $\Delta$  ; buten  $\circ$  ; eten  $\square$  /b) ovisnost  $\log C_0/C_t$  o vremenu

Kada se CuO nanese na glinicu najviše se snizi temperatura reakcije dehidracije ali reakcija ima specifično ponašanje. U temperaturnom području ispod 500 K dolazi do reakcije dehidracije pretežno u eter, a eten nastaje u tragovima (si. 3).

Reakcija nije prvog reda i nije bilo moguće računati konstantu brzine reakcije. Konverzija etanola ide relativno brzo ali se isto tako brzo i zaustavi kada izreaguje cca 50% etanola.



Dehidracija etanola na katalizatoru  $\text{CuO}-\text{A}_2\text{C}_2$

- o / procentni sastav etanola u ovisnosti o vremenu . Temperatura  $\approx 75\text{K}$  .
- a • procentni sastav dietiletera u ovisnosti o vremenu . Temperatura  $\approx 75\text{K}$  .
- i procentni sastav etena u ovisnosti o vremenu . Temperatura  $\approx 75\text{K}$  .
- > procentni sastav etanola u ovisnosti o vremenu . Temperatura  $\approx 96\text{K}$  .
- A-; procentni sastav dietiletera u ovisnosti o vremenu . Temperatura  $\approx 96\text{K}$  .

TABELA 2

Kinetički (podaci za katalitičku dehidraciju etanoia na metalnim oksidima nanesenim na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

0 M	rt						
	M H		M M E-i	1 M	M H	rt 1 -I?	rt * 2
Y-ai <sub>2</sub> o <sub>3</sub>	512	1,60 · 10 <sup>-4</sup>					1,60 · 10 <sup>-4</sup>
COO-Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	506	9,27 · 10 <sup>-5</sup>	514	1,47 · 10 <sup>-4</sup>	522	1,73 · 10 <sup>-4</sup>	100,21 1,92 · 10 <sup>-4</sup>
TiO <sub>2</sub> -y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	486	3,46 · 10 <sup>-5</sup>	498	7,99 · 10 <sup>-4</sup>	509	1,23 · 10 <sup>-4</sup>	1:26,90 2,37 · 10 <sup>-4</sup>
ThO <sub>2</sub> -y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	507	4,80 · 10 <sup>-5</sup>	525	1,20 · 10 <sup>-4</sup>	540	2,03 · 10 <sup>-4</sup>	109,50 9,82 · 10 <sup>-4</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -r-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	2,82 · 10 <sup>-5</sup>	572	1,29 · 10 <sup>-4</sup>	580	1,49 · 10 <sup>-4</sup>	156,34 7,45 · 10 <sup>-4</sup>
CUO-Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	475		496				

## DISKUSIJA

Katalitičkom dehidracijom etanoia na promatranim mješanim oksidima nastaju dietileter i eten. Reakcija je paralelna i odvija se preko dva nezavisna procesa. Eten nastaje monomolekularnom dehidracijom etanoia na kiselim katalitičkim centrima na površini<sup>1</sup>. Nastanak etera je bimolekularna reakcija, a eksperimenti trovanja površine glinice<sup>5</sup> su pokazali da su za nastanak etera potrebni i kiseli i bazni katalitički centri. Prema Peri<sup>8</sup> -ju bazni centri na površini glinice su kisikovi ioni. Broj baznih centara ovisi o temperaturi i pritisku kod kojih se katalizator aktivi-

TABELA 3

Odnos koncentracija dietiletera i etena (R) u produktima reakcije dehidracije etanoia na oksidnim katalizatorima nanesenim na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nakon 90 minuta od početka reakcije

Katalizator	Temperatura / K	R
Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	512	11,30
COO - Y - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	522	16,60
TiO <sub>2</sub> - Y - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	509	301,80
ThO <sub>2</sub> - Y - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	525	15,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	580	0,80
CUO - Y - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	475	61,00



ra što su Skundrić i sur.<sup>9</sup> dokazali kod adsorpcije laurinske i oleinske kiseline na glinici žarenoj na različitim temperaturama. Analogno tome i distribucija produkata reakcije dehidratacije ovisi o načinu aktiviranja katalizatora. Kod desorpcije katalizatora uz slabiji vakuum, reakcija dehidratacije izopropanola<sup>10</sup> bila je pomjerena prema stvaranju alkena, jer je u uvjetima slabije desorpcije znatan broj baznih centara ostao blokiran.

Nanošenjem oksida kobalta, titana, to rijetko i bakra dehidratacija etanola je jako pomjerena u korist etera, što se može vidjeti u tabeli 3 gdje je data selektivnost reakcije preko odnosa koncentracija dietiletera i etena nakon 90 minuta od početka reakcija. Moglo bi se reći da CoO i ThO<sub>2</sub> imaju taj odnos približno isti dok TiO<sub>2</sub> pokazuje najveću selektivnost prema nastajanju etera. Na osnovu podataka o selektivnosti reakcije (tabela 3) kao i podataka za specifične brzine reakcija (tabela 2) dolazimo do konstatacije da se na CoO—y—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub>—r—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> broj baznih centara povećao u odnosu na y—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Položaj kiselih i baznih centara je sterički jako povoljan na TiO<sub>2</sub>—y—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CuO—y—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> što ima za posljedicu visoku selektivnost u smislu nastajanja etera.

Katalizator CuO—y—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je pokazao specifično ponašanje. Na nižim temperaturama do 475 K reakcija kao da prolazi kroz period inkubacije, zatim se nakon izvjesnog vremena ubrza, prođe kroz prevojnu tačku, počne usporavati i potpuno stane (si. 3). Na višoj temperaturi (cca 500 K) reakcija u početku ide relativno brzo i bez perioda inkubacije, ali se isto tako brzo zaustavi iako na svim drugim katalizatorima sa kojima smo radili reakcija ide do kraja. Predpostavka je da male količine vode, nastale u reakciji, ubrzavaju reakciju (što je vidljivo na nižim temperaturama), a veća količina vode truje katalizator tako efikasno da se reakcija zaustavi.

Nanošenjem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na y—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je dobiven izrazito kiseli katalizator što smo zaključili na osnovu pretežnog nastajanja alkena. Eksperimenti su pokazali da buten koji se ovdje pojavljuje kao novi produkt reakcije, ne nastaje direktno iz etanola već konsektivno dimerizacijom etena. Aktivni centri za reakciju dimerizacije etena su prema Yoshimi i sur.<sup>11</sup> lokalizirani na atomima elementarnog kroma.

Distribucija produkata se mijenja isto kao i reakcioni mehanizam i sa promjenom temperature. U svim navedenim slučajevima povišenje temperature favorizira nastanak etena u odnosu na nastanak etera koji je usporen ili čak zaustavljen kod visokih temperatura. Razlog tome je povećanje termičke nestabilnosti adsorbiranih molekula na površini katalizatora i time umanjenja mogućnosti reakcije eterifikacije.

Određene energije aktivacije za reakciju dehidratacije etanola na pojedinim katalizatorima nisu u skladu sa njihovom katalitičkom aktivnošću. Primjera radi E<sub>a</sub> reakcije na ThO<sub>2</sub>—y—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je manja nego na TiO<sub>2</sub>—y—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mada je TiO<sub>2</sub>—y—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> znatno aktivniji (tabela 2).

Energije aktivacije su određivane na osnovu temperaturne zavisnosti specifične brzine reakcije (eksperimentalna E<sub>a</sub>) što znači da su se tu

mogli uključiti svi procesi koji prate površinsku reakciju (proces difuzije, adsorpcije i desorpcije), a koje je teško međusobno razlučiti bez obimnog, dodatnog eksperimentalnog rada.

## LITERATURA

1. H. PINES, J. MANASSEN, *Advan. Catal.* 16 (1966) 49.
2. H. KNOZINGER, *Angew. Chem. Int. Edn.*, 7 (1968) 791.
3. Y. SOMA, T. ONISHI and V. TAMARU, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) 2215.
4. H. KNOZINGER, H. BUHL, E. ROSS, *J. Catal.* 12 (1969) 121.
5. J. R. JAIN, C. N. PILLAI, *J. Catal.* 9 (1967) 322.
6. O. KRYLOV, *Catalysis by Nonmetals* (Academic Press, N. Y., 1970), p. 115
7. G. SENKYR and H. NOLLER, *J. C. S. Faraday I*, 71 (1975) 997.
8. J. B. PERI, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 220.
9. B. SKUNDRIC, *Elaborat RZNR SRBiH* 1979.
10. B. SKUNDRIC, M. ŠPANIĆ, N. ČEGAR, J. PENA VIN, *Glasnik hem. i tehn. BiH.* 27/28 (1980-81) 17.
11. T. YOSHIMA, Y. USHIDA, M. EBISAWA and N. HARA, *J. Catal.*, 36 (1975) 320.

## SUMMARY

**Catalytic Dehydration of Ethanol over Alumina Supported Metallic Oxides**

B. Skundric, N. Cegar, M. Spanic, J. Penavin

Vapor-phase dehydration of ethanol has been investigated in static system. (Temperature range 480–550 K). CoO, CuO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ThO<sub>2</sub> have been used as catalysts supported over alumina. The reaction products were water, diethyl ether and ethene. When Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst is used butene is produced, too. The metallic oxides over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> changed the reaction rate and selectivity.

FACULTY OF TECHNOLOGY UNIVERSITY  
OF BANJA LUKA, BANJA LUKA, BOSNIA  
AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received May 18, 1981.

**UTICAJ KOMPONENATA ELEKTROLITA ZA HROMIRANJE  
NA KATODNE PROCESSE PRAĆENE POTENCIODINAMICKOM  
METODOM**

M. Cacan i V. Milićević

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

Primljeno 2. decembra 1982.

Komponente elektrolita za hromiranje kao potencijalni reaktanti neosporno utiču na katodne procese pri hromiranju, odnosno na izgled katodnih polarizacionih krivih koje te procese ilustruju. Krive imaju izvjestan broj maksimuma i minimuma katodne jačine struje čiji položaj, između ostalog, zavisi i od brzine porasta katodnog potencijala.<sup>1</sup> U ovom radu dati su rezultati potenciodinamičkog istraživanja katodnih procesa pri hromiranju platinske katode uz variranje koncentracija sulfatne kiseline i trovalentnog hroma pri konstantnoj koncentraciji CrO<sub>3</sub>.

**UVOD**

Proces elektrolitičkog hromiranja, bez obzira na imanje ili više uspješna poboljšanja, i danas se bazira na klasičnom elektrolitu koji se priprema kao vodeni rastvor hromatne i sulfatne kiseline. Koncentracija ovih kiselina može se varirati u širokom intervalu od 1,5 – 5 mol/l hromatne i oko 100 puta manje sulfatne kiseline. Pored ove dvije komponente u kupatilu za hromiranje obavezno je prisutna izvjesna količina trovalentnog hroma čiji je način pojave i uloga u procesu hromiranja još nedovoljno razjašnjen. Jedna od mogućnosti pojave Cr<sup>3+</sup> je redukcija hromatne kiseline atomskim vodonikom izdvojenim na katodi<sup>2</sup>, a druga direktnom katodnom redukcijom.<sup>3,4</sup> Uloga ovog hromnog kationa, po nekim autorima,<sup>5</sup> svodi se na njegovo učestće u formiranju katodne opne iz koje se on sam redukuje do metalnog hroma, a po drugim tako nešto nema smisla, jer se hrom katodno izdvaja direktno iz heksavalentnog hro-

ma.<sup>61718</sup> Suprotni stavovi o ulozi trovalentnog hroma proizilaze iz različitih mišljenja o ulozi katodne opne pri hromiranju, pri čemu posebno treba naglasiti nejasnoće u vezi sa ulogom sulfatne kiseline (stranih anionaf u odnosu na katodnu opnu.<sup>9</sup> Uloga hromatne kiseline bi se u najkraćem mogla svesti na to da je ona izvor hromnih iona (aniona i kation) iz kojih se katodno taloži metalni hrom.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### Kemikalije

Za pripremanje elektrolita za hromiranje korištene su slijedeće hemikalije:  
 — chrom (VI) oxid (CrO<sub>3</sub>), pa. Merck, Darmstadt:  
 — acidum sulfuricum (**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**), pa. »Zorka«, Sabac.

### Aparatura

Za potenciodinamičko praćenje katodnih procesa pri hromiranju i snimanje katodnih polarizacionih krivih upotreбили smo »POTENTIOSTAT« — TYPE 703 A, Chemical electronics Co, Birtley, Durham, England. Za potenciodinamičke svrhe ovaj uređaj smo spolja preuredili kako bi mogli mijenjati katodni potencijal po želji.

Radna posuda za izvođenje eksperimenta imala je razdvojen katodni i anodni prostor kako bi se izbegli negativni međusobni uticaji produkata katodnih i anodnih reakcija. Zapremina posude bila je 0,1 l, od čega 0,08 l katodnog prostora, (si. 1).

Anoda i katoda su pravljene od platinske žice, a kao referentna elektroda služila je ZKE. Sve elektrode u sistemu bile su statičke, a mehanički je mešan samo sadržaj katodnog prostora konstantnom brzinom.



S1

S.1 BSm POSUDA

- 1 Anodni prostor
- 2 Katodni prostor
- 3 K
- 4 A
- 5 Z\*V

### Radni režim

Svi eksperimenti izvođeni su na  $298 \pm 0,1$  K. Katodni potencijal povećavan je brzinom **0,1** V/min.

**Reakcioni sistem**

Reakcioni sistemi pripremani su prema Tabeli 1. Koncentracija hromatne kiseline bila je konstantna (2,50 mol/l), dok se na osnovu koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Cr}^{3+}$  može govoriti o dve grupe istraživanja. Pri konstantnoj koncentraciji  $\text{Cr}^{3+}$  varirana je koncentracija sulfatne kiseline, odnosno, pri konstantnoj koncentraciji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  variran je sadržaj  $\text{Cr}^{3+}$ . Na osnovu ovakve komparacije elektrolita može se pratiti uticaj ove dvije komponente na izgled polarizacionih krivulja, odnosno, na brzinu odvijanja katodnih procesa pri hromiranju.

Tabela 1

uzorka	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (mol/l)	$\text{IO}_3^- \text{Cl}_2\text{SO}_4$ (mol/l)	$\text{Cr}^{3+}$ (mol/l)
1	2,50	1,23	0,096
2	2,50	2,46	0,096
3	2,50	4,92	0,096
4	2,50	0	0,096
5	2,50	1,23	0,192
6	2,50	2,46	0,192
7	2,50	4,92	0,192
8	2,50	0	0,192
9	2,50	1,23	0,384
10	2,50	2,46	0,384
11	2,50	4,92	0,384
12	2,50	0	0,384

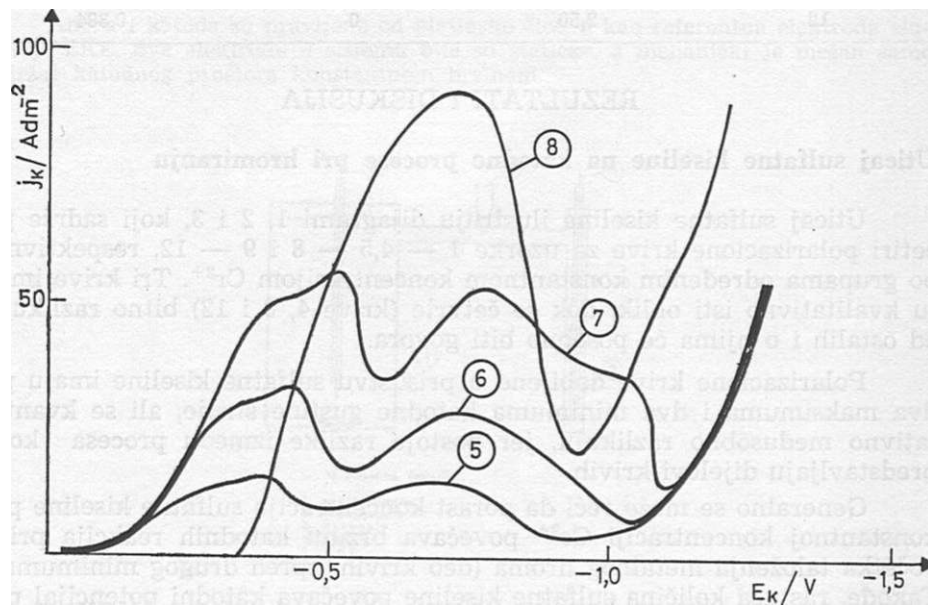
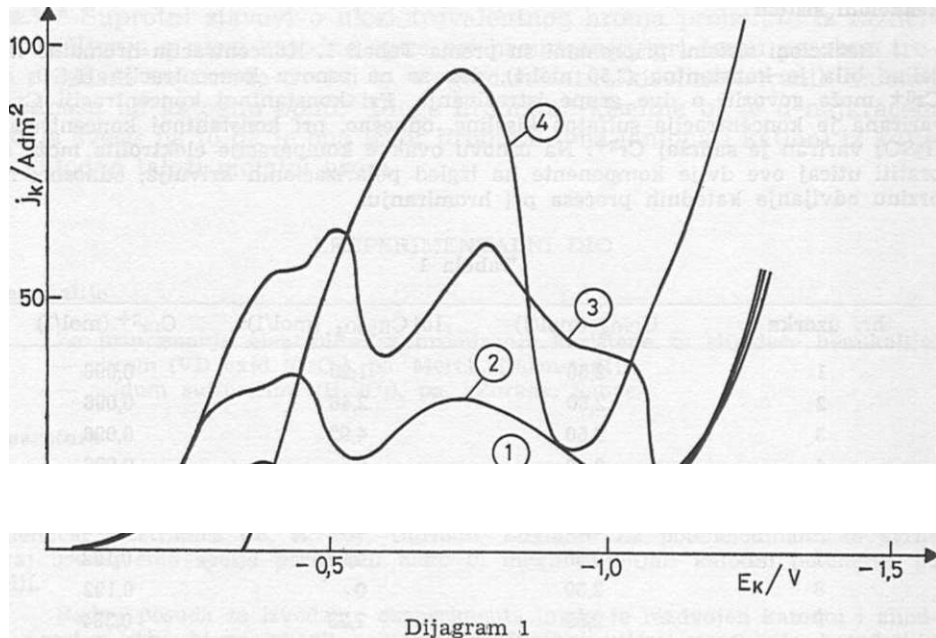
## REZULTATI I DISKUSIJA

**Uticaj sulfatne kiseline na katodne procese pri hromiranju**

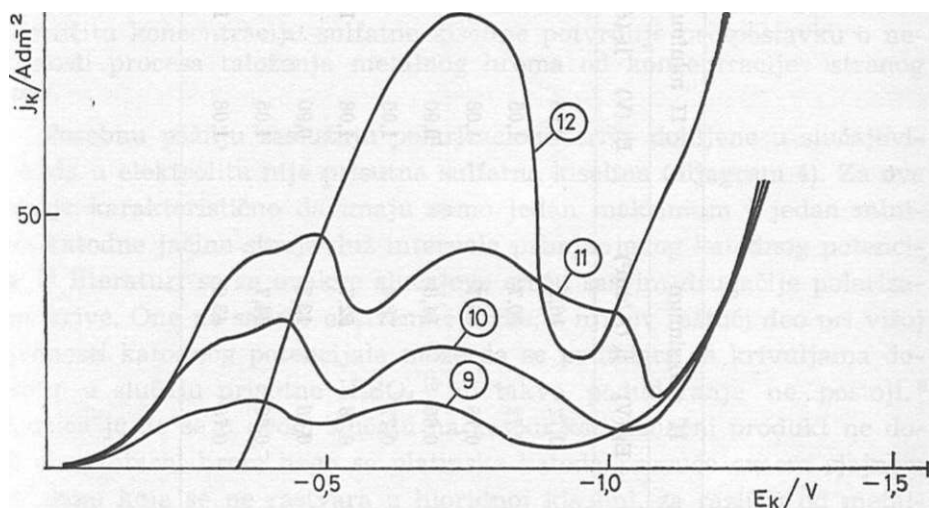
Uticaj sulfatne kiseline ilustruju dijagrami 1, 2 i 3, koji sadrže po četiri polarizacione krive za uzorke 1 — 4, 5 — 8 i 9 — 12, respektivno, po grupama određenim konstantnom koncentracijom  $\text{Cr}^{3+}$ . Tri krive imaju kvalitativno isti oblik, dok se četvrte (krive 4, 8 i 12) bitno razlikuju od ostalih i o njima će posebno biti govora.

Polarizacione krive dobijene u prisustvu sulfatne kiseline imaju po dva maksimuma i dva minimuma katodne gustine struje, ali se kvantitativno međusobno razlikuju, jer postoje razlike između procesa koje predstavljaju dijelovi krivih.

Generalno se može reći da porast koncentracije sulfatne kiseline pri konstantnoj koncentraciji  $\text{Cr}^{3+}$  povećava brzinu katodnih reakcija prije početka taloženja metalnog hroma (deo krivih ispred drugog minimuma). Takođe, rastuća količina »sulfatne kiseline povećava katodni potencijal pri kome se ostvaruju ekstremne tačke na polarizacionim krivuljama. Ove tačke su određene katodnim potencijalom i katodnom gustinom struje o čemu su podaci dati za sve uzorke koji se ovde diskutuju u Tabeli 2.



100



Dijagram 3

Na osnovu podataka u Taibeli 2 može se izreći jedna generalna konstatacija: sulfatna kiselina učestvuje u svim katodnim procesima do dostizanja potencijala pri kome se realizuje drugi minimum katodne gustine struje<sup>3</sup> Ova konstatacija u vezi je sa mišljenjem da ise na katodi pri hromiranju stvara opna koja reguliše odvijanje katodnih procesa, a nastaje ili se razara pod djelovanjem stranih aniona, u našem slučaju sulfatnih. U prilog ovakvoj tezi o uticaju sulfatne kiseline na katodne procese pri hromiranju navešćemo rad N. A. Balaševa,<sup>10,11</sup> koji, istina, nije u direktnoj vezi sa ovom problematikom, ali se po svom sadržaju uklapa u nju. Naime, Balaševa je pratila adsorbciju isulfatnih iona na platiniranoj platini iz 0,005 mol/l rastvora sulfatne kiseline i pri tome dobila krive adsorbcije (adsorbeija u mol/cm<sup>2</sup> u zavisnosti od potencijala elektrode) koje izgledom veoma podsećaju na polarizacione krive koje se dobijaju pri praćenju redukcije hromatne kiseline na katodi. Krive adsorboije imaju dva maksimuma i dva minim'uma, s tim da se drugi minimum ostvaruje između 0,8 i 1,0 V što se dosta dobro slaže sa potencijalima početka izdvajanja hroma na katodi. Može se zaključiti da adsorbeija sulfatne kiseline mijenja svoj intenzitet u zavisnosti od katodnog potencijala pri čemu porast adsorbcije sulfatne kiseline intenzivira proces izdvajanja hidrogena, a ostale katodne procese pri hromiranju sprečava. Tek pri dostizanju potencijala minimalne adsorbcije H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,8 — 1,0 V) postaju mogući ostali parcijalni katodni procesi (nastanak Cr<sup>3+</sup> i izdvajanje metalnog Cr). Rezultati za ove procese mogu da se obezbijede na razne načine: djelovanjem atomskog hidrogena,<sup>5</sup> reakcijama koje teku pri povećanju alkaliteta

Tabela 2

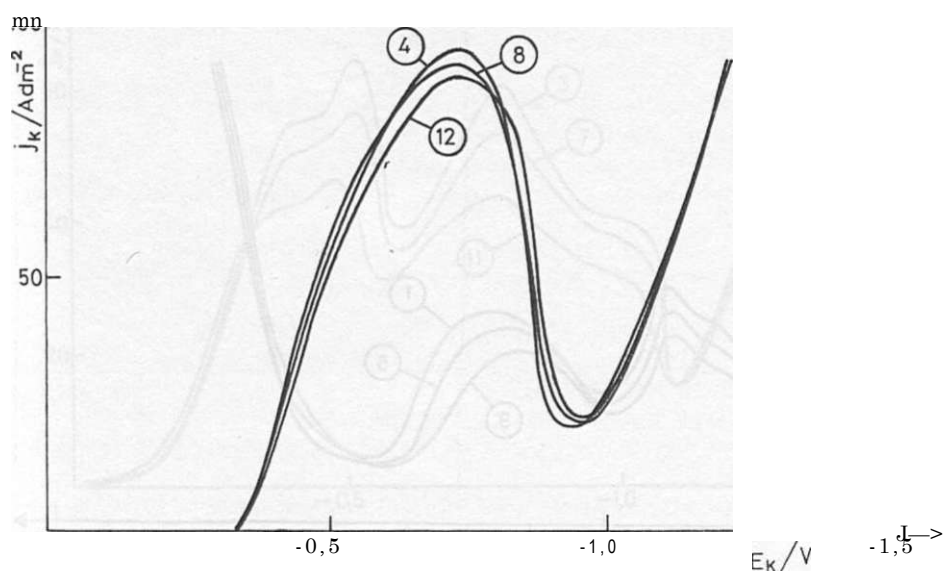
Broj uzorka (iz Tabele 1)	I maksimum		I minimum		II maksimum		II minimum	
	Ek (V)	jk(A/dm <sup>2</sup> )	Ek (V)	jk(A/dm <sup>2</sup> )	Ek (V)	jk (A/dm <sup>2</sup> )	Ek (V)	jk (A/dm <sup>2</sup> )
1	0,39	18,0	0,51	9,9	0,72	16,1	0,90	5,1
2	0,42	35,3	0,54	18,6	0,72	30,7	1,05	7,6
3	0,51	64,5	0,60	39,1	0,78	60,7	1,08	14,8
5	0,39	16,1	0,51	9,1	0,66	14,8	0,90	4,4
6	0,42	33,4	0,54	17,1	0,72	28,4	1,05	7,3
7	0,51	56,9	0,60	35,6	0,78	52,7	1,08	14,4
9	0,39	14,3	0,48	8,7	0,66	13,3	0,90	4,6
10	0,42	30,0	0,54	15,4	0,69	24,7	1,05	7,3
11	0,51	46,3	0,57	31,1	0,78	43,6	1,08	14,0



u sloju rastvora uz katodu,<sup>12</sup> reakcijama disproporcioniranja nekih kationa hroma<sup>13-15</sup> i si.

Podudarnost polarizacionih krivih iza drugog minimuma bez obzira na različitu koncentraciju sulfatne kiseline potvrđuje pretpostavku o nezavisnosti procesa taloženja metalnog hroma od koncentracije stranog aniona.

Posebnu pažnju zaslužuju polarizacione krive dobijene u slučajevima kada u elektrolitu nije prisutna sulfatna kiselina (dijagram 4). Za ove krive je karakteristično da imaju samo jedan maksimum i jedan minimum katodne jačine struje duž intervala primjenjenog katodnog potencijala. U literaturi se za ovakve slučajeve sreću sasvim drugačije polarizacione krive. One ne sadrže ekstremne tačke, a njihov rastući deo pri višoj vrijednosti katodnog potencijala može da se podudara sa krivuljama dobijenim u slučaju prisutne  $H_2SO_4$ <sup>16</sup> ili takvo podudaranje ne postoji.<sup>8</sup> Činjenica je da se u ovom slučaju na katodi kao konačni produkt ne dobije elementarni hrom nego se platinska katoda prevuče crnom sjajnom prevlakom koja se ne rastvara u hloridnoj kiselini, za razliku od metalnog hroma.



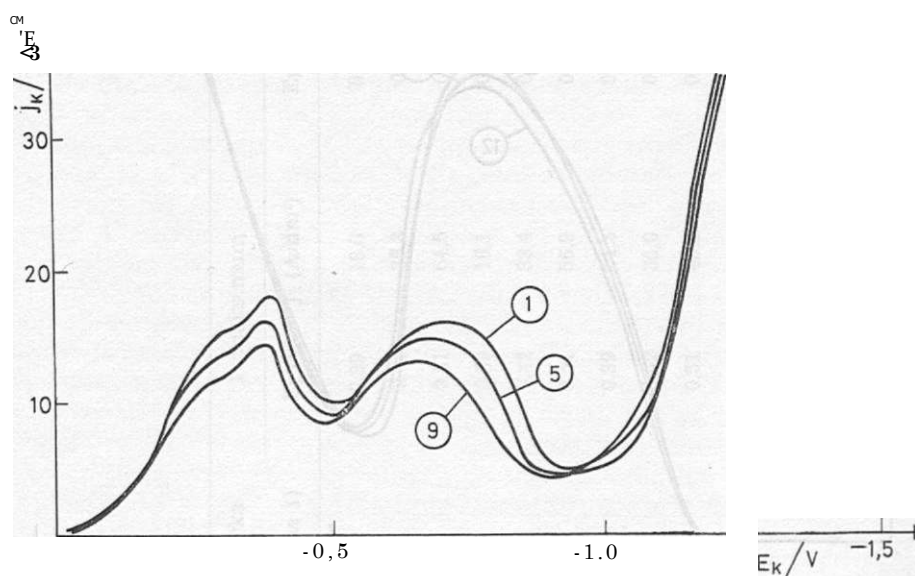
Dijagram 4

### Uticaj $\text{Cr}^{3+}$ na katodne procese pri hromiranju

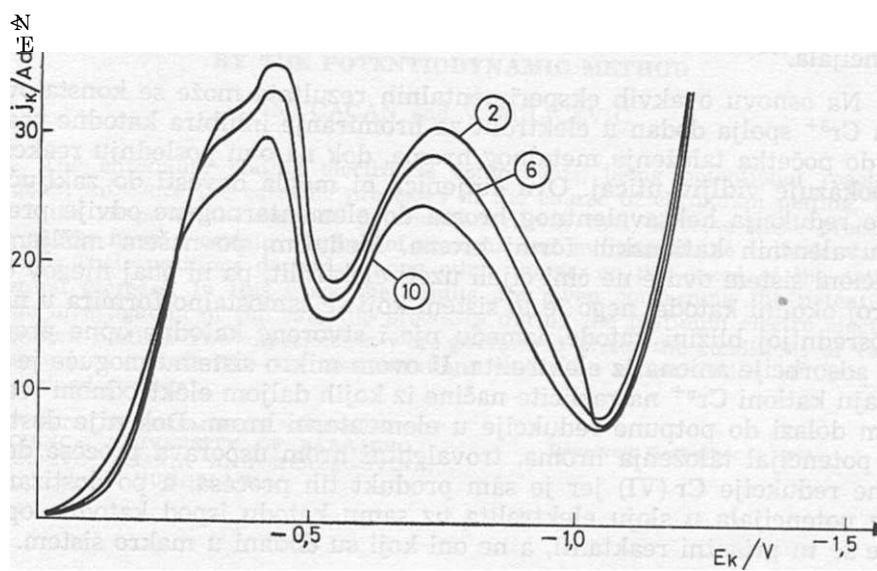
Jedno od ključnih pitanja mehanizma katodnog taloženja hroma iz rastvora njegovih heksavalentnih jedinjenja je uloga kationa hroma, posebno  $\text{Cr}^{3+}$ . Iz prakse je poznato da se ovaj kation javlja u elektrolitu za hromiranje pri njegovoj eksploataciji, samo nije pouzdano jasno da li on nastaje kao produkt neke sporedne katodne reakcije, ili je međuprodukt sumarnog procesa redukcije Cr (VI) do Cr. U literaturi o ovome postoje protivrečni stavovi iako je bilo\*, na prvi pogled, jasnih eksperimentalnih dokaza u prilog teze o neučestvovanju  $\text{Cr}^{3+}$  u procesu izdvajanja metalnog hroma na katodi.<sup>6>7=8</sup>

U našim istraživanjima pratili smo uticaj trovalentnog hroma na izgled polarizacionih krivih, odnosno na položaj ekstremnih tačaka na njima (Dijagrami 5, 6 i 7).

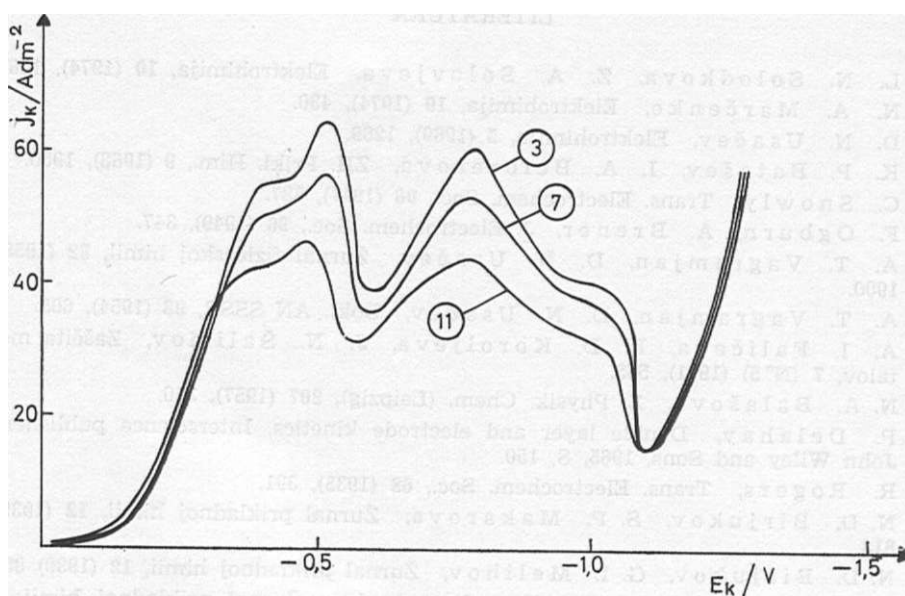
Pri konstantnoj koncentraciji sulfatne kiseline uz variranje koncentracije  $\text{Cr}^{3+}$  pokazalo se slijedeće (Tabela 2): porast koncentracije  $\text{Cr}^{3+}$  smanjuje brzinu katodnih procesa, generalno; sve ekstremne tačke ostvaruju



Dijagram 2



Dijagram 6



Dijagram 7

se pri istom (katodnom potencijalu bez obzira na promjenu koncentracije  $Qp8+$ , brzina katodnih reakcija nakon drugog minimuma postaje ista što se vidi iz podudaranja polarizacionih krivih u ovom području katodnih potencijala.

Na osnovu ovakvih eksperimentalnih rezultata može se konstatovati da  $Cr^{3+}$  spolja dodan u elektrolit za hromiranje inhibira katodne reakcije do početka taloženja metalnog hroma, dok na ovu poslednju reakciju ne pokazuje vidljiv uticaj. Ova činjenica bi mogla dovesti do zaključka da se redukcija heksavalentnog hroma do elementarnog ne odvija preko međuvalentnih kationskih formi hroma. Međutim, po našem mišljenju, reakcioni sistem ovdje ne čini cijeli uzeti elektrolit, pa ni onaj njegov dio u široj okolini katode, nego je to sistem koji se samostalno formira u najneposrednijoj blizini katode, između nje i stvorene katodne opne procesom adsorpcije aionona iz elektrolita. U ovom mikro sistemu moguće je da nastaju kationi  $Cr^{n+}$  na različite načine iz kojih daljom elektrodnom reakcijom dolazi do potpune redukcije u elementarni hrom. Dok nije dostignut potencijal taloženja hroma, trovalentni hrom usporava procese delimične redukcije  $Cr(VI)$  jer je sam produkt tih procesa, a po dostizanju ovog potencijala u sloju elektrolita uz samu katodu ispod katodne opne troše se tu prisutni reaktanti, a ne oni koji su dodani u makro sistem.

#### LITERATURA

1. L. N. Siolodkova, Z. A. Solovjeva, *Eletotrohimiya*, **10** (1974), 1487.
2. N. A. Marčeinko, *Elektrohimiya*, **10** (1974), 430.
3. D. N. Usačev, *Elektrohimiya*, **5** (1969), 1269.
4. K. P. Batašev, I. A. Belozerova, *ZH. Prikl. Him.*, **9** (1968), 1950.
5. C. Snowly, *Trans. Electrochem. Soc.*, **96** (1947), 537.
6. F. Ogburn, A. Brener, *J. Electrochem. Soc.*, **96** (1949), 347.
7. A. T. Vagramjan, D. N. Usačev, *Žurnal fizičeskoj himii*, **32** (1958), 1900.
8. A. T. Vagramjan, D. N. Usačev, *Dokl. AN SSSR*, **98** (1954), 605.
9. A. I. Faličeva, L. D. Koroljeva, J. N. Šalimov, *Zaščita metalov*, **7** (N° 5) (1971), 565.
10. N. A. Balašova, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **207** (1957), 340.
11. P. Delahay, *Double layer and electrode kinetics*, Interscience publishers, John Wiley and Sons, 1965, S. 150.
12. R. Rogers, *Trans. Electrochem. Soc.*, **68** (1935), 391.
13. N. D. Birjukov, S. P. Makarova, *Žurnal prikladnoj himii*, **12** (1939), 818.
14. N. D. Birjukov, G. I. Melihov, *Žurnal prikladnoj himii*, **12** (1939) 855.
15. N. D. Birjukov, I. E. Veselovskaja, *Žurnal prikladnoj himii* **13** (1940) 1315.
16. N. A. Karnaev, L. I. Gorbunova, A. I. Levin, *Izv. Vissih. Uchb. Zavod, Khim, Khim. Tekhnol.*, **12** (1969), 303.

## SUMMARY

**THE EFFECT OF THE COMPONENTS OF THE ELECTROLYTE FOR CHROMIUM  
PLATING ON THE CATHODIC PROCESSES EXAMINED  
BY THE POTENTIODYNAMIC METHOD**

M. CACAN and V. MILICEVIC

The chromium plating electrolyte components, being potential reactants, no doubt influence the cathodic processes in the course of chromium plating. They affect the shape of the cathode polarization curves that describe these processes. The curves have a certain number of maxima and minima of the cathode current strength. Their positions depend, among other things, on the speed of the cathode potential increase. In this work the results are given concerning the potentiodynamic investigation of the cathodic processes during the platinum electro electrode chromium plating. The experiments were performed under the conditions of varying sulfuric acid and Cr (III) ion concentrations while the concentration of CrO<sub>3</sub> was maintained constant.

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

Received December 2, 1982.

**KATODNE POTENCIODINAMIÖKE POLARIZACIONE KRIVE  
SNIMLJENE U ELEKTROLITU ZA KROMIRANJE — UTICAJ  
HROMATNE I SULFATNE KISELINE NA EKSTREMNE  
TAÖKE KRIVIH**

M. Cacan i V. Milićević

Priimljeno 2. decembra 1982.

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

U ovom radu dati su podaci o praćenju procesa elektrolitičkog hromiranja iz rastvora heksavalentnih hromnih iona u prisustvu sulfatne kiseline kao nosioca stranog aniona. Pažnja je skoncentrisana na uticaj hromatne i sulfatne kiseline na izgled potenoiodinamičkih katodnih polarizacionih krivih, odnosno na položaj ekstremnih tačaka na njima. što je po našem mišljenju važno sa stanovišta tumačenja mehanizma katodne redukcije Cr(VI) do Cr°.

**UVOD**

Katodne polarizacione ikrive snimljene u elektrolitu za hromiranje, potenciostatski, galvanostatski ili potenciodinamički, sadrže izvjestan broj ekstremnih tačaka koje ilustruju neke karakteristične pojave u procesu prelaska hroma iz šesterovalentnog u elementarno stanje. Za razliku od drugih galvanostegijskih procesa, kod kojih katodna gustina struje manje-više pravilno prati rast katodnog potencijala, u ovom procesu, u nekim intervalima katodnog potencijala, katodna struja bitno se smanjuje kada raste potencijal katode. S obzirom na kompleksnost mehanizma reakcije Cr(VI) — Cr°, ovakvo ponašanje katodne jačine struje može poslužiti za proučavanje tog mehanizma. O teoriji tog mehanizma danas postoje dva dominantna stava. Po jednom, taj proces se odvija preko niza međureakcija sa postepenom redukcijom Cr(VI).<sup>2</sup> Iako postoji cijeli niz varijanti ovih stavova, činjenica je da se oni i danas mogu smatrati osnovnim. Zajed-

nič'ko u njima je da se proces hromiranja ne bi mogao voditi u željenom pravcu bez prisustva stranog aniona ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ), ali se oko njihove uloge javljaju nova neslaganja čime se put do rešenja mehanizma reakcije još više komplikuje. Eksperimenti izvođeni pri konstantnoj koncentraciji hromatne, a promjenljivoj koncentraciji sulfatne kiseline i obrnuto, daju neke podatke koji delimično osvjetljavaju mehanizam procesa, ali postavljaju i nova pitanja. Da bismo prikupili neke nove elemente u istraživanju mehanizma katodnog taloženja hroma, odabrali smo praćenje katodne jačine struje pri kontinuiranom rastu katodnog potencijala uz istovremeni porast koncentracija i hromatne i sulfatne kiseline uz održavanje odnosa ovih koncentracija od 100:1, što je u praksi najčešći slučaj.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Za snimanje katodnih potenciodinamičkih polarizacionih krivih u elektrolitu za hromiranje odabrali smo osam uzoraka, pripremljenih prema slijedećoj tabeli.

Tabela 1

uzorka	CrOs (mol/dm <sup>3</sup> )	10 <sup>A</sup> CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )
1	1,50	1,50
2	1,75	1,75
3	2,00	2,00
4	2,25	2,25
5	2,50	2,50
6	2,75	2,75
7	3,50	3,50
8	4,00	4,00

Polarizacione krive snimane su na 298 K d 318 K.  
Brzina promjene katodnog potencijala bila je  $1,66 \times 10^{-3}$  V/s. odnosno 0.1 V/min.

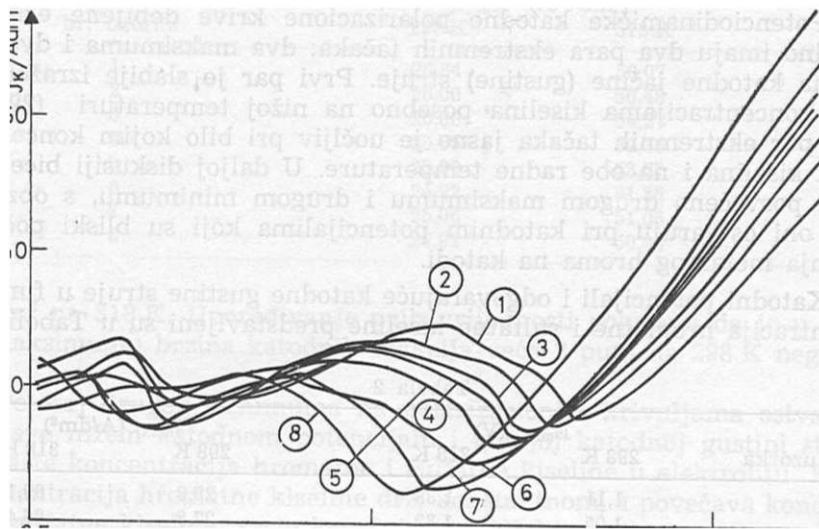
Katodni i anodni prostor u radnoj posudi bili su razdvojeni.  
Korištene su anoda i katoda od platine, a kao referentna elektroda služila je zasićena kalomelova elektroda.

Platonska katoda imala je površinu 0.109 cm<sup>2</sup>.

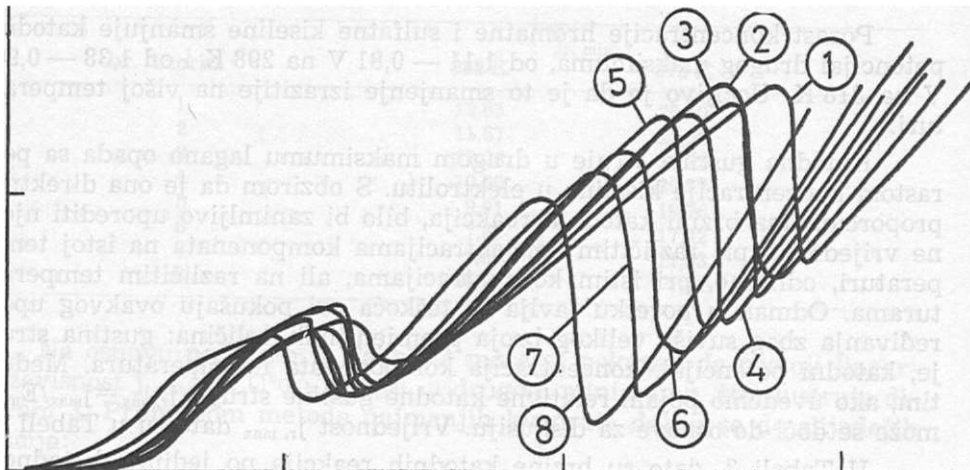
#### EKSPERIMENTALNI REZULTATI

Praćenjem katodne jačine struje, preračunate na gustinu, u funkcija katodnog potencijala dobijene su potenciodinamičke polarizacione krive date na dijagramima 1 i 2.

Krive su označene brojem uzorka kome odgovaraju prema Tabeli 1.



Dijagram 1. Polarizacione krive na 298 K



Dijagram 2. Polarizacione krive na 318 K



## DISKUSIJA

Potenciodimaimieke katodne polarizacione krive dobijene eksperimentalno imaju dva para ekstremnih tačaka: dva maksimuma i dva minimuma katodne jačine (gustine) struje. Prvi par je slabije izražen pri nižim koncentracijama kiselina posebno na nižoj temperaturi (298 K). Drugi par ekstremnih tačaka jasno je uočljiv pri bilo kojim koncentracijama kiselina i na obe radne temperature. U daljoj diskusiji biće više pažnje posvećeno drugom maksimumu i drugom minimumu, s obzirom da se oni ostvaruju pri katodnim potencijalima koji su bliski početku taloženja metalnog hroma na katodi.

Katodni potencijali i odgovarajuće katodne gustime struje u funkciji koncentracija hromatne i sulfatne kiseline predstavljeni su u Tabeli 2.

Tabela 2

br. uzorka	<b>E<sub>max</sub> (V)</b>		<b>J<sub>max</sub> (A/dm<sup>2</sup>)</b>	
	298 K	318 K	298 K	318 K
1	1,11	1,38	29,8	69,1
2	1,05	1,32	27,3	66,4
3	0,99	1,29	26,4	70,0
4	0,99	1,23	25,4	64,4
5	0,93	1,17	24,0	62,8
6	0,90	1,11	21,8	57,0
7	0,87	1,05	21,8	53,6
8	0,81	0,96	21,8	48,9

Porast koncentracije hromatne i sulfatne kiseline smanjuje katodni potencijal drugog maksimuma, od 1,11 — 0,81 V na 298 K i od 1,38 — 0,96 V na 318 K. Uočljivo je da je to smanjenje izrazitije na višoj temperaturi.

Katodna gustina struje u drugom maksimumu lagano opada sa porastom koncentracije kiselina u elektrolitu. S obzirom da je ona direktno proporcionalna brzini katodnih reakcija, bilo bi zanimljivo uporediti njene vrijednosti pri različitim koncentracijama komponenata na istoj temperaturi, odnosno, pri istim koncentracijama, ali na različitim temperaturama. Odmah u početku javlja se teškoća pri pokušaju ovakvog upoređivanja zbog suviše velikog broja promjenljivih veličina: gustina struje, katodni potencijal, koncentracija komponenata i temperatura. Međutim, ako uvedemo pojam relativne katodne gustine struje,  $j_{\text{max}}/E_{\text{max}}$  može se doći do osnove za diskusiju. Vrijednost  $j_{\text{max}}/E_{\text{max}}$  date su u Tabeli 3.

U Tabeli 3, date su brzine katodnih reakcija po jedinici katodnog potencijala u drugom maksimumu katodnih polarizacionih kriva. Dobijeni rezultati pokazuju da je vrijednost  $j_{\text{max}}/E_{\text{max}}$  približno konstantna na jednoj temperaturi, bez obzira na pojedinačne koncentracije hromatne i sulfatne kiseline u elektrolitu za hromiranje, ako je stalan odnos tih koncentracija. Prosječna vrijednost  $j_{\text{max}}/E_{\text{max}}$  25,89 A/V dm<sup>2</sup> na 298 K i 51,77

Tabela 3

uzorka	jr, max (A/Vdm <sup>2</sup> )	
	298 K	318 K
1	26,84	50,07
2	26,00	50,48
3	26,66	54,27
4	25,65	52,36
5	25,80	53,67
6	24,22	51,35
7	25,06	51,05
8	26,91	50,94

A/V dm<sup>2</sup> na 318 K. Upoređivanje ovih vrijednosti pokazuje da je u drugom maksimumu brzina katodnih reakcija veća 2 puta na 298 K nego na 318 K.

Položaj drugog minimuma na polarizacionim krivuljama ostvaruje se pri sve nižem katodnom potencijalu i manjoj katodnoj gustini struje kako raste koncentracija hromatne i sulfatne kiseline u elektrolitu. Kada se koncentracija hromatne kiseline drži konstantnom, a povećava koncentracija sulfatne kiseline, raste katodni potencijal i gustina struje pri kojima se realizuje drugi minimum na krivuljama. Suprotni uticaj ove dvije kiseline pokazuje da obje bitno utiču na katodne procese u drugom minimumu. Kao bazu za upoređivanje ponovo možemo uzeti relativnu gustinu katodne struje, jr, min, o čemu govore podaci u Tabeli 4.

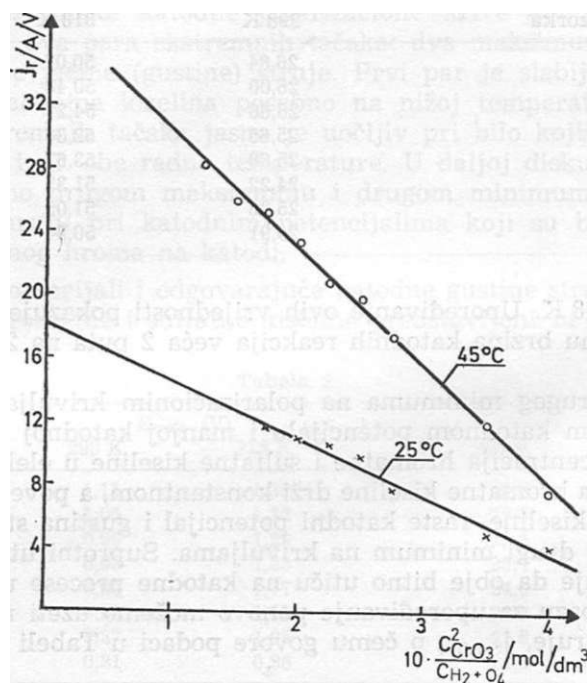
Tabela 4

br. uzorka	jr, min	
	298 K	318 K
1	12,63	25,90
2	11,67	25,20
3	11,06	23,33
4	10,60	20,77
5	9,91	19,76
6	7,81	17,42
7	5,00	11,93
8	4,29	7,71

Na osnovu podataka iz Tabele 4 može se pokazati da postoji linearna zavisnost jr, min od C<sup>2</sup>Cro3/ CH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u drugom minimumu, što ilustruje dijagram 3. Primjenom metode najmanjih kvadrata dolazi se do slijedećih relacija:

$$\text{— na 298 K: } jr, \text{ min} = 18,29 - 3,6 \times 10^{-2} C_{\text{CrO}_3}^2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{— na 318 K: } jr, \text{ min} = 37,70 - 7,39 \times 10^{-2} C_{\text{CrO}_3}^2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{-1}$$



DIJAGRAM 3

Na osnovu prethodnih relacija dolazimo do zaključka da je

$$j_r > \min (318 \text{ K}) = 2 j_{r, \min} (298 \text{ K}),$$

na osnovu čega se može pretpostaviti da se ne radi o slučajnom podudaranju vrijednosti ove veličine u maksimumu i minimumu polarizacionih krivih, nego da se radi o istom parcijalnom procesu na katodi koji limitira brzinu sumarnog procesa. Na osnovu rečenog može se dalje pretpostaviti da je pad vrijednosti katodne gustine struje između drugog maksimuma i drugog minimuma posljedica stvaranja određenog filma na katodi čija je električna provodljivost smanjena. U drugom minimumu ostvaruje se katodna opna maksimalne kompaktnosti, čiji sastav omogućuje započinjanje odvijanja novih katodnih procesa.

## LITERATURA

1. E. Müller, Z. Electrochem., 38 (1932), 205, 883.
2. E. Liebreich, Z. Electrochem., 40 (1934), 73.
3. M. Cacan, Doktorska disertacija, Sarajevo 1980. godine.

## SUMMARY

**POTENTIODYNAMIC CATHODE POLARIZATION CURVES RECORDED  
IN THE SOLUTION OF AN ELECTROLYTE FOR CHROMIUM PLATING —  
EFFECT OF CHROMIC AND SULFURIC ACID ON THE CURVE EXTREME  
POINTS**

M. Cacan and V. Milicevic

This work concerns the investigation of the process of electrolytic chromium plating from the solutions containing chromium (VII) ions, in the presence of sulfuric acid as a source of a foreign anion. The effect of chromic acid and sulfuric acid on the shape of potentiodynamic cathode polarization curves, and the position of their extreme points was investigated. In our opinion, this is important for the explanation of the mechanism of Cr (VI) to CrO cathode reduction.

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

Received December 2, 1971.

**UTICAJ DODATKA NEKIH DVOVALENTNIH KATIONA NA  
KATODNE PROCESSE PRI ELEKTROLITIČKOM HROMIRANJU**

**M. Persoglia, M. Cacan i V. Milićević**

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

Primljeno 14. decembra 1982.

Praćen je uticaj dodatka stranih (II) kationa, Cu, Mg, Zn, Co, Ni, Mn i Fe na mehanizam elektrolitičkog hromiranja iz standardnog elektrolitičkog kupatila sa odnosom hromne i sulfarne kiseline 100:1. Mjerenja su vršena potenciodinamičkom metodom i praćen je kvantitativni uticaj na katodne reakcije preko polarizacionih krivulja.

UVOD

Prilikom elektrolitičkog hromiranja u hromnom kupatilu, pored glavnih komponenti hromne i sulfatne kiseline, mogu se naći i neki strani kationi (npr. željezo koje nastaje pri hromiranju željeznih dijelova, ili olovo koje se može naći u hromnom kupatilu usljed rastvaranja olovnih anoda).

U ovom radu praćen je uticaj stranih kationa na mehanizam izlučivanja hroma iz standardnih kupatila koja sadrže hromnu i sulfatnu kiselinu u odnosu 100:1. Iz literature o elektrolitičkom hromiranju uočava se da je uloga kationa svedena na to da se oni tretiraju kao nečistoće u kupatilu, često kao štetne primjese. Međutim, kako god ih tretirali, ne može se izbjeći činjenica da su kationi obavezni sastojci kupatila za hromiranje. Ova problematika uticaja stranih kationa na proces elektrolitičkog hromiranja je do sada malo obrađivana.<sup>1</sup>

Naš interes je bio usmjeren da vidimo kako će različiti kationi uticati na polarizacione krive i zato smo izabrali sedam dvovalentnih kationa koji se razlikuju po svojoj prirodi, standardnim elektrodnim potencijalima i ionskim radiusima. Kriterij za izbor kationa bio je slijedeći: neki od

njih se nalaze u kupatilima za hromiranje kao sastavni dio vode i hemikalija za pripremu elektrolita. Drugi su prisutni kao elementi koji ulaze u sastav katodnog materijala koji će se hromirati, a neki u sastav anoda. Opređijelili smo se da nam radne temperature kupatila budu 308 K i 318 K pošto u praksi hromna kupatila rade na temperaturi 313 K i višim.

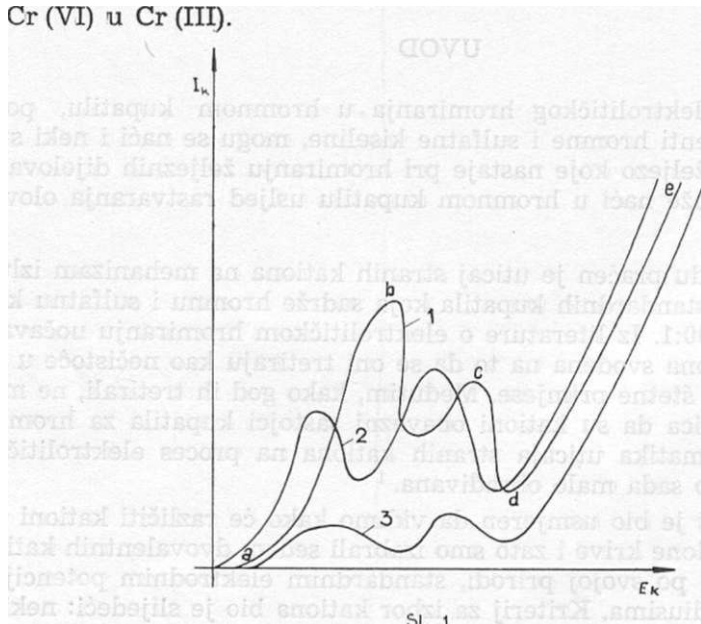
### Elektrolitičko hromiranje iz rastvora hromne kiseline

Elektrolitičko hromiranje iz rastvora hromne kiseline vrši se u prisustvu male količine stranih aniona. Ukoliko se hromiranje vrši iz rastvora »čiste« hromne kiseline neće doći do katodnog taloženja hroma, jer u hromnom kupatilu moraju biti prisutni jedan ili više stranih aniona koji djeluju kao »katalizatori« depozicije hroma.<sup>2</sup> Najčešće upotrebljavani strani anioni su sulfat, fluorid i silikofluorid. Za uspješno hromiranje važan je odnos koncentracije  $CrO_3$  i stranih aniona. Za hromiranje u prisustvu sulfata nađeno je<sup>3</sup> da najoptimalniji odnos ( $CrO_3$ ) i ( $SO_4^{2-}$ ) je 100:1.

Kod istraživanja procesa hromiranja koristi se snimanje polarizacionih krivulja, odnosno posmatranje ponašanja katodne jačine struje kao funkcije vrijednosti dovedenog katodnog potencijala.

Prema Dubpennell-Au<sup>4,5</sup> postoje četiri elektrohemijaska procesa redukcije u rastvoru hromne kiseline. To su slijedeći procesi:

- I Redukcija Cr (VI) u Cr (III) koja uključuje Cr<sup>2+</sup> specije
- II Redukcija Cr (VI) u Cr (III) koja uključuje CrO<sub>4</sub> specije
- III Razvijanje hidrogena sa simultanom redukcijom Cr (VI) u Cr(III)
- IV Depozicija hroma koja je praćena razvijanjem hidrogena i redukcijom Cr (VI) u Cr (III).



Četiri procesa redukcije koja su gore opisana korištena su od strane nekih istraživača kao baza za podjelu dijagrama struja — potencijal u četiri grane.

Pri snimanju polarizacijskih krivulja dobija se složena zavisnost između veličine polarizacije i gustine katodne struje koja se teško reprodukuje. Tako se u literaturi mogu naći polarizacijske krivulje različitih oblika, često protivrječnih koje ne mogu potpuno odraziti karakter procesa koji se odvijaju na katodi.<sup>6, 7, 8, 9</sup>

U literaturi se najčešće mogu pronaći polarizacijske krive koje izgledaju kao na slici 1, pa ćemo na jednoj od njih kvalitativno objasniti šta se dešava na kojoj grani te krivulje.

Na si. 1, kriva 1 prikazano je da na grani a b polarizacijske krivulje teče isključivo redukcija hromne kiseline u Cr (III), što bi odgovaralo procesima I i II. Grana de karakterizirana je trima istodobno odvijajućim elektrodnim reakcijama, što odgovara redukcionom procesu (IV). Na dijelu bd dešava se nepotpuna redukcija hroma uz neznatno izdvajanje hidrogena. OH

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Snimanje polarizacijskih krivulja u elektrolitu za hromiranje vršili smo na uređaju »Potentiostat« — Type 703A, Chemical Electronics Co, Birtley Co Durham, England, koji je bio preuređen za rad u potenciodinamičkim uslovima. Tako smo na katodu mogli kontinuirano dovoditi potencijal i pratiti odgovarajuću jačinu odnosno gustinu katodne struje. Za tačno određeno vrijeme može se dovesti tačno određeni iznos katodnog potencijala. Spoljašnje preuređenje potenciostata za rad u potenciodinamičkim uslovima izvršeno je prema načinu opisanom u literaturi<sup>12</sup>, a eksperimenti su vođeni pri brzini porasta katodnog potencijala od 0,IV/min., koja je nađena<sup>12</sup> kao optimalna.

Kao katode kod elektrolitičkog hromiranja koriste se razni metali. Mi smo se odlučili da katoda bude iplatinska, pošto smo više puta koristili istu elektrodu, nakon što s nje skinemo istaloženi hrom. Platinu smo također koristili i kao anodu pošto je ona jedan od najotpornijih metala na dejstvo elektrolita za hromiranje. Kao referentna elektroda služila je zasićena kalomelova elektroda (Radiometar Electrode, K 400).

Platinske elektrode pravili smo od žice utaljene u staklo. Sve elektrode bile su statične sa konstantnim međusobnim rastojanjem. Priprema katode sastojala se u odmaščivanju sa ugljentetrahloridom, i nakon završenog svakog eksperimenta bilo je potrebno ukloniti istaloženi hrom, što je rađeno rastvaranjem hroma u 1:1 hloridnoj kiselini u toku deset minuta. Nakon toga katoda je ispirana običnom i destilovanom vodom i tako bila pripremljena za slijedeći eksperiment. Radna površina katode bila je  $1.1 \times 10^{-3} \text{ dm}^2$ . Platinsku anodu smo ispirali običnom i destilovanom vodom prije svakog eksperimenta.

Radna posuda je imala razdvojen katodni i anodni prostor jer je nađeno da se rađeći u takvoj posudi mogu dobiti reproduktivne polarizacijske krive<sup>12</sup>. Zapremnina posude bila je  $100 \text{ cm}^3$ . Katodni prostor je moguće miješati magnetnom mješalicom pri čemu se njegov sadržaj ne miješa sa elektrolitom iz anodnog prostora.

Elektrolitičko hromiranje vršeno je iz rastvora hromne kiseline u kome je bila prisutna sulfatna kiselina kao i jedan od sulfata slijedećih metala: Cu, Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Fe. Koncentracija CrO<sub>3</sub> je bila  $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$  a koncentracija sulfata je bila  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Proces elektrolitičkog hromiranja vršen je na 308 K i 318 K.

### Rezultati mjerenja

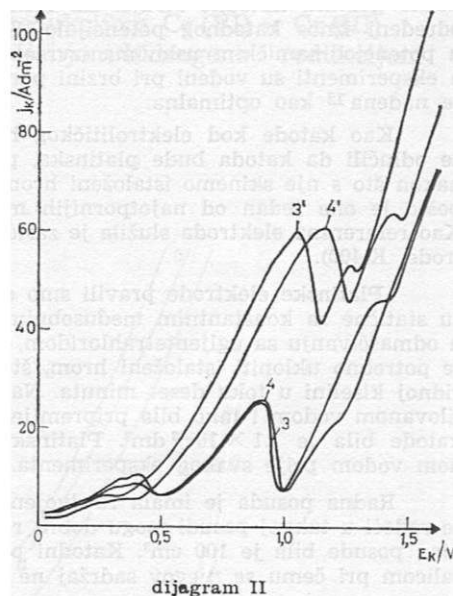
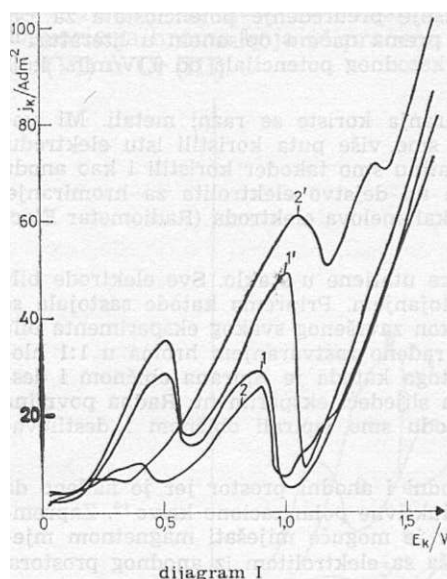
Iz literature je poznato da svaka polarizaciona kriva koja karakteriše elektrolitičko izdvajanje hroma ima dva maksimuma i dva minimuma katodne gustine struje (brzine katodne reakcije).

Na dijagramima koji slijede date su polarizacione krivulje za uzorke koji su rađeni. Na dijagramu I nalaze se polarizacione krivulje za uzorke u kojima je bila prisutna pored CrOs i sulfatna kiselina (kriva 1 na 308 K i kriva 1' na 318 K) i polarizacione krive za uzorke u kome je bio bakarni sulfat (kriva 2 na 308 K i kriva 2' na 318 K).

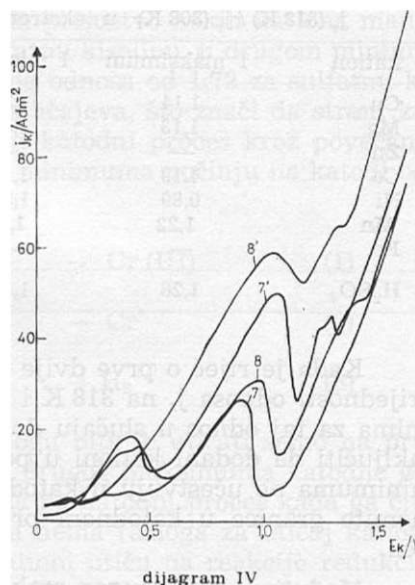
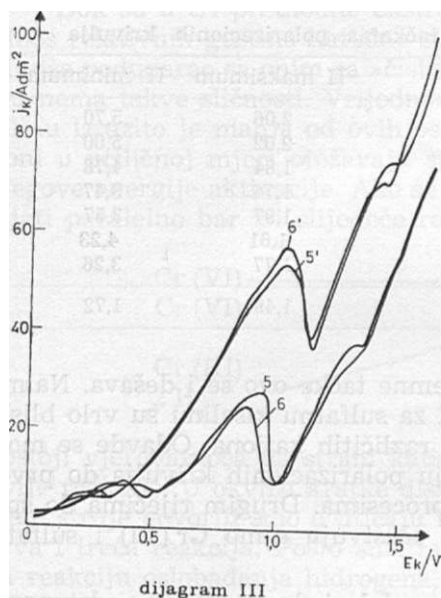
Na dijagramu 11 nalaze se polarizacione krive za uzorke sa sulfatom magnezijuma (kriva 3 na 308 K i kriva 3' na 318 K) i sulfatom cinka (kriva 4 na 308 K i kriva 4' na 318 K).

Dijagram III predstavlja polarizacione krive za uzorke u kojima je bio prisutan sulfat kobalta (kriva 5 na 308 K i kriva 5' na 318 K) i sulfat nikla (kriva 6 na 308 K i kriva 6' na 318 K).

Na dijagramu IV su polarizacione krive za uzorke sa mangan sulfatom (kriva 7 na 308 K i kriva 7' na 318 K) i željezo (II) sulfatom (kriva 8 na 308 K i kriva 8' na 318 K).







### Diskusija rezultata

#### Relativne gustine katodne struje u ekstremnim tačkama polarizacionih krivulja u prisustvu dvovalentnih kationa.

Sudeći po izgledu polarizacionih krivulja nesumnjivo je prisutan kvalitativni uticaj stranih kationa na odvijanje katodne reakcije pri elektrolitičkom hromiranju.

Da bismo ovu tvrdnju potkrijepili daćemo pregled vrijednosti relativnih katodnih gustina struje u ekstremnim tačkama polarizacionih krivulja. Relativne gustine struje definišemo kao odnos mjerene katodne gustine struje i katodnog potencijala pri kome je ona ostvarena, tj.  $j_r = j_k / E_k$ . Pri ovome ćemo uzeti u obzir dva maksimuma i dva minimuma katodne gustine struje.

Za upoređivanje procesa koji se odvijaju na katodi uzećemo odnose relativne katodne gustine struje na 318 K i 308 K za dodane katione. Podaci su predstavljeni u tabeli I.

Odnos relativnih katodnih gustina, odnosno relativnih brzina reakcije na 318 K i 308 K određen je energijom aktivacije procesa koji se na katodi odvijaju. Ako se radi o katodnim procesima u kojima učestvuju samo Gr (VI) i sulfatni ioni tada bi bilo normalno očekivati slične vrijednosti odnosa  $j_r$  na 318 K i 308 K za uzorke u kojima su prisutni kationi i za uzorak sa sulfatnom kiselinom.

TABELA I

jr (318 K) / jr (308 K) u ekstremnim tačkama polarizacionih krivulja

kation	I maksimum	I minimum	II maksimum	II minimum
Cu	1,14	1,33	2,06	5,70
Mg	1,13	1,38	2,02	5,00
Zn	—	—	1,84	4,78
Co	1,19	1,24	1,74	3,47
Ni	0,89	1,36	1,97	3,57
Mn	1,22	1,28	1,61	4,23
Fe	—	—	1,77	3,26
H <sub>2</sub> S <sub>04</sub>	1,26	1,17	1,49	1,72

Kada je riječ o prve dvije ekstremne tačke ovo se i dešava. Naime, vrijednosti odnosa jr na 318 K i 308 K za sulfatnu kiselinu su vrlo bliske onima za taj odnos u slučaju dodatka različitih kationa. Odavde se može zaključiti da dodani kationi u području polarizacionih krivulja do prvog minimuma ne učestvuju u katodnim procesima. Drugim riječima do spomenute granice u katodnom procesu učestvuju samo Cr (VI) i sulfatni ioni.

Međutim, kod drugog maksimuma dolazi do znatnijeg odstupanja odnosa relativnih katodnih gustina struje na dvije radne temperature. Pojava povećanog odnosa jr na 318 K i 308 K govori o povećanoj energiji aktivacije, a ovo o odvijanju nekog katodnog procesa koji otežava sumarni katodni proces. Tumačenje ovakvog ponašanja moglo bi se svesti na to da je energija aktivacije za slučaj prisustva Cu<sup>2+</sup> veća od one u prisustvu napr. Mn<sup>2+</sup> zato što je ionski radius Cu<sup>2+</sup> isti kao ionski radius Cr<sup>3+</sup> za koga je dokazano<sup>1</sup> prisustvo u katodnoj opni.<sup>13</sup> Na taj način u opou se ugrađuju Cu<sup>2H</sup> ioni istiskujući Cr<sup>3+</sup> ione kao moguće nosioce katodne reakcije. Smanjenjem njihove koncentracije u katodnom filmu opada iskorišćenje reakcije po produktu Cr<sup>3+</sup>, a to se odražava kroz povećanu energiju aktivacije katodnog procesa. U tabeli II predstavljeni su ionski radiusi kationa<sup>14</sup> koji su dodani u hromno kupatilo.

TABELA II

ionski radius (nm)	kation
Mg <sup>2+</sup>	0,065
Cu <sup>2+</sup>	0,069
Cr <sup>3+</sup>	0,069
Ni <sup>2+</sup>	0,072
Zn <sup>2+</sup>	0,074
Co <sup>2+</sup>	0,074
Fe <sup>2+</sup>	0,076
Mn <sup>2+</sup>	0,080

Dok su u tri prethodne ekstremne tačke postojali slučajevi kada se odnos relativnih gustina katodne struje za prisustvo nekih kationa manje ili više podudarao sa onim za »čistu« sulfatnu kiselinu, u drugom minimumu nema takve sličnosti. Vrijednost datog odnosa od 1,72 za sulfatnu kiselinu izrazito je manja od ovih ostalih slučajeva, što znači da strani kationi u priličnoj omjeri otežavaju sumarni katodni proces kroz povećanje njegove energije aktivacije. Ako se od II minimuma počinju na katodi odvijati paralelno bar tri slijedeće reakcije:



postoji vjerovatnoća da strani kationi mogu bitnije uticati samo na prve dvije reakcije. U okviru kratke diskusije drugog maksimuma katodne gustine struje govorili smo o uticaju kationa na katodni proces kada ga čine prva i treća reakcija. Pošto smatramo da nema razloga za uticaj kationa na reakciju oslobađanja hidrogena, to kationi utiču na reakcije redukcije heksavalentnog hroma do trovalentnog. Ako od drugog maksimuma do drugog minimuma dolazi do udvostručenja energije aktivacije, tada nam se čini da to može biti posljedica negativnog uticaja kationa na jedan od dva moguća tipa druge reakcije. Otkrivanje prave prirode tog uticaja zahtijeva dodatna istraživanja u galvanostatičkim uslovima, kada će se praćenjem koeficijenta iskorištenja struje u odnosu na trovalentni hrom, gasoviti hidrogen i metalni hrom za slučajeve prisustva raznih kationa i bez njih moći raspolagati sa više podataka o katodnoj reakciji u drugom minimumu. Za sada se može reći da kompleksnost situacije u ovom dijelu polarizacione krive ne isključuje mogućnost legiranja katodno dobijenog hroma sa nekim metalima čiji se kationi nalaze u reakcionom sistemu. S druge strane, biće moguće, radeći sa katodama veće površine, obratiti pažnju na uticaj stranih kationa na kvalitet katodno istaloženog materijala, kako fsa antiikorozionog aspekta, tako i isa aspekta tvrdoće i dekorativnosti katodnih prevlaka.

#### LITERATURA

1. G. S. Afonskij, D. P. Zosimovic, Ukr. Khim. Zh (Rus, ed.) 40, (1974) 1262.
2. A. T. Vagramjan, D. N. Usacev, Zurnal Fiziceskoi himii, 32 (1958) 1900.
3. C. G. Fink, U. S. patent, 581, 183 (1926); 1, 802, 463, (1931).
4. G. Dubpernell, Trans. Elektrochem. Soc., 80 (1941) 589.
5. G. Dubpernell, Chapter on Chromium in »Modern Electroplating«, F. A. Lowenheim, Editor J. Wiley and Sons, N. Y. 1963.

6. E. Libreich, Z Electrochem. 27, (1921) 452; 29 (1923) 208; 39 (1933) 628.
7. E. Muller, Z Elektrochem, 32 (1926) 399; 38 (1932) 205.
8. C. Kasper, J. Res. Natl. Bur. Std. 11 (1933) 515; 14 (1935) 693.
9. D. N. Usačev, A. T. Vagramjan, Teorija i praksa hromiranja N. N. SSSR, Moskva 1957.
10. V. J. Lain er, Savremena galvanotehnika, Izd. »Metalurgija« Moskva 1967.
11. A. T. Vagramjan, D. N. Usaiev, D. A. N. SSSR, Tom XCVIII (N° 4) 1954.
12. M. Cacan, V. Milićević, »Polarizacione krive u elektrolitu za hromiranje u potenciodinamičkim uslovima«, referat na VI Jugoslovenskom kongresu za čistu i primijenjenu herniju, Sarajevo 10—13 IX 1979.
13. M. A. Sluger, A. A. Mihajlova, Tr. Međuna.; Kongr. Koroz. Metala III 3 (1966)
14. Handbook of Chemistry and Physics, 59<sup>th</sup> Edition, 1978—1979. CRC-Press, F-213.

## SUMMARY

**Influence of certain bivalent cations to cathodic processes during chromium electrodeposition**

M. Persoglia, M. Cacan and V. Milicevic

We have been investigateing influence of certain cations to the mechanism of chromium electrodeposition from standard baths which contain chromic and sulfuric acid in the ratio 100 to 1. The measurements have been carried out under potentiodynamic conditions and a qualitative influence of allien cations to the cathodic reactions has been registered. Current densities have been measured at two temperatures: 308 K and 318 K.

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

Received December 14. 1982.

GLASNIK HEMICARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, 27/28 (1980-81)  
BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG., Sarajevo  
(Yugoslavia) 27/28 (1980-81)

GHTBH 80

W ISSN 0367-4444  
541.124

*Original Scientific Paper*

## O PONAŠANJU AKTIVIRANOG ALUMINIJA U PRIRODNOJ MORSKOJ VODI I OTOPINI 3% NaCl

B. Kulušić. M. Karšulin

Primljeno 10. novembra 1982.

ZAVOD ZA ISTRAŽIVANJE KOROZIJE I DESALINACIJU ISTRAŽIVAČKOG  
CENTRA JAZU, DUBROVNIK

Koristeći se postupkom cementacije cinka iz cinkatnih otopina na aluminiju, ispitivana je mogućnost aktivacije površine aluminija kemijskom metodom pocinčavanja. Određena je brzina korozije dobivenih pocinčanih aluminijskih uzoraka u prirodnoj morskoj vodi obzirom na uvjete pocinčavanja. Elektrokemijska ispitivanja navedenih elektroda od pocinčanog aluminija izvedena su potenciodinamičkom metodom polarizacije u morskoj vodi i otopini 3% NaCl. Dobiveni rezultati ukazali su na pozitivnu ulogu izlučenog sloja cinka u pogledu aktivacije površine aluminija.

### UVOD

Kao posljedica sklonosti aluminija pokrivanju izolirajućim slojem oksida, poznata je pojava pasiviteta tog metala. Ova činjenica u znatnoj mjeri smanjuje anodičku aktivnost aluminija u pogledu katodičke zaštite. Postoji međutim mogućnost aktivacije aluminija dodatkom nekog elektro-pozitivnijeg elementa koji čini aluminij aktivnim i uklanja njegovu sklonost pasivaciji<sup>1-5</sup>.

U toku ispitivanja, u okviru ovog rada, pristupilo se aktivaciji aluminija koristeći se kemijskom metodom cementacije cinka iz cinkatnih otopina na aluminiju. Takvim postupkom izlučuje se na površini aluminijske podloge sloj poroznog cinka koji funkcioniše kao aktivator aluminija. Pripremljeni uzorci aktiviranog aluminija ispitivani su obzirom na njihova koroziona i elektrokemijska svojstva u prirodnoj morskoj vodi i otopini 3% NaCl, da bi se ispitaio utjecaj cinka na površinu aluminija u smislu mogućnosti pripreme podesnog anodnog materijala za katodičku zaštitu čelika u morskoj vodi.

Poznato je naime da na elektrokemijsko ponašanje metala, pogotovo amfoternih kakvi su aluminij i cink utiče u znatnoj mjeri i pH elektrolita, koji za morsku vodu iznosi oko 8, a vrijednosti potencijala ispitivanih metala ukazuju na njihovo specifično ponašanje u morskoj vodi kao elektrolitu. Prema vrijednostima ovih potencijala može se odrediti koroziono ponašanje jednog metala prema drugom u elektrolitu (morska voda) kada su u kontaktu kao što je to upravo slučaj kod primjene katodičke zaštite.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Na uzorcima tehničkog aluminija pomoću ALUMON-procesa izvedena je kemijskom metodom cementacija cinka. Pravokutni uzorci aluminijskog lima (12 X X 13 mm), koji su upotrebljeni kod ovih ispitivanja prethodno su obrađeni hrušnim papirom finoće do 600, odmašćeni u acetonu i sušeni u struji toplog zraka. Uzorci aluminijskih pločica uronjeni su zatim u otopinu natrijeva cinkata pripremljenu od ZnO i NaOH p.a. »Kemika«, isprani pod tekućom vodom i sušeni na zraku. Koncentracija otopine Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> mijenjala se u rasponu od 5,3 — 12,3% a vrijeme uranjanja varirano je od 1—5 min.

Ispitana je korozija pripremljenih pocinčanih aluminijskih uzoraka metodom gubitka težine u prirodnoj morskoj vodi obzirom na različito vrijeme cementacije cinka iz cinkatnih otopina na aluminiju.

Elektrokemijska ispitivanja izvedena su potenciodinamičkom metodom polarizacije. Upotrebljen je potenciostat tipa PS 20 i varijator PV 1 proizvod »Forschung institut« (Meinsberg DDR). Mjerenja su registrirana pomoću pisaača TYP MK »ERICH WEINERT« Magdeburg. Kao radna elektroda korišten je aktivirani aluminijski lim (Al 99,96%) a kao referentna elektroda služila je zasićena kalomel elektroda. Brzina polarizacije iznosila je 200 mV na minutu. Elektrohemijska funkcija elektroda ispitana je u prirodnoj morskoj vodi (pH = cca 8) i u otopini 3% NaCl (pH = 5,7). Sve vrijednosti potencijala mjerene su prema zasićenoj kalomel elektrodi i preračunate na standardnu vodikovu elektrodu.

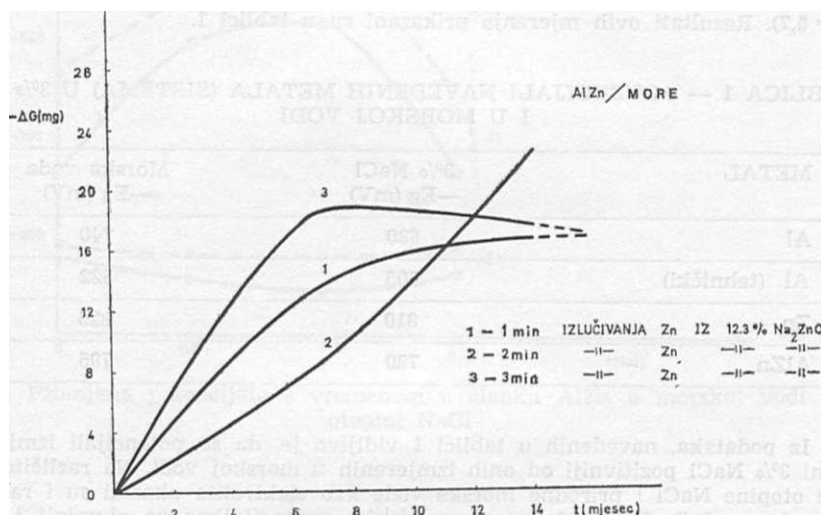
Istovremeno je praćen rad članka cinka i aluminija u morskoj vodi i otopini 3% NaCl da bi se ispitalo elektrokemijsko ponašanje jednog i drugog elementa u sistemu aluminij-cink obzirom na utjecaj zadanog elektrolita.

#### REZULTATI I DISKUSIJA

Kod aktivacije aluminija pomoću cinka primijenjen je ALUMON-postupak, kojim se uranjanjem aluminija u alkalnu otopinu cinkat iona na aluminiju izlučuje fina prevlaka poroznog cinka. Svojstva izlučenog sloja ovise o koncentraciji cinkat-otopine i o vremenu uranjanja u tu otopinu. Pokusi su pokazali da se iz koncentriranih otopina cinkata izlučuju na aluminiju kompaktni slojevi cinka. Zbog toga je u svim pokusima bila upotrebljena maksimalna koncentracija Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> (12,3%), a varirano je vrijeme uranjanja aluminijskog lima u cinkat-otopinu. Ustanovljeno je također da se povećanjem vremena pocinčavanja sloj cinka izlučuje neravnomjerno po površini aluminija. Prema zapažanjima H. Silman-a<sup>6</sup> vrijeme pocinčavanja ne treba biti dugotrajno, budući da se sloj cinka u početku brzo, a zatim polaganije izlučuje.

Jedan od bitnih faktora, koji utiče na pravilan rad zaštitne anode je brzina otapanja u korozivnom mediju. Prevelika brzina otapanja zaštitne anode krije u sebi opasnost prekomjernog gubitka materijala i prema tome prekratko vrijeme

zaštite. Naprotiv, zaštitna anoda malog aktiviteta pokriva se slojem korozivnih produkata koji inhibiraju zaštitu čelika. Zbog toga brzina korozije cinkom pokrivenog aluminijskog lima u korozivnom mediju predstavlja važan parametar za prosuđivanje zaštitne aktivnosti pocinčane aluminijske anode, u odnosu na čelik u morskoj vodi. Brzina korozije uzoraka, koji su dobiveni izlučivanjem cinka na aluminiju ispitivana je mjerenjem gubitka težine.



Slika 1. Gubitak težine AlZn uzoraka u ovisnosti o vremenu uranjanja aluminijskog lima u otopinu cinkata, u prirodnoj morskoj vodi

Na slici 1 prikazan je gubitak težine pocinčanih aluminijskih uzoraka u prirodnoj morskoj vodi, u ovisnosti o vremenu uranjanja uzoraka aluminijskog lima u otopinu cinkata. Ustanovljeno je da se brzina korozije pocinčanih aluminijskih uzoraka tokom prvih 7 mjeseci odvija gotovo linearno, nakon čega kod uzorka 2 uslijedi naglo povećanje gubitka težine, dok se za uzorak 1 i 3 brzina korozije usporava.

Ovi rezultati ukazuju na to da brzina otapanja u bitnoj mjeri ovisi o vremenu pocinčavanja, kojim je određena količina, porozitet, a također i mjesta izlučivanja cinka na kristalitima aluminijskog lima. Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti, da je ne samo koncentracija otopine cinkata nego i vrijeme izlučivanja cinka bitno za brzinu korozije navedenih uzoraka. Svi pokusi izvedeni su nadalje pomoću pocinčanih aluminijskih uzoraka dobivenih izlučivanjem cinka iz otopine cinkata (12,3%) kroz vrijeme od 1 min.

#### ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

Iako Cl<sup>-</sup> ioni predstavljaju jedan od bitnih faktora agresivnog djelovanja morske vode ne smije se zaboraviti da morska voda predstavlja vrlo složen elektrolit, koji osim Cl<sup>-</sup> iona sadrži još mnogo drugih soli, a takode i otopljenih plinova, čiji je utjecaj u elektrokemijskom pogledu značajan.

Vrijednost potencijala metala i legura u moru navedeni u literaturi<sup>7</sup> također ukazuju da se ovdje ne radi o sistemu metal/metalion, gdje je vrijednost normalnog elektrokemijskog potencijala za Al/Al<sup>3+</sup> = -1,667 V, a za Zn/Zn<sup>2+</sup> = 0,762, nego

o sistemu metal/morska voda. Stoga metali i legure u morskoj vodi pokazuju posve druge vrijednosti potencijala koje nisu definirane u elektrokemijski ravnotežnom stanju. Osim toga elektrokemijsko ponašanje metala aluminija i cinka (amfoterni metali) ovisi takođe i o pH-vrijednosti elektrolita. Da bi se ispitao utjecaj navedenih faktora, mjereni su u okviru ovog rada, potencijali pocinčanih aluminijskih uzoraka, a zbog usporedbe i potencijali mirovanja elektroda od čistog aluminija, tehničkog aluminija i cinka u prirodnoj morskoj vodi (pH = 8,3) i otopini 3% NaCl (pH = 5,7). Rezultati ovih mjerenja prikazani su u tablici 1.

TABLICA 1 — POTENCIJALI NAVEDENIH METALA (SISTEMA) U 3% NaCl I U MORSKOJ VODI

METAL	3% NaCl — <sub>EH</sub> (mV)	Morska voda — <sub>EH</sub> (mV)
Al	630	740
Al (tehnički)	505	522
Zn	810	825
AlZn	780	795

Iz podataka, navedenih u tablici 1 vidljivo je, da su potencijali izmjereni u otopini 3% NaCl pozitivniji od onih izmjerenih u morskoj vodi. Na različito djelovanje otopine NaCl i prirodne morske vode kao elektrolita ukazali su i radovi K. Barton i suradnika<sup>8</sup>. U skladu sa navedenim potencijalima za aluminij i cink u moru<sup>7</sup> iz dobivenih rezultata prema tablici 1, može se takođe uočiti da se u sistemu aluminij-cink potencijal pomiče prema negativnijim vrijednostima.

Da bi se dobila što potpunija slika o elektrokemijskom ponašanju aluminija i cinka, praćen je rad članka Al/Zn u morskoj vodi i otopini 3% NaCl kroz određeno vrijeme. Slika 2 prikazuje promjene vrijednosti potencijala jedne i druge elektrode s vremenom. Iz slike se jasno vidi da polaritet aluminija i cinka u ovom slučaju ne odgovara poznatim vrijednostima njihovih normalnih elektrokemijskih potencijala. Dok je promjena potencijala aluminija u toku ispitivanog vremena izražita, kolebanje vrijednosti potencijala kod cinka je neznatno<sup>9</sup>.

Anodičko ponašanje elektroda od pocinčanog aluminijskog lima ispitivano je također u uvjetima potenciodinamičke metode polarizacije u prirodnoj morskoj vodi i u otopini 3% NaCl. Slika 3 odnosi se na rezultate mjerenja za elektrodu od pocinčanog aluminija u prirodnoj morskoj vodi.

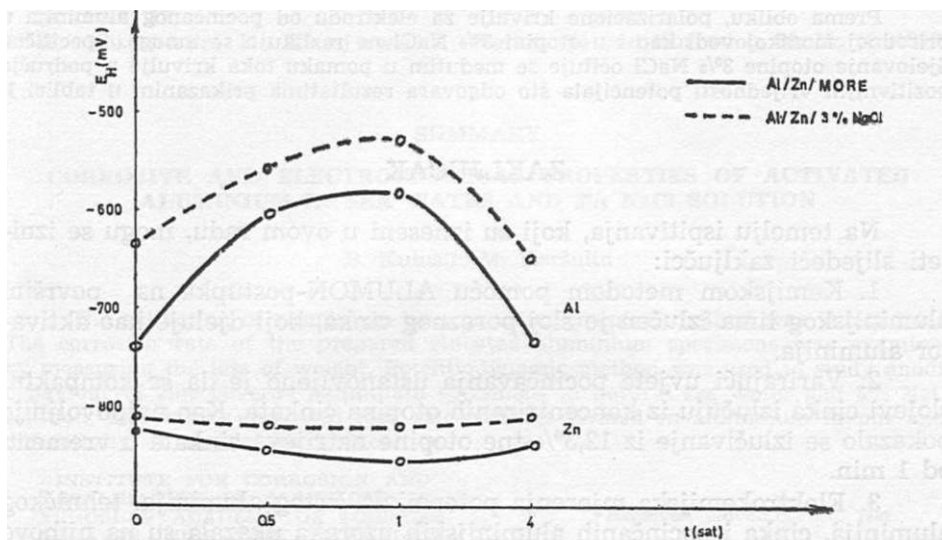
U toku ispitivanja izvedena su dva mjerenja polarizirane elektrode neposredno jedan iza drugoga u cilju boljeg uvida u elektrokemijsko ponašanje pocinčanog aluminija u morskoj vodi.

Kao što je iz dijagrama vidljivo, prvo mjerenje (označeno punom linijom) pokazuje dva anodička toka polarizacije. Primarni tok anodičke krivulje počinje kod potencijala od cca — 800 mV i dostiže maksimum struje kod cca 4,6 mA. Slijedi zatim nagli pad struje na vrijednost nula i to kod potencijala od — 540 mV, nakon čega vrijednosti struje na polarizirajućoj krivulji naglo rastu do cca 25 mA.

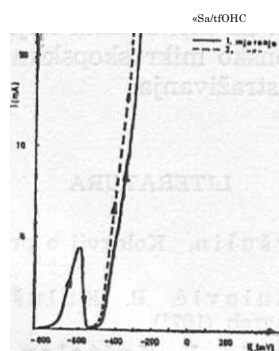
Kod drugog mjerenja (označeno crtkanom linijom) anodička polarizacija elektrode za razliku od prvog mjerenja počinje kod potencijala od cca — 500 mV, a zatim slijedi nagli porast struje na visoke vrijednosti.

Prethodno elektrokemijsko ponašanje elektrode od pocinčanog aluminija u toku prvog mjerenja (svježe pripremljena elektroda) može se tumačiti primarnim anodičkim otapanjem cinka u morskoj vodi počevši od potencijala cca —800 mV,





Slika 2. Promjena potencijala s vremenom u članku AlZn u morskoj vodi i 3% otopini NaCl



Slika 3. Potenciodinamička polarizacija AlZn elektrode u morskoj vodi

što odgovara vrijednosti potencijala za cink u moru. Pad struje na vrijednost nula posljedica je vjerojatno pokrivanja elektrode korozionim produktima anodičkog otapanja cinka u morskoj vodi. Kod potencijala od cca  $-500$  mV, koji odgovara poznatom potencijalu za aluminij u moru slijedi kod prvog i drugog mjerenja izrazito anodičko otapanje aktiviranog aluminija do maksimalnih vrijednosti struje.

Prema obliku, polarizacione krivulje za elektrodu od pocinčanog aluminija u prirodnoj morskoj vodi kao i u otopini 3% NaCl ne razlikuju se mnogo. Specifično djelovanje otopine 3% NaCl očituje se međutim u pomaku toka krivulje u područje pozitivnijih vrijednosti potencijala što odgovara rezultatima prikazanim u tablici 1.

### ZAKLJUČAK

Na temelju ispitivanja, koji su izneseni u ovom radu, mogu se iznijeti slijedeći zaključci:

1. Kemijskom metodom pomoću ALUMON-postupka na površini aluminijskog lima izlučen je sloj poroznog cinka, koji djeluje kao aktivator aluminija.

2. Varirajući uvjete pocinčavanja ustanovljeno je da se kompaktni slojevi cinka izlučuju iz koncentriranih otopina cinkata. Kao najpovoljnije pokazalo se izlučivanje iz 12,3%-tne otopine natrijeva cinkata u vremenu od 1 min.

3. Elektrokemijska mjerenja potencijala čistog aluminija, tehničkog aluminija, cinka i pocinčanih aluminijskih uzoraka ukazala su na njihovo specifično ponašanje u morskoj vodi kao elektrolitu, zbog čega ovakav mehanizam aktivacije aluminija pomoću cinka nije moguće tumačiti na osnovu klasičnih elektrokemijskih i termodinamskih metoda.

Rezultati ispitivanja u uvjetima potenciodinamičke metode polarizacije elektroda od pocinčanog aluminija u morskoj vodi i otopini 3% NaCl pokazali su da su anodičke polarizacione krivulje odnosnih elektroda u otopini 3% NaCl pomaknute u područje pozitivnijih vrijednosti potencijala.

Rezultati aktivacije aluminija pomoću cinka jednostavnim kemijskim postupkom ukazali su na mehanizam koji treba objasniti odgovarajućim analitičkim i elektronsko mikroskopskim metodama, na čemu će se temeljiti i nastavak ovih istraživanja.

### LITERATURA

1. L. Kaštelan, M. Karšulin, Kolokvij o problemima zaštite lakih metala od korozije, Šibenik (1966).
2. N. Ciković, Lj. Krstulović, B. Kulušić, M. Karšulin, Sastanak kemičara Hrvatske, Zagreb (1971).
3. M. Karšulin, N. Ciković, L. Kaštelan, Sastanak kemičara Hrvatske, Zagreb (1971).
4. A. R. Despić, M. M. Dražić, M. M. Purenović, N. Ciković, J. Appl. Chem. 6 (1976).
5. Lj. Krstulović: Disertacija, Zagreb (1980).
6. H. Silman, Chemische und galvanische Überzüge, Verlag Chemie GMBH, Weinheim, Bergstr. 1952, S. 351.
7. M. Milenković, S. Mladenović, I. Vučković, Korozija i zaštita, Tehnička knjiga, Beograd.

8. K. Barton, D. C. Tran, S. Bartanova, Werkstoffe und Korrosion 28, (1977) 17.
9. W. Huppertz, H. Krajewski, Werkstoffe und Korrosion, 30, No 10 (1979).

## SUMMARY

**CORROSIVE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ACTIVATED ALUMINIUM IN SEA WATER AND 3% NaCl SOLUTION**

B. Kulušić, M. Karšulin

The activation of aluminium by zinc using chemical method was investigated. The corrosion rate of the prepared zincated aluminium specimens was examined by measuring the loss of weight. Potentiodynamic method was used to study anodic behaviour of zinc covered aluminium specimens in natural sea water and 3% NaCl solution. The results indicated that zinc coatings formed on aluminium favour anodic activity of aluminium surface.

INSTITUTE FOR CORROSION AND  
DESALINATION, RESEARCH CENTER,  
YUGOSLAV ACADEMY OF SCIENCES  
AND ARTS, DUBROVNIK, YUGOSLAVIA

Received November 10. 1982.

**1,2-DIARYLETHYLENEDIAMINES. A PREPARATION via  
 TRISUBSTITUTED 2-IMIDAZOLINES AND CONVERSION TO SOME  
 NEW STILBENEDIAMINE TETRAACETIC ACIDS**

S. Zupanc, B. Karaman<sup>3</sup> and K. Jakopic

Faculty of Technology, University of Zagreb, 41000 Zagreb, Croatia, Yugoslavia

Received September 16, 1982.

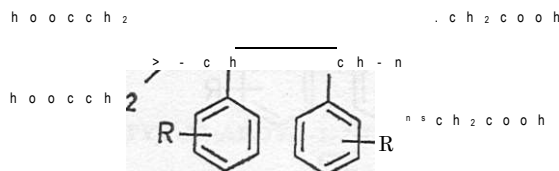
A number of **meso** and **racemic** 1, 2-diarylethylenediarnines (substituted stilbenediamines) were prepared by hydrolytic cleavage of 2, 4, 5-triaryl-2-imidazolines. The prepared diamines were converted to the corresponding EDTA derivatives.

Polyaminopolyacetic acids, especially ethylenediamine tetraacetic acids (EDTA) and related compounds are very important sequestrants and their use in various fields of research, medicine and technology has been established<sup>1</sup>. A large number of EDTA like compounds has been reported and their properties are well documented.

Surprisingly, only a limited interest was paid so far to stilbenediamine tetraacetic acid (SDTA) and similar compounds. In a German patent SDTA was reported to be useful in preventing unfavourable influence of Ca, Mg, Cu and Fe salts in textile technology<sup>2</sup>. In an attempt to prepare SDTA by alkylation with chloroacetic acid, only **meso**-1,2-diphenylethylenediamine diacetic acid was obtained<sup>3</sup>.

As a part of our studies on the preparation of new chelating agents<sup>4,5</sup>, we paid attention to this type of EDTA derivatives, as some influence of substituents located at the phenyl group (Fig. 1) to chelating properties was expected.

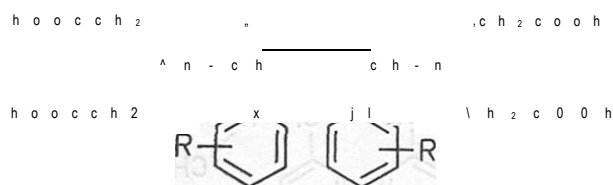
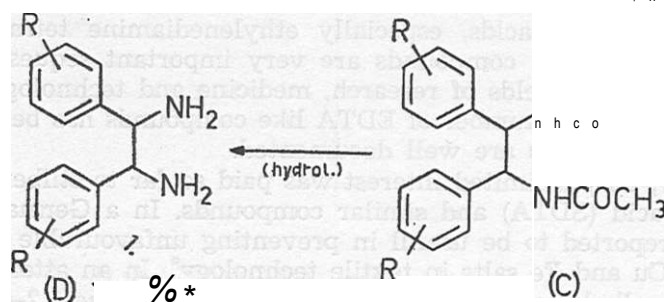
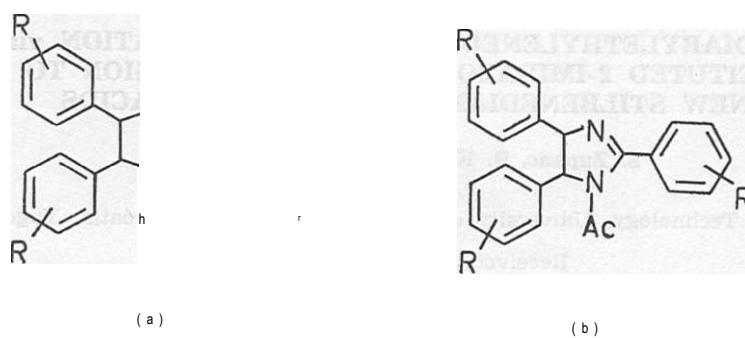
Fig. 1i



R = H, p-Cl, to -NO<sub>2</sub>, o-OH, m-N (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>

\* Author to whom correspondence should be addressed.

Because of the fact that only scarce information about the preparation of SDTA<sup>2</sup> was available and there was no reported data about its substituted derivatives, in the present paper we wish to report about the synthesis of the stereoisomeric SDTA-s and some other new 1,2-diaryl-EDTA-s, as well as their precursors, i. e. the corresponding 1,2-diarylethylenediamines. The general procedure was designed according to Scheme 1.



SCHEME 1

Acylation of 2, 4, 5-triaryl-2-imidazolines (A), easily obtainable from aldehydes and ammonia<sup>5</sup>, was performed with acetic anhydride and sodium acetate for four hours according to reported procedure<sup>7</sup>. N-Acyl derivatives were not isolated, but imidazoline ring-cleavage of the intermediate acyl derivative (B) was effected by boiling with dilute hydrochloric acid in a one-pot procedure. Six **meso** and **racemic**, hitherto unreported, N-acetyl-N'-aroyl-1, 2-diarylethylenediamines (C), besides the two known diphenyl derivatives, listed in Table 1 (I-VIII), were prepared in 75—97% yield.

In an effort to prepare furane analogues of the title compounds by this procedure, we observed, complete resinification of the starting **meso** or **racemic** 2, 4, 5-trifuryl-2-imidazoline<sup>6</sup>. In order to overcome these difficulties, we applied a method of acylation in ethanolic solution<sup>8</sup>, using acetyl, benzoyl, furoyl, or ethoxycarbonyl-chloride as acylation agent. The corresponding **meso** and **racemic** N-acyl-N'-furoyl-1, 2-difurylethylenediamines (Table 2, IX-XVI) were prepared in 24—96% yield.

The key step in this synthesis of diamines, the hydrolysis of C to D, was performed with hydrochloric acid in ethanol<sup>7</sup> (Method A), 50% sulfuric acid<sup>9</sup> (Method B) or hydrobromic acid in glacial acetic acid (Method C). The results are summarized in Table 3. The yield was 52-68%, except for R — **p**-OCH<sub>3</sub> (comp. IV) and as mentioned above, all furane analogues (IX-XVI), when resinification took place. The **ortho**-hydroxy substituted compound (XXVII) was prepared according to the reported procedure<sup>10</sup>, while the tetraamino compound XXVI (R = **m**-NH<sub>2</sub>) was obtained by reduction of the corresponding nitro-derivative (XXV) by tin.

The diamines (XVII-XXVII) were converted to the corresponding polyacetic acids by a modified standard alkylation procedure with sodium chloroacetate at pH 8.5-9.5. In some instances, besides tetraacetic acids, we were able to separate from the reaction mixture the corresponding diacetic acids (XXIX, XXXVI) as well. In addition to all stereoisomers of SDTA and some of their substituted derivatives (Table 4), by the same procedure we could also obtain an example of octaacetic acid (XXXIX) starting from 1, 2-di (3'-aminoHphenyl) ethylenediamine. The prepared diaryl-EDTA were submitted to partial thermal decarboxylation, but only in case of the optically active compounds (XXXI) and (XXXII) we isolated pure (+) and (-) -1,2-diphenyl-N,N'-dimethyl-ethylenediamine-N,N'-diacetic acids (XXXIII and XXXIV), in 81 and 86% yield, respectively. In other case decomposition took place.

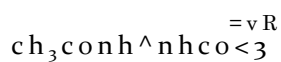
## EXPERIMENTAL

### General procedures

#### PREPARATION OF N-ACETYL-N'-AROYL-1, 2-DIARYLETHYLENEDIAMINES (I-VIII)

The mixture of an appropriate 2, 4,5-triaryl-2-(imidazoline-2-yl) (0.1 mole), acetic anhydride (0.55 mole) and anhydrous sodium acetate (0.14 mole) was refluxed for

TABLE 1  
N-Acetyl-N'-aroyl-1, 2-diarylethylenediamines



No	R	Isomer of diamine	Yield %	M. p. °C	Formula	Anal. C/%	Calc'd Fond	
							H/%	N/%
I	$\text{C}_6\text{H}_5$	meso	88	314—5 <sup>A)</sup>				
II	$\text{C}_6\text{H}_5$	(±)	98	241—2 <sup>B)</sup>				
III	$\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	-meso	75	313—4		77.97	7.05	6.99
						78.25	6.82	7.10
IV	$\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	meso	84	298—9	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$	69.62	6.29	6.25
						69.62	5.99	6.43
V	$\text{O-CI-C}_6\text{H}_4$	meso	91	314—6	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ $\times 1/2\text{H}_2\text{O}$	58.63	4.29	5.95
						58.25	4.10	6.16
VI	$\text{p-CI-C}_6\text{H}_4$	meso	90	358—9	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ $\times 1/2\text{H}_2\text{O}$	58.63	4.29	5.95
						58.61	4.55	5.90
VII	$\text{p-CI-C}_6\text{H}_4$	(±)	97	263—5	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ $\times 1/2\text{H}_2\text{O}$	58.63	4.29	5.95
						58.63	3.92	5.69
VIII	$\text{m-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	meso	89	308—9	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_5$	55.97	3.89	14.20
						56.06	3.73	14.42

a) Lit.<sup>6</sup> m. p. 316°C; b) Lit.<sup>7</sup> m. p. 251°C.

TABLE 2  
N-Acyl-N'-furoyl-1, 2-difurylethylenediamines

RCONH    NHCO

No	R	Isomer of diamine	Yield %	M. p. °C	Formula	Anal.		
						C/%	H/%	N/%
IX	CH <sub>3</sub>	meso	94	255—7	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	62.19	4.91	8.53
						61.99	4.68	8.84
X	CH <sub>3</sub>	(±)	96	243—4	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	62.19	4.91	8.53
XI	CF <sub>3</sub>	meso	24	294	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	62.36	5.14	8.77
						67.68	4.65	7.18
XII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(±)	24	224—6	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	67.49	4.82	7.39
						67.68	4.65	7.18
XIII	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O		32	313—4	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	67.65	4.46	7.29
						63.16	4.24	7.36
XIV	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	(±)	32	248—9	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	63.45	3.95	7.42
						63.16	4.24	7.36
XV	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O		49	242—3	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	62.95	4.18	7.51
						60.34	5.06	7.82
XVI	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	(±)	41	195	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	60.35	5.20	8.04
						60.34	5.06	7.82
						60.22	5.20	8.04



3—5 hours. After cooling to 80°, 5% hydrochloric acid (100 ml) was added and the reaction mixture kept at this temperature for 2—3 hrs. The crystalline diamine derivative (I-VIII) was separated and recrystallized from acetic acid. (Table 1).

#### PREPARATION OF N-ACYL-N'-FUROYL-1, 2-DIFURYLETHYLENEDIAMINES (IX-XVI)

To a solution of *meso* or *racemic* 2, 4, 5-tri-(2-furyl)-2-imidazoline<sup>G</sup> in ethanol (10 ml pro 1 g), an equimolar quantity of an acyl chloride was added at room temperature. The mixture was refluxed for 10—20 min, cooled and the separated crystalline product (IX-XVI) purified by recrystallization from ethanol or dioxane.

#### PREPARATION OF 1, 2-DIARYLETHYLENEDIAMINES (XVII-XXV)

##### Method A<sup>a</sup>)

To a solution of N-acetyl-N'-aroyl-1, 2-diarylethylenediamine in ethanol (10 ml pro 1 g), 15 ml of hydrochloric acid ( $\gamma = 1.19$ ) was added. The mixture was heated for 24 hrs with concomitant bubbling of hydrogen chloride. After evaporation, the crude amine hydrochloride was dissolved in a minimum amount of water and made alkaline with potassium hydroxide (under cooling). The crude diamines (Table 3) were isolated by extraction with ether and purified by recrystallization.

##### Method B<sup>b</sup>)

A solution of N-acetyl-N'-aroyl-1, 2-diarylethylenediamine and 50% sulfuric acid (10 ml pro mole) was refluxed for 2—3 hrs. The reaction mixture was poured onto a double amount of crushed ice. The by-products were removed with ether and the acidic solution neutralized with conc. ammonia. The crude diamine (Table 3) was purified by recrystallization from an appropriate solvent.

##### Method C

A given N-acetyl-N'-aroyl-1, 2-diaryl-ethylenediamine was added into a 2:1 mixture of 42% hydrobromic acid and glacial acetic acid (10 ml pro 1 g of diacyldiamine). The mixture was refluxed for 24 hrs. and evaporated *in vacuo*. The crude diamine dihydrobromide was dissolved in water and made alkaline with 40% sodium hydroxyde, added dropwise under cooling. The separation and purification was performed by extraction with ether and recrystallization from a suitable solvent (Table 3).

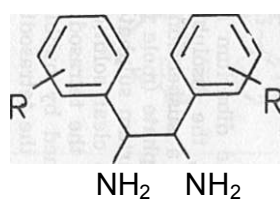
#### PREPARATION OF *meso*-1,2-DI-(*m*-AMINOPHENYL)ETHYLENEDIAMINE (XXVI)

To a solution of 3.0 g (0.1 mole) of *meso*-1,2-di-(*m*-nitrophenyl)ethylenediamine (XXV) in 350 ml 10% hydrochloric acid, 9.5 g of tin turnings were added. The mixture was mildly heated until evolution of hydrogen ceased. Upon evaporation *in vacuo* to 100 ml, a solid mixture of inorganic salts and diamine hydrochloride was separated and triturated with 70 ml of hot 30% sodium hydroxyde in 80% ethanol. The ethanolic solution was evaporated, the cake washed with small portions of cold water and the crude tetramine (XXVI) recrystallized from ethanol.

<sup>a</sup>) Modified procedure of LIFSCHITZ AND BOSS<sup>7</sup>.

<sup>b</sup>) Modified procedure of MILLS AND QUIBELL<sup>8</sup>.

TABLE 3  
1, 2-Diarylethylenediamines



No	R	Isomer	Method	Yield %	Recr. From	M. p. °C	Formula	Anal. C/%	Calc'd Found	
									H/%	N/%
XVII	H	meso	B	66	(1)	120—1 <sup>a</sup> )				
XVIII	H	(±)	A	55	(m)	81—3 <sup>b</sup> )				
XIX	H	(—) <sup>c</sup> )		89	(m)	81—3				
XX	H	(+) <sup>d</sup> )		87	(m)	81—3				
XXI <sup>e</sup> )	p—CH <sub>3</sub>	meso	C	68	(m)	113—4 <sup>f</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	79.97	8.38	11.65
XXII <sup>e</sup> )	o—Cl	meso	C	52	(n)	126—78)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	80.25	8.09	11.57
XXIII <sup>f</sup> )	p—Cl	meso	B	54	(o)	130—1 <sup>h</sup> )	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	59.84	5.02	9.87
XXIV	p—Cl	(±)	C	53	(m)	81—2	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	59.01	4.84	9.92
XXV <sup>e</sup> <	m—NO <sub>2</sub>	meso	B	65	(P)	184—50	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> ·O <sub>4</sub>	59.84	5.02	9.97
XXVI <sup>i</sup> )	m—NH <sub>2</sub>	meso		72	(n)	200—1	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	60.04	4.94	9.89
XXVII	o—OH	meso		78	(1)	180—1 <sup>k</sup> )	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	55.62	4.67	18.53
							Cl, H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	55.45	4.39	18.45
								69.39	7.48	23.12
								69.49	7.15	22.92

<sup>a</sup>) Lit.<sup>9</sup>) m. p. 120°; <sup>b</sup>) Lit.<sup>7</sup>) m. p. 83°; <sup>c</sup>) [α]<sub>D</sub> —86.7°, c = 1.4 (ether); Lit.<sup>7</sup>) [α]<sub>D</sub> —87°; m. p. 83°; <sup>d</sup>) [α]<sub>D</sub> +86.6°, c = 1.4 in ether; Lit.<sup>7</sup>) [α]<sub>D</sub> +86°, m. p. 83°; <sup>e</sup>) Reported but prepared by a different method.; <sup>f</sup>) Lit.<sup>12</sup>) m. p. 114—15°; <sup>g</sup>) Lit.<sup>12</sup>) m. p. 126—7°; <sup>h</sup>) Lit.<sup>13</sup>) m. p. 137—8°; <sup>i</sup>) Lit.<sup>13</sup>) m. p. 189—190°; <sup>j</sup>) Prepared by reduction of XXV; <sup>k</sup>) Lit.<sup>10</sup>) m. p. 180°; <sup>l</sup>) H<sub>2</sub>O; <sup>m</sup>) Petroleum ether; <sup>n</sup>) EtOH; <sup>o</sup>) ether; <sup>p</sup>) n-BuOH.

### PREPARATION OF 1, 2-DIARYL-EDTA

In a typical experiment to a (solution of **meso**-1,2-diphenylethylenediamine<sup>s</sup> (6.35 g, 0.03 mole) in 70 ml of 50% ethanol, 17.5 g (0.15 mole) of sodium chloroacetate in 20 ml water was added. The mixture was heated for 3 hrs at 40–50°, while its pH was kept at 8.5–9.5 by the occasional dropwise addition of 20% sodium hydroxide. Heating was continued for another 8 hrs, but at 80°. During the whole period, the pH was kept at 8.5–9.5, whereby 15 ml of 20% sodium hydroxide was used. The working up of the reaction mixture was performed by one of the following two methods:

#### Method a:

The warm solution was made strongly alkaline by addition of 10 ml of 20% sodium hydroxide and kept on a steam bath for 1 hr. To the filtered solution about 300 ml of ethanol was added in small portions, until the first crystals appeared. On standing in an ice-box for several hours, 15.0 g of crude sodium salt separated and were purified by reprecipitation from water / ethanol (1:9). The tetrasodium salt of **meso**-1,2-diphenylethylenediamine tetraacetic acid (SDTA-Na) was thus obtained (8.5 g, 53%).

After separation of the tetrasodium salt, the mother liquor was acidified with acetic acid and the corresponding crystalline diacetic acid separated. Pure **meso**-1,2-diphenyl-N, N'-diacetic acid (XXIXj) m. p. 178–180°, was obtained after repeated recrystallization from glacial acetic acid (2.8 g, 28%).

#### Method b:

Alternatively, the tetrasodium salt was obtained **via** the dibarium salt. An excess of barium chloride was added to the reaction mixture, the insoluble dibarium salt (19.5 g) separated and was thoroughly washed. To a suspension of the barium salt in 15 ml water a saturated solution of sodium sulphate (mole pro mole) was added and the mixture kept over a steam bath. The barium sulphate which separated was removed by means of centrifugation and to the clear solution ethanol was added until the first crystals appeared. Purification of the tetrasodium salt was effected as in method a. Free tetraacetic acid was obtained by bubbling hydrogen chloride for a few minutes into a cooled suspension of the tetrasodium salt in anhydrous ethanol. The ethanolic filtrate was evaporated **in vacuo** and **meso**-1,2-diphenylethylenediamine-N, N, -N', N'-tetraacetic acid (SDTA) m. p. 120° was obtained (58%). All tetraacetic acids listed in Table 4, including **meso**-1,2-di-[3'-bis-(carboxymethyl)amino]ethylenediamine tetraacetic acid (XXXIX)<sup>3</sup>, were prepared by applying both methods.

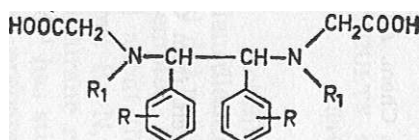
### DECARBOXYLATION OF TETRAACETIC ACIDS

1.11 g (2.5 mole) of (–)-SDTA (XXXI, [α]<sub>D</sub> –32.7°) or (+)-SDTA (XXXII, [α]<sub>D</sub> +32.4°) in 25 ml of 45% ethanol was refluxed for 2 hrs. On cooling in an ice box, 0.72 g (81%) and 0.78 g (86%) of (–) or (+) 1,2-diphenyl-N, N'-dimethyl-ethylenediamine-N, N'-diacetic acid, respectively, was obtained. The pure acids XXXIII (an. p. 194–6°C, [α]<sub>D</sub> –18.6°) and XXXIV (m.p. 194–6°C, [α]<sub>D</sub> +18.9°) were obtained by repeated recrystallization from water.

**ACKNOWLEDGEMENTS** — The financial support of Selfmanagement Communities for Scientific Research (SIZ-II) of S. R. Croatia is gratefully acknowledged. The authors wish to thank Mrs. I. Gustak-Masek for the microanalyses.

<sup>a)</sup> 8 Mole of sodium chloroacetate pro mole of tetramine XXVI was used.

TABLE 4  
1, 2-Diarylethylenediamine-polyacetic acids



No	R	R <sub>1</sub>	Isomer	Yield %	M. p. <sup>a)</sup> °C	Formula	Anal. C/%	Calc'd Found	
								H/%	N/%
XXVIII	H	CH <sub>o</sub> COOH	meso	58	120 <sup>b)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	59.45	5.45	6.30
XXIX	H	H	meso	28	189—90 <sup>c)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	59.49	5.67	6.53
							66.25	6.31	8.74
XXX	H	CH <sub>o</sub> COOH	(±)	65	102 <sup>m)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	59.45	5.45	6.30
XXXI	H	CH <sub>o</sub> COOH	(—)	54	132 <sup>b)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	59.05	5.75	6.58
							59.45	5.45	6.30
XXXII	H	CH <sub>o</sub> COOH	(—)	50	131 <sup>b)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	59.40	5.73	6.68
							59.45	5.45	6.30
XXXIII	H	CH <sub>g</sub>	(—)	81	194—6 <sup>d)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	59.98	5.66	6.50
							67.37	6.74	7.86
XXXIV	H	CH <sub>3</sub>	(—)	86	184—6 <sup>d)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	66.95	6.42	7.82
							67.37	6.74	7.86
XXXV	4—Cl	CH <sub>o</sub> COOH	meso	41	96 <sup>b)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	67.21	6.74	7.75
							51.47	4.32	5.46
XXXVI	4—Cl	H	meso	24	208—9 <sup>c)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	51.19	4.57	5.32
							54.42	4.57	7.05
XXXVII	2—OH	CH <sub>2</sub> COOH	meso	31	90 <sup>b)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	54.61	4.41	7.14
							51.62	5.58	5.46
XXXVIII	3—NO <sub>2</sub>	CH <sub>o</sub> COOH	meso	26	180 <sup>b)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> x2H <sub>2</sub> O	51.77	5.69	4.66
							46.31	4.60	9.82
XXXIX	3—N(CH <sub>2</sub> — COOH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> COOH	meso	44	90 <sup>b)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub> x2H <sub>2</sub> O	46.09	4.68	9.91
							49.11	5.10	7.67
							49.19	5.61	7.95

<sup>a)</sup> All m. p. except for XXIX and XXXVI with decomp.;

<sup>b)</sup> Purified by repeated reprecipitation from Na salt;

<sup>c)</sup> Purified by recrystallization from glac. acetic acid;

<sup>d)</sup> Purified by recrystallization from 10% ethanol.

## REFERENCES

1. See e. g.
  - a) F. L. Garvan: »Metal Chelates of Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Substances« in F. P. Dwyer and D. P. Melior, Edit. »Chelating Agents and Metal Chelates«, Academic Press, New York, 1964, p. 283.
  - b) A. E. Martell and M. Calvin: »Chemistry of the Metal Chelate Compounds«, Prentice-Hall, Inc. 1953, p. 471.
2. W. Zerweck and O. Trösken, German patent 828 547K1 12g, 17. 01. 1952. for Casella Farbwerke Mainkur. Cit. from: Chem. Abstr. **47**, 6979, (1953).
3. I. V. Podgornaya and I. Ya. Postovskii: »Kompleksny. Syntez. Svoistva, Primenenie v Biol, i Med.«, Sverdlovsk, Sb. **1958**, 32. Cit. from: Chem. Abstr. **57**, 12306f, (1962).
4. K. Jakopčić, B. Tamhina, F. Zorko and M. Herak, J. inorg. nucl. Chem. **39**, 1201 (1977).
5. N. Paulić, N. Ivčić, K. Jakopčić. VI. Simeon and O. A. Weber, J. inorg. nucl. Chem. **39**, 2094 (1977).
6. B. Karaman, S. Zupanc and K. Jakopčić, Croat. Chem. Acta **45**, 519 (1973).
7. J. Lifschitz and J. G. Bos, Ree. trav. chim. **59**, 173 (1940).
8. F. R. Japp and J. Moir, J. Chem. Soc. **77**, 637 (1900).
9. W. H. Mills and T. H. Quibell, J. Chem. Soc., **1935**, 839.
10. F. R. Japp and S. C. Hooker, Ber., **17**, 2402 (1884).
11. A. Bahrmann, J. pr. chem. (2) **27**, 297 (1883).
12. S. Takaki, T. Ueda. J. Pharm. Soc. Japan **58**, 44 (1938); cit. from Chem. Abstr. **32**, 4149, (1938).
13. S. Trippett, J. Chem. Soc. **1957**, 4407.

## IZVOD

**1,2-Diariletildiamini. Priprava preko trisupstituiranih 2-imidazolina i njihova konverzija u odgovarajuće stilbendiamintetraoctene kiseline**

Š. Župane, B. Karaman i K. Jakopčić

Veći broj **mezo-** i **racem-** 1,2-diaril-etilendiamina (supstituirani stilbendiamini) pripravljeno je hidrolitičkim cijepanjem prethodno aciliranih 2,4,5-triaril-2-imidazolina. Dobiveni diamini prevedeni su uobičajenim postupkom u odgovarajuće tetraoctene kiseline, zanimljive kao potencijalni sekvestranti. Pored više supstituiranih (+), (—), (±) i **mezo-** stilbendiamintetraoctenih kiselina pripravljene su i **neke** diocetene kiseline toga reda.

TEHNOLOŠKI FAKULTET SVEUČILIŠTE  
U ZAGREBU 41000 ZAGREB

Primljeno, 16. septembra 1982.

**N, N'-DISUBSTITUTED DIFURYLETHYLENEDIAMINES<sup>1</sup>.  
A PREPARATION BY HYDRODIMERIZATION OF ALDIMINES**

**B. Karaman,<sup>b</sup> L. Fiser-Jakic, M. Behluliii<sup>a</sup> and K. Jakopcic**

FACULTY OF TECHNOLOGY, UNIVERSITY OF ZAGREB, 41000 ZAGREB,  
CROATIA, YUGOSLAVIA  
Received September 16. 1982.

Recently<sup>2</sup> we reported about the preparation of some 1, 2-diarylethylenediamines via trisubstituted 2-imidazolines. Unfortunately, the method did not work well when the preparation of 1,2-difuryl analogues was attempted. On the other hand, there are only limited data so far reported about the preparation of 1, 2-di-(2-furyl)ethylenediamine and none about its N, N'-disubstituted derivatives or derivatives with a substituted furane ring. Our general interest in the chemistry of furane compounds<sup>1</sup> has stimulated our efforts to develop a general method suitable for the preparation of N, N'-disubstituted 1,2-difuryl-ethylenediamines, which are useful starting material for the future syntheses of some furane containing heterocyclic systems and, moreover, as compounds with potential chemotherapeutic (cytostatic) effects, possibly similar to those exhibited by some 1, 2-diarylethylenediamines<sup>3</sup>.

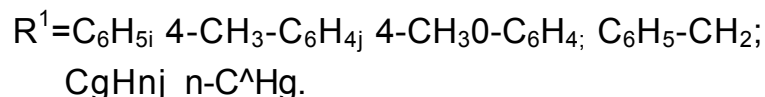
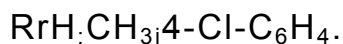
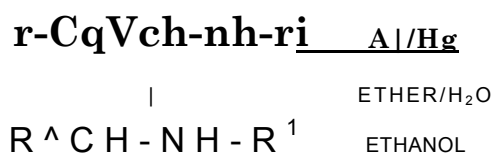
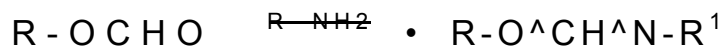
The reductive dimerization (»hydrodimerization«<sup>4</sup>) of aldimines was chosen as the method of preparation (Scheme 1), since the starting furfurylideneamines (»Schiff's bases«) were easily obtainable<sup>5</sup>.

There are several reported procedures for azomethyne hydrodimerization, using various metals<sup>6</sup>, Grignard reagents<sup>7</sup> or electrochemical methods<sup>8</sup>. The most convenient to us seemed to be the reaction with activated aluminium<sup>9,10</sup>, since we had already a good experience with this reagent<sup>11</sup>. The starting, mostly known, aldimines were prepared by stan-

<sup>a</sup> Present address: Faculty of Science, University of Pristina, Yugoslavia.

<sup>b</sup> Author to whom correspondence should be addressed.

## SCHEME 1

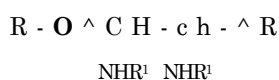


dard procedure<sup>5</sup>. The hydrodimerization was performed with activated aluminium foil<sup>a</sup> in wet ether<sup>9</sup> (Method A) and/or in ethanol<sup>10</sup> (Method B). It is known<sup>13</sup> that aldimine hydrodimerization on activated metal usually yields a mixture of diastereoisomers, although the isolation of only one diastereoisomer was reported as well<sup>14</sup>. In our experiments most furfurylideneamines (Table 1) yielded only one isolable diastereoisomer, except in the case of the N-phenyl derivative, when both isomers (I and II) were isolated. \*H NMR spectra (Table 3) and comparison of constants with some literature data<sup>13-15</sup> let us suppose a **meso**-configuration. Beside a small amount of monoamine, in several examples (Method B) N, N'-diary-2, 4, 5-tri-(2-furyl)-imidazolines were isolated as a by-product. The **formation of** such compounds may be explained by the reaction of the formed 1, 2-diarylethylenediamine with part of the unreacted starting aldimine (Scheme 2), by the mechanism probably analogous to the one<sup>16</sup> reported for the reaction of diamines with carbonyl compounds.

It is worth to mention that in the case of 5-(p-chlorophenyl) — 2-furfurylidene-p-toluidine, beside the usual products of hydrodimerization, two isolable diastereoisomeric imidazolidines (Table 2), XXIII and XXIV) were also obtained.

<sup>a</sup> Activated by treatment with HgCl<sub>2</sub> until the surface of aluminium was amalgamated.<sup>12</sup>

TABLE 1  
N,N'-Disubstituted-1,2-d,i-(2-furyl)-ethylenediamines



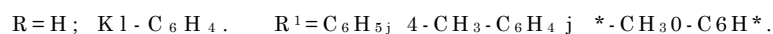
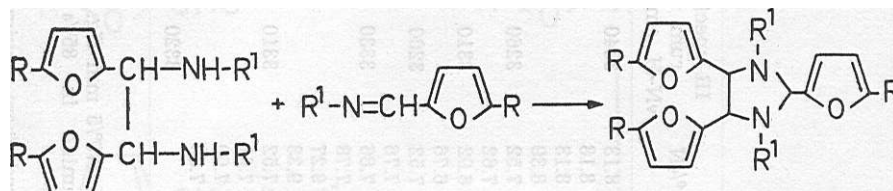
No	R	Ri	Isomer	Yield (%)		M. p. °C	Anal. % C	calc'd found % H	70N	IR spectrum		mono- amine <sup>0</sup> %
				A <sup>a</sup>	B <sup>a</sup>					vN-H	cm-1	
I	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	meso	13	12	124	76.72	5.85	8.13	3340	7	
II	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	±	2	b	95	76.98	6.03	8.18			
							76.72	5.85	8.13			
							76.98	5.80	8.39			
III	H	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	meso	15	14	119-20	77.39	6.49	7.52	3260	7	
							77.68	6.36	7.62			
IV	H	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	»	16	16	118	71.26	5.98	6.92	3310	6	
							71.53	6.04	6.76			
V	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	λ	21	30	98	77.39	6.59	7.52	3200		
							77.63	6.60	7.76			
VI	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>		25	19	57	74.12	9.05	7.86	3330		
							74.01	8.80	7.78			
VII	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	»	24	b	oil <sup>d</sup>	71.01	9.27	9.27			
							70.65	9.31	9.33			
VIII	CH <sub>3</sub>			b	10	105-6	77.39	6.49	7.52	3310		
							77.11	6.51	7.61			
IX	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>A</sub>		18 <sup>e</sup>		119	77.97	7.05	7.00			
							77.02	7.06	7.30			
X	p-CL-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CL-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	»		7 <sup>f</sup>	187-8°				3320		

a) Method of hydrodimerization. b) Reaction failed. c) Chromatographic separation. d) B. p. 17575 mm Hg. e) Unreported starting 5-methylfurfurylidene-benzylamine prepared from 5-methyl-furaldehyde and benzylamine in 85% yield, b. p. 169—70711 mmHg (satisfactory elemental analysis).

f) Previously unreported starting compound, 5-(p-chlorophenyl)furfurylidene-p-toluidine prepared from equimolar quantities of 5-(p-chlorophenyl)furfural and p-toluidine in 75% yield, m. p. 128—30° (satisfactory elemental analysis). w



SCHEME 2



In an effort to obtain substrates for further stereochemical studies and with an aim to synthesize a number of novel imidazolidine derivatives, diamines, were heterocyclized by reaction with formaldehyde, acetaldehyde and furfuraldehyde (Scheme 3).

Most diamines (except II and VII) listed in Table 1, reacted with formaldehyde in a yield higher than 95%, but with acetaldehyde and furfuraldehyde only diamine III was found to react. All other diamines gave either unchanged starting material or an unseparable mixture of decomposition products and polymers, possibly this being the result of steric requirements of the reaction.

SCHEME 3

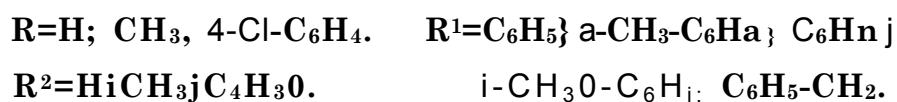
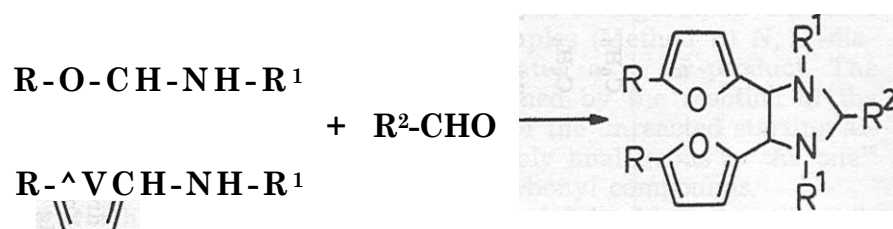
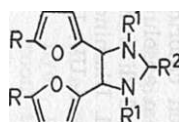


TABLE 2  
N, N'-Diaryl-2, 4, 5-tri-(2-furyl)-imidazolidines



No	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Yield B <sup>a</sup>	%CB	M. p. °C	Anal. %C	calc'd found	
								%H	%N
XI	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	—	100	153—4	77.51 77.50	5.66 5.91	7.88 8.13
XII	H	<sup>c</sup> O <sub>H</sub> R,	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	5	<sup>c</sup>	242	76.76 77.04	5.25 5.36	6.63 6.36
XIII	H	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	—	97	194	78.09 78.14	6.29 6.52	7.29 7.55
XIV	H	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	—	31	192	78.36 78.60	6.57 6.42	7.03 7.37
XV	H	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	3	<sup>c</sup>	226	77.31 77.14	5.82 5.79	6.22 6.67
XVI	H	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	—	83	153	77.31 77.04	5.82 5.76	6.22 6.25
XVII	H	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	—	97	168	72.09 72.19	5.80 5.51	6.72 6.81
XVIII	H	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	5	<sup>c</sup>	207	72.16 72.40	5.43 5.45	5.81 5.76
XIX	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	H	—	98	81—2	78.09 78.29	6.29 6.29	7.29 7.57
XX	H	<sup>c</sup> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	—	100	64	74.96 75.14	8.76 8.54	7.60 7.91
XXI	CH <sub>3</sub>	C <sup>^</sup> H <sup>^</sup> -CHO	H	—	100	84	78.61 78.47	6.84 6.88	6.79 6.90
XXII	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	—	80	130	72.17	4.51	3.58
XXIIP	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> d)	6	<sup>c</sup>	175—7	71.95 72.17	4.77 4.51	3.80 3.58
XXIV <sup>e</sup>	p-•Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> d)	3	<sup>c</sup>	255	71.87	4.86	3.77

<sup>a</sup>) A by-product in the hydrodimerization step (METHOD B). <sup>b</sup>) Condensation of diamine I-X with appropriate aldehyde. <sup>c</sup>) The reaction failed. <sup>d</sup>) R<sub>2</sub> = 5-i(p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O. <sup>e</sup>) Two isolated diastereoisomers in the same experiment of hydrodimerization. Isolation toy chromatography.

m

## EXPERIMENTAL

Aldimines used in the present work, except 2-(5-methylfurfurylidene)benzylamine and 2-[5-(p-chlorophenyl)furfurylidene]-p-toluidine, were known compounds<sup>5, 17</sup>, and were prepared by standard procedure<sup>5</sup>. Only general methods used in the present work will be described in this section. Data concerning individual compounds are tabulated. All melting and boiling points are uncorrected. IR spectra were taken on a Perkin-Elmer 137 Infracord spectrophotometer, UV spectra were obtained with a Hitachi-Perkin-Elmer 124 spectrophotometer and NMR spectra using a Varian A-60 spectrometer.

## Reduction of aldimines

## METHOD A

Aluminium strips (20.0 g) were activated according to a described procedure<sup>12</sup>. To the flask containing amalgamated aluminium covered with wet ether, a solution of the appropriate aldimine (0.175 mole) in ether was added. The reaction with concomitant vigorous evolution of hydrogen was maintained for 2–4 hrs. During this period some water was occasionally added to keep the reaction going. After the reaction was completed, the organic solution was filtered, dried over anhydrous magnesium sulphate and evaporated. Diamines were isolated either by crystallization or *via* their hydrochlorides, by one of the following procedures:

a) The crude diamine was dissolved in a minimum amount of hot ethanol and kept in a refrigerator for several days. The product of hydrodimerization (I, II, III, IV or IX) separated and was recrystallized from ethanol.

b) To the ethereal solution of the crude product gaseous hydrogen chloride was bubbled in. The hydrochloride separated and was recrystallized from absolute ethanol. The crystals were added to an ammonia solution, the liberated diamine extracted with ether, stripped of solvent and recrystallized from ethanol. Diamines V, VI and VII were obtained and identified by correct elemental analyses, UV, IR and NMR spectra.

METHOD B<sup>a</sup>

Aluminium turnings (5.2 g) in 120 ml of dry ethanol were activated by addition of 0.1 g HgCl<sub>2</sub> and heated until evolution of hydrogen just started. Into the reaction vessel containing aluminium, 0.1 mole of an appropriate aldimine in 30 ml

TABLE 3  
<sup>1</sup>H NMR spectra of N, N'-disubstituted difurylethylenediamines<sup>3</sup>

Comp. No.	H(CHS)	H(NH)	H(CH)	H(furanic)		H(arom.)
I		4.50 <sup>b</sup> 2H	5.18 2H			5.98-7.30 (m) 16H
III	2.22 (s) 6H	4.40 <sup>b</sup> 2H	5.10 <sup>b</sup> 2H			5.98-7.40 (m) 14H
X	2.21 (s) 6H	4.36 (d) 2H J=7.1Hz	5.21 (d) 2H J=7.1Hz	6.13 (d) 2H J=3.4 Hz	6.46 (d) 2H J=3.4 Hz	6.58-7.45 (m) 16H

\*) s = singlet, d = doublet, m = multiplet, 8 — values are given in ppm from TMS as internal standard.

b) Very broad signal.

<sup>a</sup> A modified procedure of SCHONENBERGER<sup>10</sup>.

ethanol was added and the mixture refluxed for 2 hrs. After the addition of 100 ml of benzene and 100 ml of 15% aqueous sodium hydroxyde, heating was continued for another 15 minutes, the mixture left to cool and diluted with 200 ml water. The organic layer was separated, dried over magnesium sulphate and the solvent was evaporated. The crude, oily product was then treated in one of the following ways:

a) The product, dissolved in a minimum amount of hot methanol, was left for several days in a refrigerator. The crystals containing in some cases (I, III, IV and X) a certain amount of the corresponding imidazolidine, were recrystallized from ethanol. The part of crystals insoluble in hot ethanol was separated (imidazolidines XII, XV, XVIII and XXIII), and recrystallized from benzene-ethanol (1:1). The filtered ethanolic solution upon cooling yielded the pure diamine I, III, IV, VIII or X.

b) An ethereal solution of the crude product saturated with hydrogen chloride was kept in a refrigerator for several days. The separated hydrochloride was treated with an ammonia solution and the diamine extracted with ether. The organic layer was evaporated and the product (crude diamine V or VI) recrystallized from ethanol.

c) A benzene solution of the crude oily product was passed through a charcoal column and chromatographed on silica gel using benzene/petroleumether (7:1) as eluent. Fractions containing imidazolidine, diamine or monoamine were collected. The yield and purity of the imidazolidine and diamine were comparable to those obtained in procedures a and b, but the chromatographic technique enabled isolation of the monoamine as well.

#### Preparation of N,N'-disubstituted-4,5-di-(2-furyl)imidazolidines (XI-XXIV)

According to a described procedure<sup>1-^</sup>, to a solution of diamine (I-X, table 1) in acetone-acetic acid (1:1) a tenfold excess of the appropriate aldehyde (formaldehyde, acetaldehyde or 2-furaldehyde) was added. After 10 minutes of standing at room temperature, the mixture was diluted with water and left to stay for 3 hrs. The crystalline product (Table 2) was separated and recrystallized from ethanol.

**Acknowledgement.** The financial support of Selfmanagement Communities for Scientific Research (SIZ-II) of S. R. Croatia is gratefully acknowledged. The authors wish to thank Mrs. I. Guštak-Mašek for the microanalyses.

TABLE 4

UV spectra<sup>a</sup> for some of prepared compounds (table 1 and 2)

Comp. No	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$
I	206, 245, 295 nm	(4.49, 4.36, 3.38)
III	207, 246, 300 nm	(4.47, 4.26, 3.08)
IV	207, 245, 300 nm	(4.56, 4.50, 3.56)
V	210 nm	(4.08)
VI	215, 260 nm	(4.21, 3.59)
X	212, 250, 296 nm	<4.19, 4.23, 4.43)
XI	210, 248, 290 nm	(4.32, 3.74, 3.11)
XII	210, 245, 305 nm	(4.45, 3.95, 3.38)
XIII	207, 250, 300 nm	(4.18, 3.78, 3.18)
XV	210, 245, 305 nm	(4.21, 4.25, 3.31)
XXIII	212, 250, 293 nm	(4.46, 4.80, 4.84)

<sup>a</sup>) Spectra were taken in ethanolic solution, except X and XXIII when ethereal solutions were used.

## REFERENCES

1. Studies in the Furane Series XXI. For Part XX. See: L. Fiser-Jakic and K. Jakopčić, Croat. Chem. Acta 54 (1981) No 1 (in press).
2. S. Zupanc, B. Karaman and K. Jakopčić, submitted for publication to this journal.
3. H. Schöneberger, G. Griebel, D. Adam and D. Adam, Arzneimittelforsch. (Drug Res.) 21 (1971) 2104.
4. The term »Hydrodimerization« was used by I. L. Knunanc and N. P. Gambarjan, Uspehi Khim. 23 (1954) 781.
5. See e. g. V. Hahn, R. Hansal, I. Markovčić and D. Vargazon, Arhiv Kem. 26 (1954) 21.
6. See e. g.
  - a) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael and A. Thai, Ber. 47 (1914) 484.
  - b) A. R. Kidway, N. H. Khan, Indian J. Chem. 1 (1963) 366.
  - c) J. Eiseh, D. Kaska and C. J. Peterson, J. Org. Chem. 31 (1966) 453.
7. H. Thies and H. Schönenberger, Ber. 89 (1956) 1918.
8. L. V. Komonenko, V. D. Bezuglyj and V. N. Dmitrieva, Zh. Obsch. Khim. 38 (1968) 2153.
9. O. Anselmino, Ber. 41 (1908) 623.
10. H. Schönenberger, H. Thies and A. Rappl, Arch. Pharm. 298 (1965) 367.
11. B. Karaman, Ph. D. Thesis, University of Zagreb (1965).
12. J. Rombaut and G. Smets, Bull. Soc. Chim. Beiges 58 (1949) 421.
13. R. Jaunin and P. Courbat, Helv. Chim. Acta 43 (1960) 2029.
14. W. Stühmer and G. Messwarb, Arch. Pharm. 286 (1953) 221.
15. a) H. Schönenberger, R. Brinkmann and E. Baumann, Arch. Pharm. 296 (1963) 762.  
 b) H. Schönenberger, Ber. 91 (1958) 862.
16. C. Chapuis, A. Gavreau, A. Kläebe, A. Lattes and J. J. Perie, Bull. Soc. Chim. France 3 (1973) 977.
17. a) G. de Chalmot, Liebigs Ann. 271 (1892) 11.  
 b) R. Drisko and H. McKennis, J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 2626.  
 c) A. Skito and R. Pfeil, Liebigs Ann. 485 (1931) 152.

## IZVOD

**N, N'-Disupstituirani difuriletindiamini. Priprava hidrodimerizacijom aldimina.**

B. Karaman, L. Fišer-Jakić, M. Behluli i K. Jakopčić

Reduktivnom dimerizacijom supstituiranih furfuralidenamina uz pomoć amalgamirana aluminijska pripravljene su veći broj N, N'-disupstituiranih-1, 2-di-(2-furil)-etilendiamina (tablica 1). U većini slučajeva izoliran je samo jedan (najčešće **mezo**) diastereoizomer. U nekoliko primjera iz reakcijske smjese kao nusprodukt izolirani su N, N'-diaril-2, 4, 5-tri-(2-furil)-imidazolini što je protumačeno naknadnom reakcijom dobivenog diamina s još neproreagiranim polaznim aldiminom (Shema 2). Slično, supstituirani imidazolini su dobiveni heterociklizacijom pripremljenih difuriletindiamina s aldehidima (shema 3).

## ISTRAŽIVANJE DIURETSKOG UČINKA NEKIH FARMAKA PRIMJENOM TRICIJIRANE VODE

Ž. Radulović, Z. Pujić i S. Huković

Primljeno 9. oktobra 1981.

RZ Institut za NIR, SOUR »SBS«, SARAJEVO,  
Hemijski institut, Prirodno-matematički fakultet, Sarajevo,  
Institut za farmakologiju i toksikologiju, UMC, Sarajevo-  
Bosna i Hercegovina, Jugoslavija

Unošenjem tricijirane vode u zdrav organizam pacova, kao i u organizam pacova sa izazvanim eksperimentalnim edemima i mjerenjem aktivnosti ( $3h$ ) tricija u uzorcima urina u određenim vremenskim intervalima praćena je dinamika izmjene vode u ovih životinja. Na osnovu dobivenih rezultata na grupama eksperimentalnih životinja koje su primale peroralno određene doze farmaka sa različitim mehanizmom djelovanja načinjena je procjena diuretskog učinka.

Konstatovan je slab diuretski učinak farmaka Methyldopa i izvjestan diuretski efekat farmaka Fursevida na zdrav organizam pacova od 3—5 sati eksperimentalnog tretmana. Jednokratna obrada sa farmakom Clopamidom, u pacova sa eksperimentalnim edemima ukazao je na znatan diuretski učinak ovog farmaka.

Veliki broj oboljenja i metaboličkih poremećaja mogu dovesti do promjene ukupne količine vode i njene raspodjele u organizmu. Obzirom na to da bilo koji faktor koji dovoljno povisi pritisak međućelijske tekućine može prouzrokovati prekomjerno povećanje njenog volumena, praćenje ovakvih edematoznih stanja organizma i učinaka pojedinih diuretika iziskuje širu studiju problema određivanja voda<sup>1-6</sup>, kao i dinamike njene izmjene<sup>7,8</sup>.

Primjena tricijirane vode u ovim istraživanjima omogućuje praćenje kretanja i sudbine ovog jedinjenja pri čemu se ne remete fiziološki procesi normalnog metabolizma u organizmu. Istraživanja prikladne metode

za određivanje tricija nakon razblaženja u organizmu pokazala su da je moguće mjeriti specifičnu aktivnost sa približno jednakom tačnošću u uzorcima .krvne vode, sekreta i izdahnete pare<sup>9,10</sup>.

Da bi se izbjeglo vađenje krvi iz organizma eksperimentalnih životinja, izdvajanje vode iz krvi, kao i probleme oko skupljanja izdahnete pare, u ovom radu je pristupljeno sabiranju urina i direktnom mjerenju specifične aktivnosti u razblaženom urinu, uz poređenje ovih vrijednosti sa specifičnom aktivnošću referentnog uzorka urina. Za mjerenje je korištena tečna scintilaciona tehnika.

Praćenje dinamike izmjene vode, uz poređenje procenata izlučene aktivnosti u urinu i vremena poluizmjene vode u organizmima zdravih i edematoznih eksperimentalnih životinja omogućuje procjenu diuretičkog učinka farmaka sa različitim mehanizmom djelovanja. Ovo poređenje omogućuje i procjenu efikasnosti primljene doze, kao i dužinu diuretskog djelovanja.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

##### 1. Razrađivanje prikladne metode za mjerenje aktivnosti tricija nakon razblaženja u organizmu

Pokazalo se da su najjednostavnija direktna mjerenja relativne specifične aktivnosti tricija u razblaženom urinu uz poređenje sa poznatom aktivnošću referentnog uzorka.

Apsolutna specifična aktivnost osnovnog rastvora tricijirane vode, koji je dat van svim eksperimentalnim životinjama, iznosila je  $1,3 \times 10^6$  Bq/ml.

##### Pripremanje referentnog uzorka i mjerenje njegove aktivnosti

1 ml osnovnog rastvora tricijirane vode razblažen je destilovanom vođom do 100 ml.

Za pripremanje referentnog uzorka uzet je: 0,1 ml ovog rastvora tricijirane vode, 0,1 ml urina pacova (neaktivnog), 0,8 ml destilovane vode i 5,0 ml scintilacione mješavine (AQUALUMA). Izmjerena relativna specifična aktivnost ovako pripremljenog referentnog uzorka iznosila je  $R_{sv} = 2,72 \cdot 10^5$  impj/min, ml.

Relativna efikasnost ovog brojačkog sistema iznosila je, prema tome  $E_f = 35\%$ . Mjerenja su izvedena na LKB-Wallacovom tečnom scintilacionom brojaču (RACK BETA).

##### Pripremanje uzoraka urina

Za mjerenje relativne specifične aktivnosti tricija u urinu svi uzroci u toku eksperimenta pripremani su na slijedeći način:

- 0,1 ml urina
- 0,9 ml destilovane vode
- 5,0 ml scintilacione mješavine (AQUALUMA)

## 2. Opis eksperimenta

Uzeto je 5 grupa po 5 pacova. Prva KONTROLNA GRUPA poslužila je za određivanje ukupnog volumena i praćenje dinamike izmjene vode u zdravih pacova. Životinje su izvagane i smještene u metaboličke kaveze, gdje su ostale u toku čitavog eksperimenta. Primili su peroralno po 1 ml osnovnog rastvora tricijirane vode, poznate aktivnosti. Nakon trećeg sata početo je sabiranje urina, mjerenje njegovog volumena i specifične aktivnosti  $^3\text{H}$  u njemu. U toku eksperimenta pacovi su pili običnu vodu po želji, a hranili su se specijalno obrađenom hranom.

I grupa eksperimentalnih životinja primila je peroralno dozu od 1mg (u 1 ml destilovane vode) pripravka Methyldopa (Aldomet). 15 minuta nakon davanja ovog farmaka, pacovima je sondom unesen po 1 ml osnovnog rastvora tricijirane vode.

II grupa eksperimentalnih životinja primila je peroralno dozu od 5 mg farmaka Fursemid (Lasix), a 15 minuta kasnije unesen im je sondom po 1 ml osnovnog rastvora tricijirane vode.

Nakon tri sata u obje grupe počeo se sakupljati urin, mjeriti njegov volumen i specifičnu aktivnost u istim vremenskim intervalima kao u kontrolne grupe.

Kod III grupe eksperimentalnih životinja izazvani su eksperimentalni edemi ubrizgavanjem 5 ml 10% otopine DEXTRANA (mol. tež. 40000) u peritonealni dio 60–90 minuta nakon ubrizgavanja ove otopine u svih štakora nastali su edemi na ekstremitetima, njušci i ušima. Izmjerene su težine životinja prije i nakon stvaranja edema i ustanovljen porast težine. Mjeren je volumen popijene vode u toku stvaranja edema i ustanovljena je pojačana žeđ u svih životinja. 60 minuta nakon ubrizgavanja DEXTRAN otopine, životinje ove grupe primile su peroralno po 1 ml osnovnog rastvora tricijirane vode, a nakon tri sata počeo se sakupljati urin i mjeriti u istim intervalima kao kod prethodnih grupa.

Kod IV grupe izazvani su na isti način eksperimentalni edemi, date doze od 1 ml osnovnog rastvora tricijirane vode i pola sata nakon toga doza od 2 mg farmaka CLOPAMIDA (Brinaldixa). Urin je sakupljan i mjeren na jednak način kao kod prethodnih grupa.

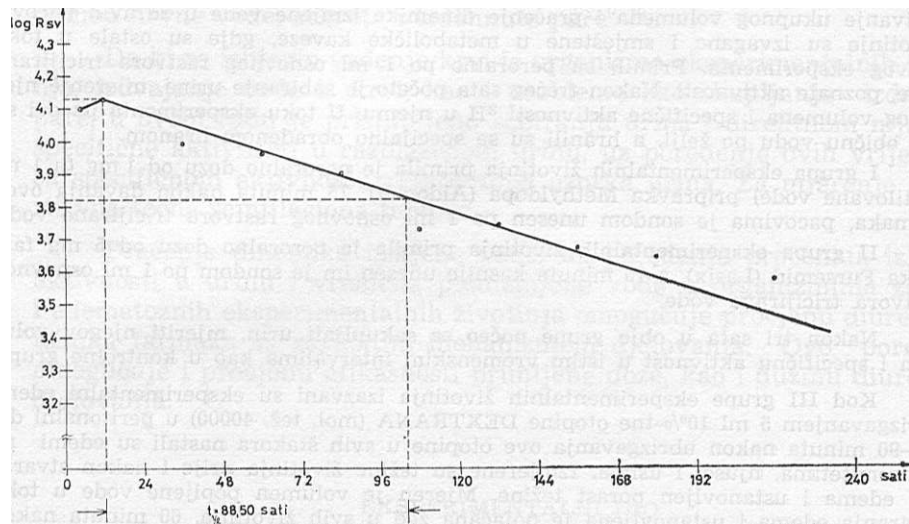
## REZULTATI

TABELA 1.

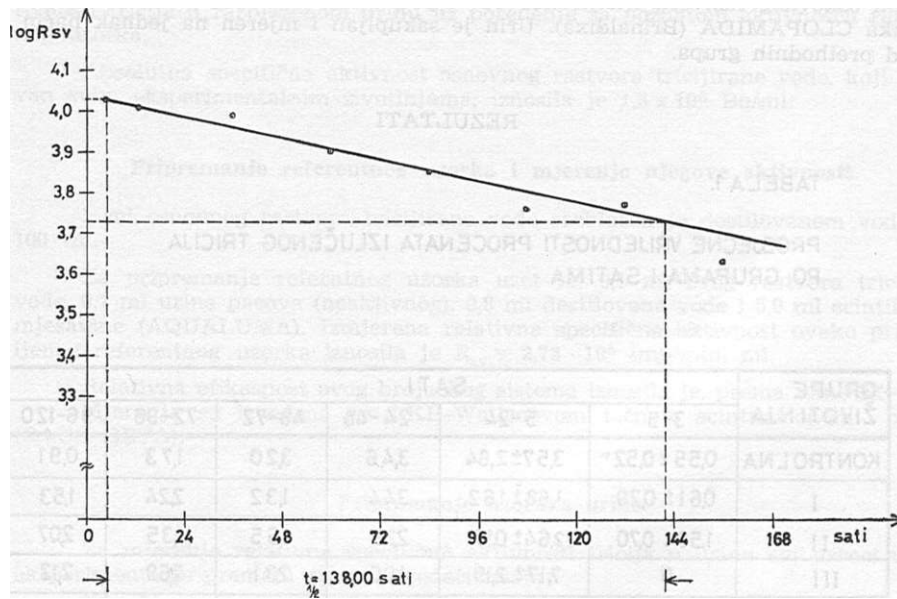
PROSJEČNE VRIJEDNOSTI PROCENATA IZLUČENOG TRICIJA  
PO GRUPAMA I SATIMA

GRUPE ŽIVOTINJA	SATI					
	3-5	5-24	24-48	48-72	72-96	96-120
KONTROLNA	0,554 0,52*	3,57*2,84	3,46	3,20	1,73	0,91
I	0,6 0,29	1,68 1,62	3,44	1,32	1,24	1,53
II	1,50 1,070	2,64 1,017	# 9	1,65	1,35	2,07
III	0	7,17 1,219	400	231	2,69	2,12
IV	2,10 1,018	3,67 1,08	1,97	0,95		

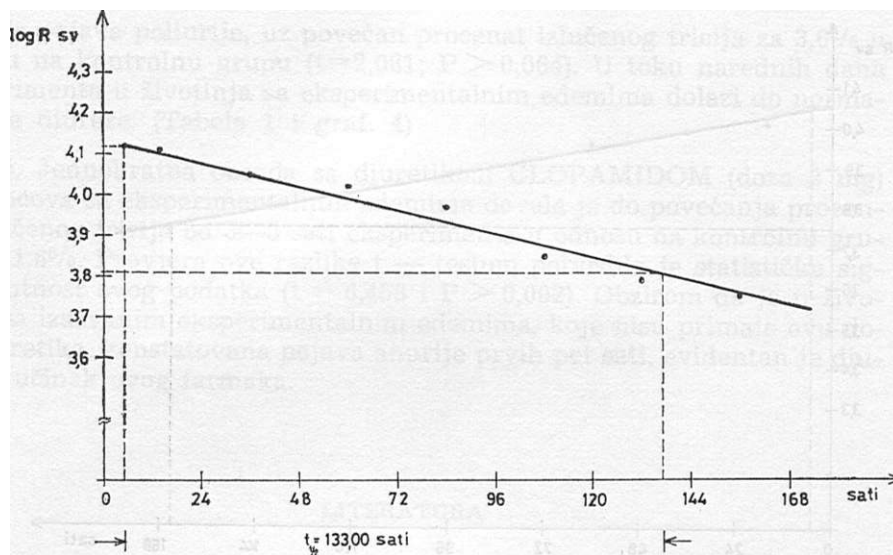




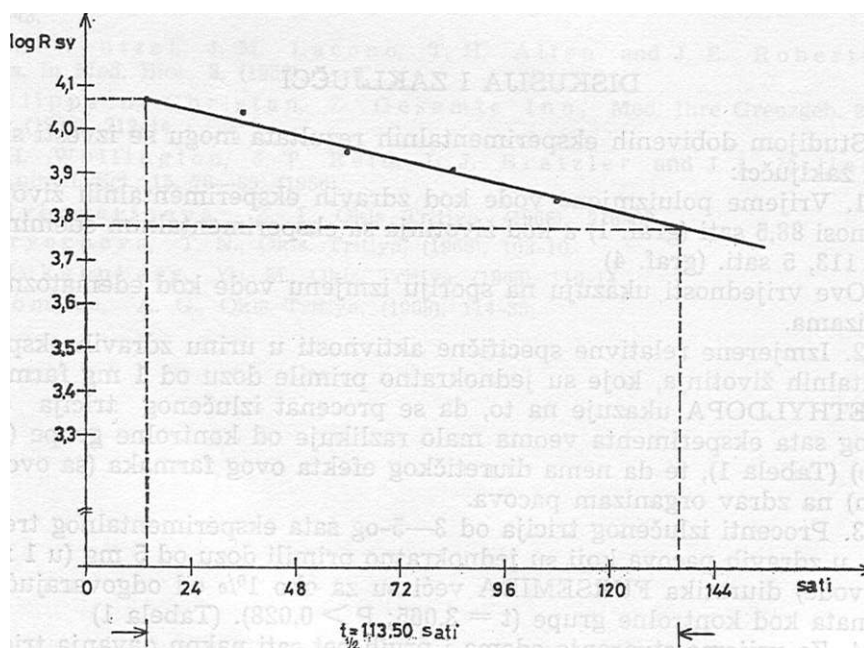
GRAF 1 NOMOGRAM IZLUČIVANJA TRICIJA U URINU KOD KONTROLNE GRUPE



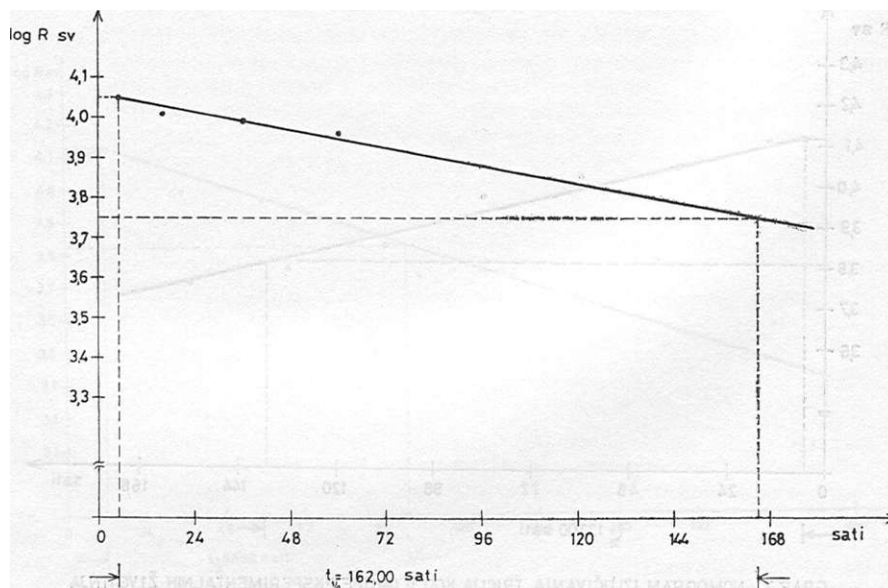
GRAF.2 NOMOGRAM IZLUČIVANJA TRICIJA KOD I GRUPE EKSPERIMENTALNIH ŽIVOTINJA



GRAF 3 NOMOGRAM IZLUČIVANJA TRICIJA KOD II GRUPE EKSPERIMENTALNIH ŽIVOTINJA



GRAF-4 NOMOGRAM IZLUČIVANJA TRICIJA KOD III GRUPE EKSPERIMENTALNIH ŽIVOTINJA



GRAF 5 NOMOGRAM IZLUČIVANJA TRICIJA KOD IV GRUPE EKSPERIMENTALNIH ŽIVOTINJA

## DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Studijom dobivenih eksperimentalnih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Vrijeme poluizmjene vode kod zdravih eksperimentalnih životinja iznosi 88,5 sati (graf. 1) a kod životinja sa eksperimentalnim edemima  $t_{1/2} = 113, 5$  sati. (graf. 4)

Ove vrijednosti ukazuju na sporiju izmjenu vode kod edematoznih organizama.

2. Izmjerene relativne specifične aktivnosti u urinu zdravih eksperimentalnih životinja, koje su jednokratno primile dozu od 1 mg farmaka METHYLDOPA ukazuje na to, da se procenat izlučenog itricija od 3—5-og sata eksperimenta veoma malo razlikuje od kontrolne grupe (za 0,06%) (Tabela 1), te da nema diuretičkog efekta ovog farmaka (sa ovom dozom) na zdrav organizam pacova.

3. Procenati izlučenog tricija od 3—5-og sata eksperimentalnog tretmana, u zdravih pacova koji su jednokratno primili dozu od 5 mg (u 1 ml dest. vode) diuretika FURSEMIDA veći su za oko 1% od odgovarajućih procenata kod kontrolne grupe ( $t = 3,065$ ;  $P > 0,028$ ). (Tabela 1)

4. Za vrijeme stvaranja edema i prvih pet sati nakon davanja tricijirane vode konstatovana je pojačana žeđ, porast težine i pojava anurije u svih eksperimentalnih životinja. Od 5—24 sata eksperimenta konstatovano

vana je pojava poliurije, uz povećan procenat izlučenog tricija za 3,6% u odnosu na kontrolnu grupu ( $t=2,081$ ;  $P > 0,064$ ). U toku narednih dana eksperimenta u životinja sa eksperimentalnim edemima dolazi do normalizacije diureze. (Tabela 1 i graf. 4)

5. Jednokratna obrada sa diuretikom CLOPAMIDOM (doza 2 mg) kod pacova sa eksperimentalnim edemima dovela je do povećanja procenta izlučenog tricija od 3—5 sati eksperimenta u odnosu na kontrolnu grupu za 1,6%. Provjera ove razlike  $t$  — testom potvrdila je statističku signifikantnost ovog podatka ( $t = 6,458$  i  $P > 0,002$ ). Obzirom da je u životinja sa izazvanim eksperimentalnim edemima, koje nisu primale ovu dozu diuretika, konstatovana pojava anurije prvih pet sati, evidentan je diuretski učinak ovog farmaka.

## LITERATURA

1. Mendez, J. Prokop, E., Picon—Reategin, E., Akera, R. Buskirk, E. R., *J. Appl. Physiol.*, 28 (3), (1970), 354-7.
2. M. Kay, A. S. Jones, and R. Smart, *Brit. J. Nutr.*, 20 (3), (1966), 439-48.
3. B. H. Panaretto and A. R. Till, *Australian J. Agr. Res.*, 14 (6), (1963), 926-43.
4. A. D. Wentzel, J. M. Lacono, T. H. Allen and J. E. Roberts, *Phys. in Med. Biol.*, 3, (1958), 1—6.
5. Philippson, Christan, *Z. Gesamte Inn., Med. Ihre Grenzgeb.* 23 (22), (1968), 712-14.
6. G. H. Wellington, J. T. Reid, L. J. Bratzler and J. I. Miller, *J. Animal. Sci.*, 15, 76—85, (1956).
7. Polyiboyarino va, Z. I., *Okis Tritiya*, (1968), 216-38.
8. Goryacheva, T. N., *Okis. Tritiya*, (1968), 103-10.
9. Shtukkenberg, Yh. M., *Okis. Tritiya*, (1968), 110-14.
10. Istom,ina, A. G., *Okis Tritiya*, (1968), 114-35.

## SUMMARY

**INVESTIGATION OF THE DIURETIC EFFECT OF SOME DRUGS BY USING THE TRITIATED WATER**

2. Radulovic, Z. Pujic, S. Bukovic

Introducing the tritiated water into the healthy organism of rats, as well as into the organism of rats having the provoked experimental edemas, the dynamic of water-changes have been followed by measuring the activity of tritium ( $^3\text{H}$ ) in the urine samples. According to the results obtained with the groups of the experimental animals given perorally the fixed doses of drugs with different mechanisms of action, the diuretic effects have been evaluated. A poor diuretic effect of Methyldopa (Aldomet) and a certain diuretic effect of Fursemid (Lasix) on the healthy organisms of rats observed from the 3<sup>rd</sup> to the 5<sup>th</sup> hour of the experimental treatment has been found. A single-dose administration to rats having experimental edemas of Clopamid (Brinaldixon) has led to the pronounced diuretic effect of this drug during the first five hours.

INSTITUTE FOR SCIENTIFIC RESEARCH  
WORK, SOUR (COMPOSITE ORGANISATION  
OF ASSOCIATED LABOUR) »SBS« SARAJEVO,  
INSTITUTE OF CHEMISTRY, FACULTY OF  
SCIENCE, UNIVERSITY OF SARAJEVO, IN-  
STITUTE OF PHARMACOLOGY AND TOXI-  
COLOGY, UMC SARAJEVO, BOSNIA AND  
HERZEGOWINA, YUGOSLAVIA

Received October 9 1981

**PRIMJENA GASNE HROMATOGRAFIJE ZA ODREĐIVANJE  
AKTIVNIH SUPSTANCI U FARMACEUTSKIM PREPARATIMA**

**M. Maksimović, B. Nikolin, Z. Blagojević, A. NikoMin**

Primlieno 18. februara 1982.

»SBS« Tvornica sanitetske namjenske proizvodnje, Sarajevo, Farmaceutski fakultet, Beograd, Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Sarajevo, Bosna i Hercegovina, Jugoslavija

Razvijen je postupak za određivanje kodeina, metamizola, endometilena i krotarbituna u smjesi metodom gasne hromatografije na koloni 3% OV-17 uz difenhidramin kao interni standard. Iz farmaceutske kombinacije kodein, metamizol i endometilen ekstrahovani su hloroformom iz alkalne sredine, a krotarbiton iz kisele sredine.

Problem pronalaženja pogodnog postupka za određivanje farmakološki aktivnih supstanci u smjesi stalno je prisutan u farmaceutskoj analitici. Kombinacija kodein fosfata, endometilen bromida, krotarbitona i metamizol natriuma uz odgovarajuća punila sadržana je u poznatom analgetiku i spazmolitiku Dalo-Adamon dražejama, a u nešto izmjenjenim kombinacijama, navedene supstance prisutne su u velikom broju farmaceutskih preparata. Polazeći od činjenice da je gasna hromatografija brza, specifična i precizna metoda koja uključuje mogućnost separacije i određivanja organskih spojeva, smatrali smo da bi bilo od interesa razraditi postupak za određivanje kodeina, imetamizola, endometilena i krotarbitona u smjesi uz korištenje jedinstvene kolone. Naravno da gasna hromatografija smjesa predstavlja daleko složeniji problem nego gasna hromatografija pojedinih supstanci, jer se supstance u smjesi mogu međusobno interferirati, što sve otežava izbor pogodne kolone i uslova rada. Metodom gasne hromatografije kodein je određivan<sup>1</sup> u prisustvu papaverina, morfina i noscapina na 2% OV-101 uz skvalen kao interni standard. Kodein i morfin<sup>2</sup> određivani su na koloni 1% OV-225 i OV-25 uz fenazocin-hidrobromid ili nalorfin-hidrobromid kao interni standard. Ko-

Rad je finansiran od strane SIZ-a nauke SR BiH.

dein i morfin<sup>3,4,5</sup> određivani su u obliku silil derivata priređenih u biološkom materijalu na koloni OV-17 i 3,8% Silicon Rubber UC-W 98 uz cinhokain-hidrohlorid kao interni standard. Kodein je određivan<sup>6</sup> i na koloni 3% polineopentiliglikol-sukcinat, a identifikacija je provedena i na kolonama 5% SE-30 i 15% Dexil 300<sup>7,8</sup>.

Fenobarbiton<sup>9</sup> je određivan u prisustvu atropina, hiosciamina i skopolamina na koloni OV-17 uz homatropin bromid kao interni standard. Metodom gasne hromatografije fenobarbiton je određivan u prisustvu efedrina i teofilina na koloni 3% Hi-EFF 8 EP<sup>10</sup>, a u prisustvu fenacetina, kofeina i kodeina<sup>11</sup> na koloni 3% polineopentiliglikolsukcinat. Endometilen bromid, nakon kisele hidrolize određivan je na koloni SE-52, a priređeni silil derivati na koloni 1% OV-1<sup>12</sup>. Identifikacija smjese metamizol-natriuma i fenobarbitona provedena je na koloni 15% Dexil 300<sup>8</sup>.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Instrument: Gas hromatograf »Perkin-Elmer« F-17 uz plamenojonizacioni detektor.

Kolona: 3% OV-17 Chromosorb Q, 80/100 mesha, staklena 2mx6mm.

#### Standardna supstanca

Kao standardne supstance korištene su kodein-fosfat, p. a. »Alkaloid«, metamizol-natriuma (1-fenil-2,3-dimetil-4-metil-aminopirazolon-5-N-metansulfat natrium), krotarbiton (5-etil-5-krotilbarbiturna kiselina) i endometilen-bromid ((i-dietilaminoetil-( $\alpha$ -metil-2,5-endometilen-A-3-tetrahidrobenzohidril eter brometil bromid), »Astra-Werke«.

Kodein, metamizol i endometilen, potrebni za hromatografiranje, ekstrahovani su iz odgovarajućih soli sa hloroformom iz bazne sredine (pH=8.5). Krotarbiton je ekstrahovan sa hloroformom iz kisele sredine. Kao interni standard korišten je difenhidramin-hlorid »Pliva«.

Koncentracija standardnih supstanci u hloroformu kretala se od 1–15 p.g/ml uz prisustvo 0,5 p.g/ml difenhidramina.

#### Priredivanje uzoraka

Sadržaj aktivnih supstanci određen je u preparatu Dolo-Adamon dražeje »SBS« Bosnalijek — Sarajevo.

Dražeja sadrži: — metamizol-natriuma	250,00 mg
— krotarbiton	50,00 mg
— kodein-fosfat	14,40 mg
— endometilen-bromid	10,00 mg

#### Ekstrakcija, kodeina, endometilena i metamizola

Odvaže se i fino sprai najmanje 20 dražeja. Količina koja odgovara 15 dražeja (8,25 g), rastvori se u vodi. Rastvor se filtrira i filtratu doda 5% -tni natrium hidroksid do pH=8,5. Kodein, endometilen i metamizol se ekstrahuju hloroformom 3 x 8 ml i hloroformski ekstrakt filtrira preko bezvodnog natrium sulfata i dopuna hloroformom do 25 ml.

Ekstrakcija metamizola može se provesti i tako da se odvaže i fino sprai najmanje 10 dražeja. Količina koja odgovara jednoj dražeji rastvori se u vodi. Rastvor se filtrira i dopuni destilovanom vodom do 10 ml.

**Ekstrakcija krotarbitona**

Odvaže se i fino sprasi 10 dražeja, količina koja odgovara količini od 5 dražeja (2,75 g), rastvori se u vodi. Rastvor se filtrira i filtratu doda 0,1 M hloridna kiselina do pH=3. Krotarbiton se ekstrahuje hloroformom 3x8 ml, hloroformski ekstrakt filtrira preko bezvodnog natrium sulfata i dopuni hloroformom do 25 ml.

**REZULTATI I DISKUSIJA**

Određivanje kodeina, metamizola, endometilena i krotarbitona gasnom hromatografijom na kolonama sa tečnom fazom 10% SE-30 i 5% OV-17 dobijaju se razvučeni signali sa dosta velikim vremenom zadržavanja, iz čega proizilazi da navedene tečne faze u ovim koncentracijama nisu pogodne za hromatografiranje pomenutih supstanci.

Najefikasnije razdvajanje ispitivanih supstanci dobiveno je na 3% OV-17, Chromosorb Q 80/100 mesha, staklenoj koloni 2m x 6mm, pri temperaturi koloni 275°C, protoku gasa nosača N<sub>2</sub> = 50 ml/min, H<sub>2</sub> = 60 ml/min, vazduh 240 ml/min.

Za određivanje kodeina, metamizola, endometilena i krotarbitona korišteni su signali sa relativnim vremenom zadržavanja navedenim u tabeli 1.

Tabela 1

Relativna vremena zadržavanja standardnih supstanci u odnosu na difenhidramin\*

Standardna supstanca	kolona 3% OV-17
1. Kodein	5,32
2. Metamizol	4,39
3. Endometilen	0,59, 0,69, 1,32 i 1,47
4. Krotarbiton	0,64

\* Vrijeme zadržavanja difenhidramina 3'11".

Gasni hromatogram endometilena sadrži četiri signala od kojih je za određivanje korišten signal sa relativnim vremenom zadržavanja 1.32. Između većeg broja supstanci koje su bile ispitane kao interni standard izabrana je difenhidramin. Difenhidramin daje oštar signal sa vremenom zadržavanja 3'11" koji ne interferira sa signalima ispitivanih supstanci.

Kod priređivanja uzoraka javio se problem pronalaženja pogodnog rastvarača za ekstrakciju i utvrđivanje uslova ekstrakcije. Kao odgovarajući pokazao se hloroform iuz ograničenje da se kodein, endometilen i metamizol ekstrahuju iz bazne sredine, a krotarbiton iz kisele sredine, što bi bilo u skladu sa strukturom ispitivanih supstanci. Kodein, endometilen i metamizol su bazne supstance i dolaze u farmazeutskim preparatima u obliku soli. Čiste baze oslobađaju se djelovanjem sa natrium hid-



roksidom. Krotarbiton dolazi u obliku Na soli iz koje se oslobodi djelovanjem sa kiselinom.

Rezultati dobiveni hromatografijom standardnih supstanci na koloni 3% OV-17 ne razlikuju se od rezultata dobivenih analizom farmaceutске kombinacije koji su prikazani u tabeli 2.

Površine hromatografskih signala mjerene su metodom triangulacije. Dobivene vrijednosti kreću se u granicama propisanim deklaracijom za farmaceutsku kombinaciju.

Tabela 2

Rezultati određivanja krotarbitona, endometilena, metamizola i kodeina u Dolo-Adamon dražejama

Uzorak	Krotarbiton jxg/ml	Endometilen [jtg/ml	Metamizol fxg/ml	Kodein fxg/ml
I	9,600	5,400	11,000	3,400
II	9,500	5,800	10,000	3,100
III	9,200	5,600	10,500	3,000
rv	9,400	5,900	11,000	3,150
V	9,350	5,700	10,600	3,200
VI	9,100	5,650	10,300	3,160
vn	9,250	5,850	10,700	2,900
vni	9,450	5,950	10,900	3,100
IX	9,150	5,500	10,200	3,050
X	9,300	5,550	10,400	3,180
	9,330	5,690	10,560	3,124
S ±	0,160	0,182	0,343	0,131
v ±	1, 71	3, 19	3, 24	4, 19

Razvijeni postupak je brz i selektivan, zahtjeva jednu hromatografsku kolonu i dvije ekstrakcije. Mišljenja smo da bi postupak bio pogodan i za određivanje ovih spojeva u biološkim točnostima kao i za oficinalno određivanje kodeina, endometilena, metamizola i krotarbitona u farmaceutskim kombinacijama.

## LITERATURA

1. G. Fisher, R. Gillard, J. Pharm. Sei., 66 (3) (1977) 421.
2. D. C. Garrat, P. M. Brow, Analyst, 103 (1978) 268.
3. G. E. Martin, J. S. Swinehart, Anal. Chem., 38 (12) (1966) 1789.
4. N. D. Greenwood, I. W. Guppy, Analyst, 99 (1974) 313.
5. G. R. Nakamura, E. Leong Way, Anal. Chem., 47 (4) (1975) 775.
6. I. M. Rabceva, M. I. Kulesova, B. A. Rūdenko, Farmacia, 6 (20) (1971) 23.
7. K. D. Parker, C. R. Fontan, P. L. Kirk, Anal. Chem., 35 (3) (1963) 356.

8. B. Kaempe, Arch. Pharm. Chem. Sei., 2 (1974) 145.
9. R. O. Zimmerer, Jr., L. T. Grady, J. Pharm. Sei., 59 (1970) 87.
10. M. Elefant, L. Chafeta, J. M. Talmage, J. Pharm. Sei., 56 (1967) 1181.
11. I. M. Rabceva, M. I. Kulesova, B. A. Rudenko, Farmacia, 6 (1971) 23.
12. H. M. Rauert, H. Schriewew, H. Eimermacher, Arzneim-Forsch, 22 (1972) 675.

## SUMMARY

**Determination of active substances in pharmaceutical mixtures by gas chromatography**

M. Maksimovic, B. Nikolin, Z. Blagojevic, A. Nikolin

Using gas chromatography with stationary phase 3% OV-17 and diphenhydramin, as internal standard, crotarbitone, codeine, endomethylene bromide and met-hamisole sodium were estimated from pharmaceutical preparations. Crotarbitone was extracted in acidic media and endomethylene bromide, codeine phosphate and met-hamisole sodium in alkaline media with chloroform.  $R_t$  values for the signals used for the determination are listed in Table 1. Chromatograms of the endomethylene bromide contain four signals, signal with relative retention time 1,32 was used for the determination.

»SBS« »BOSNALIJEK« DRUG FACTOR,  
SARAJEVO  
FACULTY OF PHARMACY, SARAJEVO  
FACULTY OF PHARMACY, BELGRADE  
INSTITUTE OF CHEMISTRY, UNIVERSITY  
OF SARAJEVO, YUGOSLAVIA

Received February 18, 1982.

**EDTA KAO INHIBITOR OKSIDACIJE VITAMINA C U VODENIM  
RASTVORIMA KOJI SADRŽE JONE SREBRA, PALADIJA, NATRIJA  
I LITIJA**

**J. Grujić-Vasić, T. Minić i Z. Rimpapa\***

Univerzitetski medicinski centar Sarajevo, Institut za farmaciju i medicinsku herniju.  
Sarajevo, Jugoslavija

Primljeno 23. oktobra 1982.

Ispitano je inhibitorsko djelovanje dinatrijum etilen-diaminotetraacetata (EDTA, Komplekson III) na oksidaciju vitamina C (L-askorbinska kiselina) u vodenim rastvorima koji sadrže jone srebra, paladija, litija i natrija u raznim koncentracijama u uzorcima koji su čuvani na sobnoj temperaturi i na temperaturi od 0—4°C. U svim ispitivanim slučajevima EDTA pokazuje inhibitorsko djelovanje na oksidaciju vitamina C tj. djeluje kao stabilizator vitamina C u vodenom rastvoru koji sadrži navedene jone.

**UVOD**

Vitamin C (L-askorbinska kiselina) Ikoja ima osobine reduktona<sup>1</sup> u vodenom rastvoru veoma lako podliježe procesu oksidacije i prelazi u dehidroaskorbinsku kiselinu (koja takođe ima vitaminsko djelovanje. Ova faza oksidacije je reverzibilna, a iza nje slijedi dalja oksidacija koja predstavlja ireverzibilni proces pri kome se kao oksidacioni produkti dobivaju treonska i oksalna kiselina.

Brzina oksidacije vitamina C zavisi od raznih fizičkih i hemijskih faktora, od temperature, od prisustva kiseonika, od pH-vrijednosti sredine, od prisustva jona teških metala<sup>1-5</sup>. Opšte je poznato- da joni teških metala kataliziraju oksidaciju vitamina C; inhibitorsko djelovanje na oksidaciju vitamina C imaju supstance kod kojih je izražena (sposobnost da sa jonima metala daju helate stabilne na sobnoj temperaturi<sup>1</sup>. Supstance koje djeluju kao inhibitor! mogu biti prirodni ili sintetski produkti; među

\* Rad je finansiran ugovorom Republičke zajednice za naučni rad, broj 03/3-877/74.

sintetskim jedinjenjima od posebnog interesa je dinatrijum etilendiami-notetraacetat (EDTA, Idranal, Titripleks, Komplekson III), KCNS, kalijev feroeijanid i kalijev metabisulfit.

Ranija ispitivanja su pokazala da EDTA kao inhibitor oksidacije vitamina C ima jače izraženo inhibitorsko djelovanje na oksidaciju vitamina C nego KCNS i kalijev feroeijanid<sup>4</sup><sup>5</sup> također je ustanovljeno da EDTA ima širok diapazon inhibitorskog djelovanja i da djeluje kao stabilizator vitamina C u prisustvu mnogih jona<sup>4</sup><sup>5</sup><sup>6</sup>.

U ovom saopštenju iznose se rezultati praćenja inhibitorskog djelovanja EDTA-e na oksidaciju vitamina C u rastvorima koji sadrže jone srebra, paladija, natrija, litija i bakra. Uticai navedenih jona na oksidaciju vitamina C vršeno je praćenjem opadanja koncentracije vitamina C (L-askorbinska kiselina) u vodenim rastvorima koji su sadržavali navedene jone i koji su čuvani na sobnoj temperaturi (18 — 25°C) i u frižideru (0 — 4°C). U svim ispitivanim uzorcima EDTA se pokazala kao dobar stabilizator vitamina C.

Ovi rezultati potvrđuju da EDTA kao stabilizator vitamina C ima velike mogućnosti primjene u analitičkim vitaminima C.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

U radu su korišteni svježe priređeni rastvori:

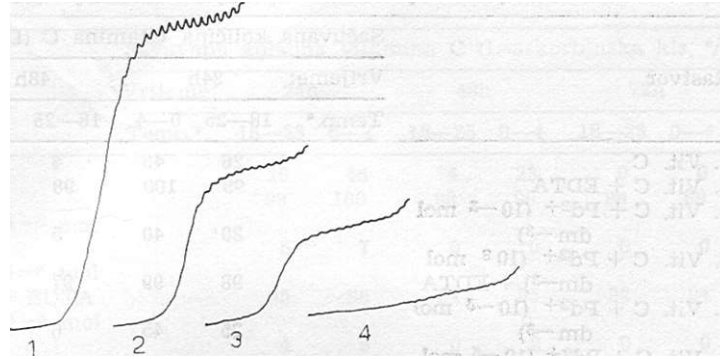
1.  $2 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvor vitamina C
2.  $4 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvor dihlorfenolindofenol natrijuma (Carlo Erba)
3.  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvor EDTA-Titriplex (Merck)
4.  $10^{-3}$  i  $10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvor  $\text{AgNO}_3$  (Laphoma)
5.  $10^{-3}$  i  $10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvor  $\text{PdCl}_2$  (Merck)
6.  $10^{-3}$  i  $10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvor  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Pliva Zagreb)
7.  $10^{-3}$  i  $10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  rastvor  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (Carlo Erba)

Priređeni uzorci za ispitivanje sadržavali su 50 ml ( $2 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) rastvora vitamina C, 25 ml ( $10^{-3}$  ili  $10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) rastvora soli. Volumen postavljenog uzorka uvijek je iznosio 100 ml, a dopunjavao je sa 25 ml rastvora EDTA ili destiliranom vodom. Priređeni uzorci čuvani su u odmjernim sudovima, a vazduh iznad rastvora nije istiskivan inertnim gasom. Voda koja je korištena za priređivanje rastvora bila je svježe destilirana i prokuhana. Uzorci su čuvani na temperaturi 0—4 °C i 18—25 °C, a oksidacija vitamina C praćena je u periodu od 3—4 dana.

Oksidacija vitamina C praćena je opadanjem koncentracije vitamina C u posmatranom uzorku i to tako da je početna koncentracija vitamina C uzimana kao 100%-tna, a u tabelama 1, 2, 3, 4 i 5 date vrijednosti koncentracije vitamina C predstavljaju procenete koji odgovaraju sadržaju sačuvanog (prisutnog) vitamina C.

Sadržaj vitamina C određivan je metodom po Tilmans-u<sup>7</sup>, a u nekim slučajevima i metodom polarografije<sup>4</sup><sup>6</sup><sup>8</sup>. Mjerenja su vršena polarografom tipa PO 4 firme »Radiometer« Kopenhagen (Slika 1).

Napon se mijenja u intervalu od —0.05 do 0.3 V (Osjetljivost 7; Damping 6; Brzina papira 40 mm/min; Broj kapi žive 10/38 sek.). Rezultati dobiveni jednom i drugom metodom međusobom su se dobro podudarali.



Slika 1. Originalni polarogrami: L-askorbinska kiselina + Na<sup>+</sup>-jioni (10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>) temperatura 0—4 °C. (Tabela 3). Polarogrami su snimljeni: 1. odmah (100%D, 2. nakon 24 sata (48%), 3. nakon 48 sati (25%) i 4. nakon 72 sata (0).

#### REZULTATI I DISKUSIJA

Kao što se vidi iz podataka datih u tabelama 1, 2, 3, 4 i 5 EDTA djeluje kao stabilizator vitamina C (L-askorbinska kiselina) kod raznih koncentracija ispitivanih soli srebra, paladija, natrija i litija čuvanih na obje navedene temperature. U ranijim istraživanjima predstavljen je uticaj bakra na oksidaciju vitamina C<sup>4</sup>, ali radi boljeg sagledavanja uticaja jona srebra, paladija, natrija i litija dati su rezultati dobiveni i ispitivanjem uticaja jona bakra pod istim uslovima (tabela 5), kako je navedeno u eksperimentalnom dijelu. Iz datih podataka (tabela 1, 2, 3, 4 i 5) evidentno je da u prisustvu bakrenih jona najbrže dolazi do opadanja koncentracije vitamina C u posmatranim uzorcima, a od posmatranih jona po jačini djelovanja na oksidaciju vitamina C slijedi srebro a paladij, natrij i litij ne djeluju na oksidaciju vitamina C u uslovima eksperimenata u poređenju sa uzorcima koji predstavljaju rastvore koji sadrže samo vitamin C.

Tabela 1. Uticaj Ag<sup>+</sup> — jona na oksidaciju vitamina C (L-askorbinska kisel.)

Rastvor	Sačuvana količina vitamina C (L-askorbinska kis. %)						
	Vrijeme: 24h		48h		72h		
	Temp.*	18—25	0—4	18—25	0—4	18—25	0—4
1. Vit. c		26	46	4	23	0	0
2. Vit. C + EDTA		99	100	98	99	98	99
3. Vit. C + Ag <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> )		18	40	2	12	0	0
4. Vit. C + Ag <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		.10	41	1	16	0	0
5. Vit. C + Ag <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> )		97	99	96	98	95	97
6. Vit. C + Ag <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		98	99	97	98	96	97

\* temp.: u °C

Tabela 2. Uticaj Pd<sup>2+</sup>-jona na oksidaciju vitamina C (L-askorbinska kis.)

Rastvor	Sačuvana količina vitamina C (L-askorbinska kis. ‰)						
	Vrijeme:	24h		48h		72h	
		Temp.*	18–25	0–4	18–25	0–4	18–25
1. Vit. C		26	46	4	23	0	0
2. Vit. C + EDTA		99	100	98	99	98	99
3. Vit. C + Pd <sup>2+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> )		20	40	5	15	0	0
4. Vit. C + Pd <sup>2+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		98	99	97	98	95	96
5. Vit. C + Pd <sup>2+</sup> (10 <sup>-5</sup> mol dm <sup>-3</sup> )		25	45	6	18	0	0
6. Vit. C + Pd <sup>2+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		98	99	97	99	96	97

\* temp.: u °C. Kod svih uzoraka dolazi do izlučivanja paladija.

Tabela 3. Uticaj Na<sup>+</sup>-jona na oksidaciju vitamina C (L-askorbinska kis. ‰)

Rastvor	Sačuvana količina vitamina C (L-askorbinska kis. ‰)						
	Vrijeme:	24h		48h		72h	
		Temp.*	18–25	0–4	18–25	0–4	18–25
1. Vit. C		26	46	4	23	0	0
2. Vit. C + EDTA		99	100	98	99	98	99
3. Vit. C + Na <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> )		25	48	5	25	0	0
4. Vit. C + Na <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		99	100	98	99	98	99
5. Vit. C + Na <sup>+</sup> (10 <sup>-5</sup> mol dm <sup>-3</sup> )		23	50	4	26	9	0
6. Vit. C + Na <sup>+</sup> (10 <sup>-5</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		99	100	98	99	98	99

\* temp.: u °C

Tabela 4. Uticaj Li<sup>+</sup>-jona na oksidaciju vitamina C (L-askorbinska kis. ‰)

Rastvor	Sačuvana količina vitamina C (L-askorbinska kis. ‰)						
	Vrijeme:	24h		48h		72h	
		Temp.*	18–25	0–4	18–25	0–4	18–25
1. Vit. C		26	46	4	23	0	0
2. Vit. C + EDTA		99	100	98	99	98	99
3. Vit. C + Li <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> )		25	50	3	22	0	0
4. Vit. C + Li <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		99	100	98	99	98	99
5. Vit. C + Li <sup>+</sup> (10 <sup>-5</sup> mol dm <sup>-3</sup> )		25	50	4	24	0	0
6. Vit. C + Li <sup>+</sup> (10 <sup>-5</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		99	100	98	99	98	99

\* temp.: u °C

## INHIBITOR OKSIDACIJE VITAMINA C

Tabela 5. Uticaj  $\text{Cu}^{2+}$ -jona na oksidaciju vitamina C (L-askorbinska kis, %) )

Rastvor	Sačuvana količina vitamina C (L-askorbinska kis. %)						
	Vrijeme:	24h		48h		72h	
		Temp.*	18—25	0—4	18—25	0—4	18—25
1. Vit. C		26	46	4	23	0	0
2. Vit. C + EDTA		99	100	98	99	98	99
3. Vit. C + $\text{Cu}^{2+}$ ( $10^{-3}$ mol dm <sup>-3</sup> )		5	7	0	0	0	0
4. Vit. C + $\text{Cu}^{2+}$ ( $10^{-3}$ mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		95	96	94	95	92	94
5. Vit. C + $\text{Cu}^{2+}$ ( $10^{-5}$ mol dm <sup>-3</sup> )		4	6	0	2	0	0
6. Vit. C + $\text{Cu}^{2+}$ ( $10^{-5}$ mol dm <sup>-3</sup> ) + EDTA		95	96	94	95	93	94

\* temp.: u °C

Dodatak dinatrijumetilendiaminotetraacetata (EDTA) kod svih uzoraka izaziva inhibiciju oksidacije vitamina C što je posebno izraženo kod uzoraka čuvanih na temperaturi od 0—4 °C. Razne koncentracije ispitivanih jona prisutnih u ispitivanim rastvorima nisu pokazale znatne razlike djelovanja na brzinu oksidacije vitamina C.

### ZAKLJUČAK

Dinatrijum etilendiaminotetraacetat (EDTA, Komplekson III) djeluje kao inhibitor oksidacije vitamina C u vodenim rastvorima koji sadrže jone srebra, paladija, natrija i litija. Ovako djelovanje EDTA-e moglo se zapaziti i kod uzoraka koji su čuvani na sobnoj temperaturi kao i kod uzoraka koji su čuvani na temperaturi 0—4 °C.

Inhibitorsko djelovanje EDTA-e izraženo je kod prisustva iona u raznim koncentracijama.

### LITERATURA

1. Ammon R., Dirscherl W., Fermente, Hormone, Vitamine (Band III/1 Vitamine) Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1974).
2. Devjatnin V. A. Vitamini, Moskva Pišćepromizdat (1948).
3. Lewin S. h. Vitamin C; Its Molecular Biology and Medical Potential, Academic Press, New York, San Francisko (1976).
4. Deželić M., Grujić-Vasić J. Glasnik Društva Hem. i Tehnol. BiH. Sarajevo 3 (1953) 23.
5. Deželić M., Popović R., Grujić-Vasić J. Vojno sanitetski pregled 11 (1963) 707.
6. Grujić-Vasić J., Minić-Vukićević T. Folia Medica Sarajeviensis XIV (1979) 131-138.
7. Tilimans J. Z. Untersuch. Lebensm., 54 (1927) 1953.
8. Heyrovsky J., Zuman J. Einführung in die praktische Polarographie, Berlin, VEB Verlag, (1959).

## SUMMARY

**EDTA as inhibitor of vitamin C oxidation in water solutions containing Ag<sup>+</sup>, Pd<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>-ions**

J. Grujic-Vasic, T. Minic, Z. Rimpapa

Inhibition action of EDTA on the process of vitamin C oxidation in water solutions containing Ag<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>-ions has been investigated. The speed of oxidation was investigated both at a temperature of 0—4°C and at room temperature. The influence of Cu<sup>2+</sup>-ions on the speed of vitamin C oxidation, under the same conditions was also investigated.

The speed of vitamin C oxidation was determined by the decrease of its concentration in a specific time interval. The concentration in fresh samples was taken as 100% while the percentages of vitamin C given in tables show the preserved quantity of L-ascorbic acid in that time interval. L-ascorbic acid content was determined by the method of polarography and by the method of titration of dichlorofenolindofenol — sodium.

The results show that EDTA acts as a good stabilizer i. e. inhibitor of vitamin C oxidation in water solutions containing Ag<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>-ions in all examined cases. - ;

UNIVERSITY MEDICAL CENTRE, SARAJEVO  
INSTITUTE OF PHARMACY AND MEDICAL  
CHEMISTRY SARAJEVO, Moše Pijade 6,  
Yugoslavia

Received October 23. 1982.



## PRILOG POZNAVANJU TANINSKIH MATERIJA PISTACIAE SP.

D. Murko i G. Doković

Kemijski institut, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet Sarajevo, Bosna  
i Hercegovina, Jugoslavija

Primljeno 8. novembra 1981.

Izvršeno je kvalitativno ispitivanje i kvantitativno određivanje tanina lišća i kore *Pistacia lentiscus* L. (tršlje) i *Pistacia terebinthus* L. (smrdljike) iz dalmatinske makije. Kvantitativno određivanje tanina izvršeno je u vodenim ekstraktima postupkom protresivanja sa kožnim prahom, a izolacija tanina vršena je metodom sa baznim olovnom acetatom i vodik sulfidom. Određivanje svojstava pistacija-tanina provedeno je uobičajenim kvalitativnim reakcijama (bojenim i taložnim), karakterističnim za tanine, tankoslojnom kromatografijom na silikagelu G, te UV-spektrofotometrijom.

Permanentan nedostatak kvalitetnih sirovina za našu taninsku industriju inicira potrebu pronalaženja dopunskih i novih izvora sirovina. Kao potencijalne sirovine za ovu granu naše industrije mogu da posluže i predstavnici flore dalmatinskih i primorskih makija i gariga, prvenstveno *Pistaciae* koje su u njima najizastupljenije.

Pistacije spadaju u porodicu *Anacardiaceae*, čiji se predstavnici odlikuju znatnom količinom taninskih materija. Radi toga se i lišće, kora i patološke izrasline (*galle*) sa pojedinih predstavnika *Pistaciae*, u zemljama oko Sredozemnog mora (sjevernoj Africi i zapadnoj Aziji), odavno koriste kao cijenjena vegetabilna štavila.

Iako rod *Pistacia* obuhvata preko deset predstavnika, u našim primorskim područjima uspijevaju u makijama samo dva: *Pistacia lentiscus* L. (tršlja) i *Pistacia terebinthus* L. (smrdljika). Istraživanjima ekstraktivnih materija navedenih biljaka u prošlosti je već bila posvećena izvjesna pažnja. Perkin i Wood<sup>1</sup> su ustanovili da oni pored galotanina sadrže i mircetin, a Wehmer je radi sadržaja slobodne galne kiseline, ove tanine svrstao u grupu galotanina<sup>2</sup>. Analogno su postupili i Perkin i Alen<sup>3</sup>, kao i

Nierenstein<sup>4</sup>, dok ga je Freudenberg<sup>5</sup> svrstao u »pretežno kondenzirane sisteme«.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### Materijal i metodike određivanja

Materijal za naša određivanja bilo je lišće i kora sa srednje starih (5—10 godina) grmova i stabala *Bistacia lentiseus* L. (tršlje) i *Pistacia terebinthus* L. (smrdljike). Sakupljanje uzoraka biljnog materijala vršeno je (tokom mjeseca augusta 1979. i 1980. godine. Odmah nakon sakupljanja, materijal je osušen u prostoriji bez direktnog sunčanog svjetla, a zatim je usitnjen u mlinu za droge.

Ekstrakcija biljnog materijala izvršena je toplom vodom u ekstraktom po Koch-u<sup>6</sup>. Dobiveni ekstrakti korišteni su za slijedeća određivanja:

— kvantitativno određivanje tanina i neštavnih materija izvršeno je postupkom protresivanja sa slabokromiranim kožnim prahom<sup>7</sup>.

— izolacija tanina provedena je postupkom taloženja sa baznim olovnim acetatom, te reizolacijom pod uticajem vodik sulfida<sup>8</sup>. Na ovaj način izolirani »pistacija-tanin« prekrizaliziran je iz etilacetata d metanola, i korišten je za istraživanja sastava i svojstava. Izolirani tanin je hidroliziran zagrijavanjem sa kalijum hidrokksidom u zataljenoj cjevčici i sa kloridnom kiselinom. Hidrolizati su ispitivani kromatografijom na tankom sloju silikagela G (E. Merck, Fertigplaten) uz korištenje sistema za razvijanje: etilacetat, mravlja kiselina, kloroform (4:1:5)<sup>9</sup>. Razvijanje kromatograma kiselog hidrolizata (ugljenih hidrata i redukujućih materija) vršeno je u sistemu: n-butanol, aceton i voda (4:5:1)<sup>10</sup>.

Detekcija polifenolnih zona vršena je smjesom (0,3%) otopina feriklorida i kalirjum heksaoijanoferata (II), dok su ugljeni hidrati identificirani prskanjem ploča smjesom analina, difenilamina i fosforne kiseline u omjeru 5:5:1<sup>11</sup>.

### Rezultati istraživanja i diskusija

Rezultati kvantitativnih i kvalitativnih istraživanja taninskih i pratećih materija u kori i lišću domaćih predstavnika *Pistaciae*, prikazani su u tabelama 1. i 2.

TABELA 1.

Rezultati kvantitativnog određivanja tanina i pratećih materija u lišću i kori domaćih vrsta *Pistaciae* sp.

Količina <i>Pistaciae</i> (u %)	terebinthus		lentiseus L.	
	list	kora	list	kora
Tanina	14,4	21,6	16,1	23,2
Netanina	18,2	16,8	18,8	15,4
Netopivo	59,4	53,6	57,1	53,4

Iz rezultata ispitivanja navedenih u tabelama 1. i 2. vidljivo je da tanini lišća i kore *Pistaciae* pripadaju, preovlađujuće, grupi kondenziranih galokatehinskih tanina. Plavi talog što nastaje pri reakciji sa ferum(III)-amomLum sulfatom ukazuje i na prisustvo galoitanina, kao i slobodne galne kiseline, a reakcija sa olovnim acetatom i ferum(III) ionima, te vanilinom, otkriva prisustvo d slobodnih katehina. XJ

TABELA 2.

Rezultati određivanja kvalitativnih reakcija taninskih ekstrakata iz kore i lišća domaćih vrsta *Pistaciae* sp.

REAGENS:	<i>Pistaciae</i> sp.:		<i>lentiscus</i> L.	
	list	terebinthus kora	list	kora
CH <sub>2</sub> O + HCl Br — voda	talog	talog	talog	talog
PbAc« + CH <sup>+</sup> COOH (filtrat sa Fe <sup>3+</sup> )	zelen ružičast		zelen ružičast	
KCN				
NaNO <sub>2</sub> + CH <sup>+</sup> COOH		ružičast		ružičast
Vanilin + HCl				
Razgradni produkti hidrolize:				
alkalne	Fgl, PKK GK	PKK, Fgl GK, Pgl	PKK, Fgl GK	PKK, Fgl GK, Pgl
kisele	GK, glk	GK, EGK	GK, glk	GK, EGK

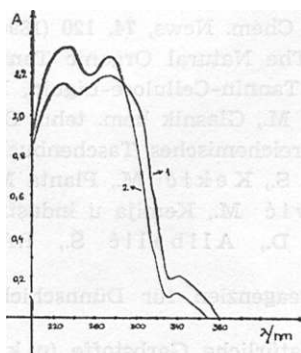
LEGENDA: GK = galna kiselina  
PKK = protoikatehu kiselina  
glk = glukoza.

Pgl = pirogalol  
Fgl = floroglucin  
EGK = elagna kis.

prilog kondenziranoj građi pistacijatanina govori i njegov elementarni sastav od 58,82% karbona (C) i 4,58% hidrogena (H), a takođe i oblik apsorpcionih krivulja spektra u UV-području.

#### Spektrofotometrijska istraživanja

Spektrofotometrijska istraživanja pistacijatanina provedena su u cilju pouzdanijeg sagledavanja tipa njihove građe. U tu svrhu korištene su 0,02%-tne vodene otopine tanina /izoliranih iz vodenih ekstrakata lišća *Pistaciae*. Mjerenje apsorbancije u UV-području vršeno je na aparatu firme UNICAM, tip SP 500, uz upotrebu kvarcne kivete sa debljinom mjernog sloja od 10 mm. Dobiveni UV-spektri apsorpcije prikazani su na slici broj 1.



Slika 1.

Krivulje apsorbancije 0,02%-tnih vodenih otopina tanina iz lišća *Pistacia terebinthus* L. (krivulja 1.) i *Pistacia lentiscus* L. (krivulja 2.).

## ZAKLJUČAK

Sadržaj taninskih materija u lišću i kori domaćih vrsta pistacija je znatan i kreće se od 14 do 16% u lišću, a u granicama od 21—23% u kori srednje starih stabala. Ovo očito ukazuje na činjenicu da bi se ove sirovine mogle i kod nas koristiti za proizvodnju biljnih štavinih ekstrakata.

Na osnovu rezultata istraživanja prikazanih u tabeli broj 2. može se izvući zaključak da tanini Pistaciae spadaju u grupu galokatehina sa pratećim sadržajem galotanina i slobodne galne kiseline. U toku alkalnog taljenja pistacijatanin daje floroglucin, pirogalol (galnu kiselinu), uz nešto protokatehu kiseline i acetatne kiseline. U prilog galokatehinskog karaktera tanina pistacija govori, pored karakterističnih reakcija i elementarni sastav od 58,82% C i 4,58% H, što ukazuje na znatan stepen kondenzovanosti strukture<sup>12</sup>.

Spektrofotometrijska istraživanja ukazala su takođe na kondenzovani tip strukture pistacijatanina. Pikovi maksimuma apsorpcije UV-svjetlosti, što se pojavljuju u području od 230, 265 i 340 nm ukazuju da se radi o preovlađujuće kondenziranim sistemima, koji sadrže i galotaninsku komponentu<sup>13</sup>.

Na osnovu postignutih rezultata istraživanja tanina iz Pistaciae može se zaključiti da bi lišće, pa i kora pistacija, u rodređenim situacijama, mogli poslužiti kao kvalitetno biljno štavilo, analogno onome koje je u kontinentalnom području vjekovima predstavljalo lišće *Cotinus coggygria* Scop. (ruja).

## LITERATURA

1. Perkin a. Wood, *Jour. Chem. Soc.*, **73**, 378 (1898).
2. Wehmer, J.: *Die Pflanzenstoffe*, Jena, 1911, 539, 448.
3. Perkin a. Allen, *Chem. News*, **74**, 120 (1896).
4. Nierenstein, M.: *The Natural Organic Tannins*, London, 1934, 173.
5. Freudeinberg, K.: *Tannin-Cellulose-Lignin*, Berlin, 1933, 65.
6. Muirko D., Stajić M., *Glasnik hem. tehn. BiH*, **25**, 36 (1977/78).
7. Kuntzel A.: *Gerbereichemisches Taschenbuch*, Dresden, 1943, 151.
8. Murko D., Ramić S., Kekić M., *Planta Medica*, **25**, 297 (1974).
9. Murko D., Janković M., *Kemija u industriji*, **18**, 730 (1969).
10. Ramić S., Murko D., Alibalić Š., *RADOVI Poljopr. fak. Sarajevo*, **28**, 149 (1980).
11. Merck E.: *Anfärbereagenzien für Dünnschicht-und Papier-Chromatographie*, Darmstadt 1970.
12. Schmidt O. Th.: *Natürliche Garbstoffe* (u knjizi: *Peach-Tracey: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Springer Verlag, Berlin — Heidelberg 1955, 533).
13. Blažej A., Suty L.: *Fenol'nye soedinenija rastitel'inogo proishozhdenija*, Moskva 1977, 137.

## SUMMARY

**CONTRIBUTION TO BETTER UNDERSTANDING OF PISTACIA TANIN  
MATERIALS**

D. Munko and G. Boković

Pistacia belong to the family of Anacardiaceae whose members are characterized with a high content of tanning materials. From this reason the bark, galls and leaves of some representatives of Pistacia have been used for a long period of time as a precious vegetable tannins in the regions of Northern Africa and Mediterranean part of Asia.

In the Yugoslav coast region there exist two species of Pistacia, and the authors made in the determinations of tannins in their various organs, as well as identification of their group belonging. The determinations were performed by means of standard methods of tannin analysis, by thin layer chromatography using silicagel G, as well as by UV-spectrophotometry methods.

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

Received November 8, 1981.

GLASNIK HEMICARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, 27/28 (1980-81)  
BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG, Sarajevo  
(Yugoslavia) 27/28 (1980-81)

GHTBH 87

YU ISSN 0367-4444  
547.94:545.844

*Prethodno saopćenje*

**PEPTID ALKALOIDI RHAMNUS FRANGULA L. (KRUŠINE)  
SA PODRUČJA BiH**

M. Kekić, K. Dursun, A. Nikolin

Primljeno 4. septembra 1982.

KEMIJSKI INSTITUT PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA U SARAJEVU,  
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Proveli smo hemijsko ispitivanje biljke *Rhamnus frangula* L. (Rhamnaceae) sa područja BiH. Iz kore i korjena ove biljke izolirano je više baznih komponenata koje se boje Dragendorffovim reagensom. Spojevi ovog tipa nazvani su u literaturi p-ariloksi makrociklički peptid alkaloidi.<sup>1</sup>

Na osnovu hromatografskog ponašanja, podataka spektrofotometrije u ultraljubičastom i infracrvenom području kao i hromatografskog ponašanja produkata kiselinske hidrolize hidriranih komponenata utvrdili smo postojanje već poznatih alkaloida frangulanina<sup>2</sup> i franganiina<sup>3</sup> u kori i korjenu ispitivanih biljaka.

Pored onih u literaturi opisanih alkaloida, u biljkama sa područja Maglica, dokazali smo prisustvo još pet baznih komponenata, dok biljke sa područja Trebevića i Vrela Bosne sadrže još tri ovakve bazne komponente.

Naša istraživanja smo usmjerili na karakterizaciju, onih u literaturi, neopisanih alkaloida koji su sadržani u biljkama sa oba ispitivana područja. Sadržaj ovih supstanci je veoma mali, tako da smo dalje ispitivanje proveli sa supstancijama koje su izdvojene tankoslojnom preparativnom hromatografijom.

Ispitivanje je provedeno spektrofotometrijski u ultravioletnom i infracrvenom području.

Alkaloid I Rf 0,13 UV (Metanol) 243 i 267 nm

Alkaloid II Rf 0,38 UV (Metanol) 257 i 276 nm

Alkaloid III Rf 0,66 UV (Metanol) 246 i 270 nm

Infracrveni spektri sva tri alkaloida su slični. Sadrže apsorpcije karakteristične za NH, NCH<sub>3</sub>, amid, fenoleter.

Sve tri supstance obezbojavaju otopinu kalijumpermanganata, a katalitičkim hidriranjem uz paladijum na aktivnom uglju dobije se zasićen spoj, što potvrđuje prisustvo dvostruke veze. Izolirane supstance daju pozitivnu reakciju sa 2,4 ~ dinitrofenilhidrazinom, što potvrđuje prisustvo karbonilne grupe. Peptidne veze smo dokazali veoma osjetljivom Lawrijevom metodom.

Kiselinskom hidrolizom dihidroderivata utvrđeno je prisustvo leucina, betahidroksileucina i N, N-dimetilaminokiseline, čija struktura još nije identificirana.

#### LITERATURA

1. Biochim. biophys. Acta, 121, (1966) 1.
2. R. Tschesche, I. Last, H. W. Fehlhaber, Chem. Ber., 100, (1967) 3937-43.
3. R. Tschesche, H. Last, Tetrahedron Letters, 25, (1968) 2993-98.

## ALKEMIJSKO POSUĐE U BOSNI I HERCEGOVINI

Z. Devetak. S. Trako

Primljeno 19. novembra 1981.

Poljoprivredni fakultet Sarajevo i Orijentalni institut Sarajevo, Bosna i Hercegovina.  
Jugoslavija

Na osnovu crteža iz rukopisa na orijentalnim jezicima iz područja alkemije i jatrokemije, koji se čuvaju po bibliotekama u Sarajevu, i još do danas sačuvane alkemističke tehnologije destilacije u narodu, autori smatraju da su u Bosni i Hercegovini postojale alkemijske laboratorije, premda materijalnih dokaza o postojanju tih laboratorija za sada nema.

Znatan broj rukopisa na orijentalnim jezicima iz područja alkemije i jatrokemije<sup>1'2'3'4</sup> povlači za sobom pretpostavku o postojanju alkemijskih laboratorija na teritoriji Bosne i Hercegovine.

Na to nas upućuje i jedan vjerski manuskript iz druge polovine XVI vijeka<sup>5</sup> u kojem se upoređuje slabo upućen vjernik sa alkemičarem. Tu se opisuje rad alkemičara tako detaljno da je ovaj opis mogao dati čovjek koji je pratio rad alkemičara ili je i sam u tome učestvovao:

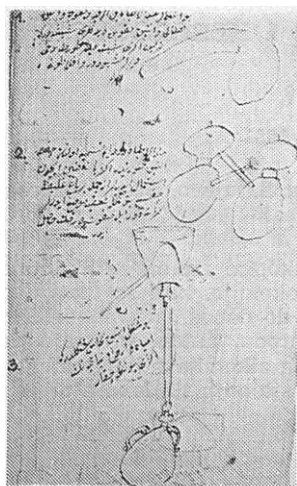
» ... sličan je alkemičaru koji potroši četiri do pet stotina zlatnika i za to kupi sijaset kemijskih elemenata. Stavi ih u zemljanu posudu i 80—90 dana stalno podlaže vatru pod tu posudu da bi ti elementi uzavreli, a zatim se oni pretvore u eliksir. Zatim na svaka dva drama eliksira, kada stavi po stotinu drama bakra, sva bi se ta smjesa trebala pretvoriti u čisto zlto. S takvom utopističkom namjerom radeći, a nakon tolikog uložnog truda, ispadne da ta alkemija nije uspješan posao, a još uloženi trošak od četiri do pet stotina zlatnika da je uzalud utrošen. Zatim i ta smjesa elemenata i toliko kantara drveta, pa danonoćno bezprekidno podlaganje vatre kroz devedeset dana pod posudu da bi u nju stavljena masa uzavrela, sve to na kraju biva propalo i izgubljeno. Kada bi taj čovjek to alkemičarsko eksperimentiranje radio za nekog velikaša-vlastodržca, on bi ga pogubio, a tijelo mu ostavio na usamljenom mjestu i tako ga uništio da mu se ne zna ni za trag.«

Materijalnih dokaza o postojanju alkemijskih laboratorija zasada nema. Međutim, u nekim alkemističkim manuskriptima nalaze se crteži alkemijskog posuda i pribora, a to je, po našem mišljenju, jak dokaz o njegovanju i te vještine na ovim prostorima

Među ovim crtežima najznačajniji je dodatak rukopisnom djelu *Minhag aš-Šifa' i fi at-tibb al-kimiyai* — Sifaijev sistem liječenja kemijskom medicinom — na klasičnom turskom jeziku, čiji je autor Omer sin



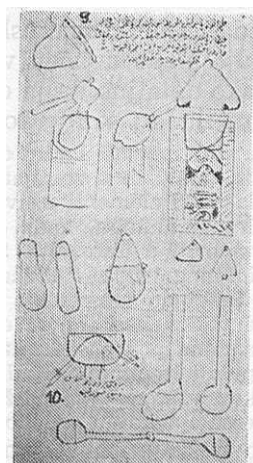
Hasana, liječnik iz Sinopa, zvani Šifa' i, iz prve polovine XVIII vijeka, u/mro 1746<sup>6</sup>. Rukopis djela nalazi se u Gazi Husrevbegovoj biblioteci u Sarajevu, br. T. 608. *Minhag aš-Sifa' i* predstavlja primjenu alkemijskog znanja za pripravljanje lijekova. Na početku ovog rukopisa naknadno su dodana dva lista sa crtežima laboratorijskog posuđa i destilatora uz kratke legende na klasičnom turskom jeziku (Sl. 1, 2, 3) kako slijedi:



Sl. 1 Faksimil iz manuskripta Minhag aš-Sifa'i



Sl. 2 Faksimil iz manuskripta Minhag aš-Sifa'i



Sl. 3 Faksimil iz manuskripta Minhag aš-Sifa'i

Na faksimilu smo legende označili brojevima. Ispod prijevoda legendi objasnili smo manje poznate riječi i dali komentar gdje je to bilo potrebno.

1) »Kod liječnika ovakovi oblici staklenice nazivaju se povijeni vrat, retorta, mjesecoliki alambik, lučni, luk-alambik. U Turskoj se naziva kriiva šiša. Poznata je i po nazivom retorta i pod imenom »eflatuni«.

Alambik = imbik, prema arapskom al-inbik = kotao za destilaciju; šiša = = boca, staklenica; »eflatuni« = platonski (?).

2) »Ovo je oblik duplog alambika, alambik-par, koji se kod liječnika naziva »vječno kruženje«. Upotrebljava se uglavnom za izazivanje razlaganja i smrada. Između ostalog, kada neka masnoća izide gusta, ovim je razlažu i usljed velikog kruženja ona dobiva čistoću i finoću.«

Pisac legende očito izbjegava da upotrebi izraz urin, pa koristi izraze koji nisu potpuno jasni: trulenje, smrad, masnoća. Ovakvo posuđe nazivalo se je kod alkemičara »cirkulatorija« = »vječno kruženje«, a kod liječnika »posude za mokraču« koje su smatrali veoma značajnim za dijagnozu. Bila ih je više različitih oblika. Ovdje prikazani oblik je »dvostruki ili parni cirkulator«. Takozvani »pelikan« cirkulator prikazan je na crtežu uz legendu 6) gdje je naveden i način upotrebe 7.

3) »Ovo je oblik bakrenog alambika. Pomoću njega se vade (dobijaju) većina biljnih tekućina i mirisa.«

4) »Definicije haraama, to jest liječničkih odžaka:

Marija-hamam — dati da ključa na vreloj vodi

Pješćani-hamam — dati da ključa na vrelom pijesku

Pepelni-hamam — dati da ključa na vrelom pepeju

Parni-hamam — dati da ključa na vodenoj pari

Suhi-hamam — dati da ključa na vatri

Hamam = kupatilo; odžak = štednjak, šporet, dimnjak.

5) »Razne vrste posuda i bakrenih alambika pomoću kojih se vade ulja iz mnogih sjemenki i drveća kao što su: Razjandž, karanfil, tarčin, kora turundže, ud i slične biljke. Analogno vodama i ekstraktima, postaju teška ulja. Alambik i posuda za dobijanje ulja, ukoliko su visoke, ulje ne može izlaziti. Radi toga alambik i posuda za destiliranje moraju biti niske i trbušaste. Zapamti!«

Razjandž = kopar (*Anethum graveolens* L.); Tarčin = cimet; kora turundže = kora naranče; ud = vrsta cijenjenog drveta koje dolazi iz Indije i koje kada se zapali daje ugodan miris. Pali se u posebnim kadionicama 8, Lignum Santali. Ovdje se očito radi o destilaciji eteričnih ulja koja pisac legende naziva »teška ulja« vjerojatno iz razloga što teško predestiliraju.

6) »Način upotrebe staklenica za razlaganje je: Staklenice se napune materijom koja se želi razložiti, grlić se čvrsto zatvori pa se zakopaju do polovine u marija-hamam ili u »konjski stomak«.

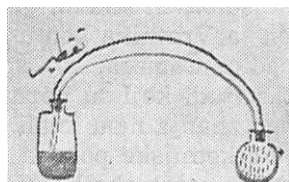
7) »Marija-hamam« = vodeno kupatilo.

8) »Staklenice koje se upotrebljavaju za odvajanje ulja od vode.« = florentinske boce.

9) »Oblik retorte napravljene od zemlje, pomoću koje se vade ulja i ekstrakti koji se dobijaju samo pomoću vatre. Na njoj se nalazi jedan poklopac. Kada se hoće (nečitljivo), otvori se i u nju se stavljaju dijelovi materija, ponovo se čvrsto zatvori i vrši destilacija.«

Ovdje se očito govori o suhoj destilaciji.

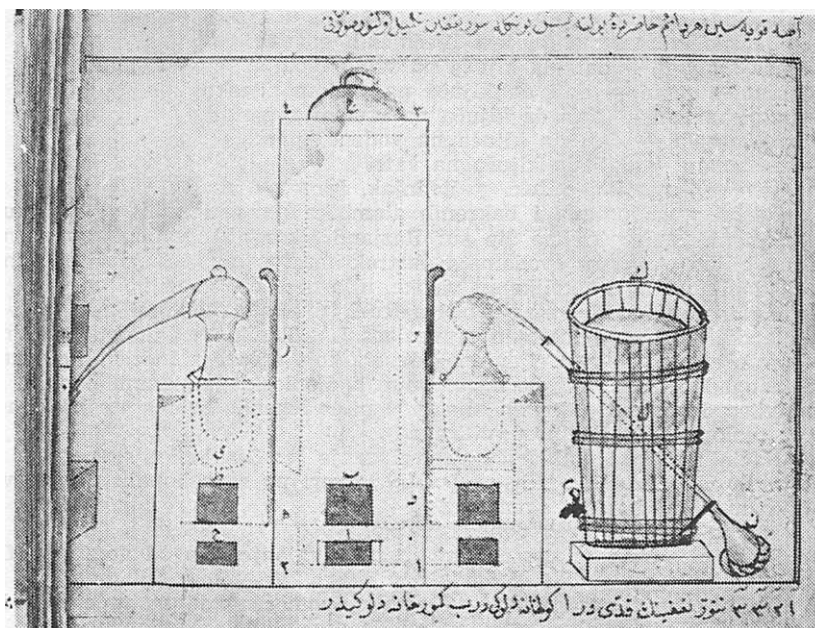
10) »I ovo je oblik raznih bakrenih alambika.«



SI. 4 Crtež destilacije iz manuskripta Medžmua-i muđerrebat

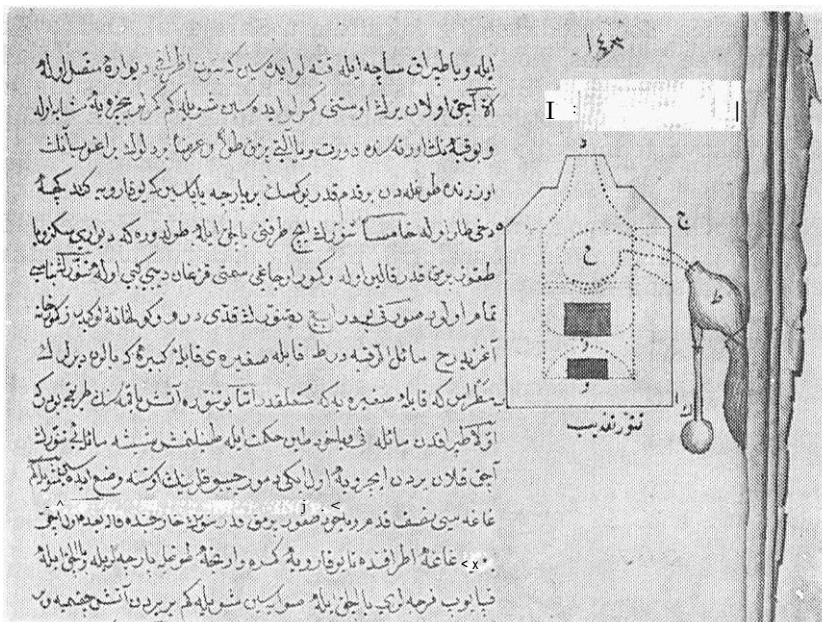
U manuskriptu *Medžmua-i mudžerreat* — Zbirka pokusa — ili kako prepisivao ističe »Knjiga o alkemiji«, vjerojatno iz druge polovine XVIII vijeka, nalazi se samo jedan crtež koji prikazuje destilaciju (Sl. 4). Rukopis se čuva u biblioteci Orijentalnog instituta u Sarajevu br. 1119.

U manuskriptu *Ma' rifet-name* ili *Kitab-i ma' rifat-i taktir* — Knjiga umijeća, vještine destiliranja — koja je u stvari kompilacija G. H. Burghart-a<sup>4</sup>, ima jedan veći crtež destilacije, a na marginama rukooisa sa više crteža posuda i pribora sa opisom u tekstu. Listovi sa crtežima bili su znatno širi, a zatim presavijeni. Presavijeni dijelovi listova su otrgnuti i izgubljeni, pa je ostala samo polovina crteža. Manuskript je nastao 1782. g, a nalazi se u biblioteci Orijentalnog instituta u Sarajevu, br. 608. Ovdje dajemo faksimile samo nekih najinteresantnijih crteža (Sl. 5, 6, 7, 8).

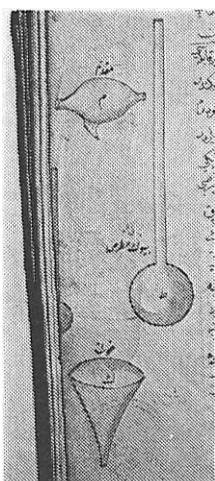


Sl. 5 Crtež destilacije iz manuskripta iMa' rifet-name

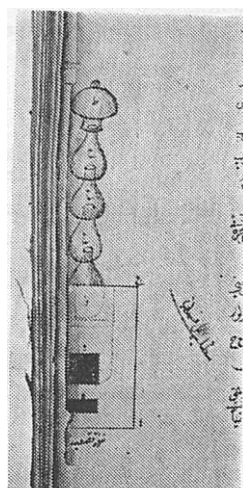
Koncem XIX i početkom XX vijeka u Sarajevu se navode dva do tri čovjeka iz naroda koji su se bavili alkemijom. Tako se navodi (1878 g.) neki Hadži Suljaga Nesirina sa Vratnika komu su austrijske vlasti zabranile rad; zatim članovi porodice Čomara, koji su bili attari (travari i drogeristi). To su uglavnom bili ljudi koji su poznavali arapski ili turski jezik, ali posebnog alkemijskog znanja nisu imali. Prema predanju posjedovali su neki pribor za svoje alkemijske pokuse, koji se sastojao od raznih posuda i flaša iz svakodnevne upotrebe i obično po jedan alambik od bakra. Jedan takav alambik iz XVIII vijeka, čuva se u Tešnju (vlasništvo



SI. 6 Faksimil opisa izgradnje alkemijske peći sa crtežom; iz manuskripta Ma' rifet-name



SI. 7 Cntež posuda, iz manuskripta manuskripta Ma' rifet-name



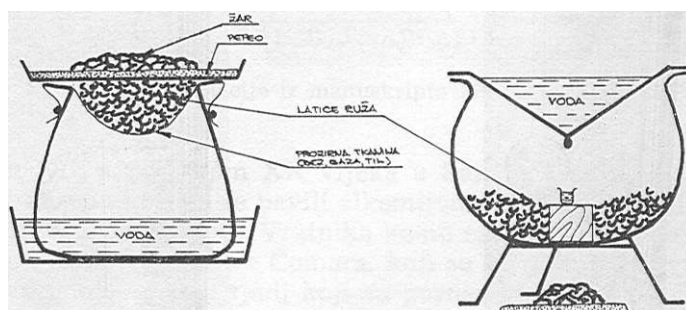
SI. 8 Crtež frakcione destilacije, iz manuskripta Ma' rifet.name

dr Salke Ramića, doc. Medicinskog fakulteta u Sarajevu). Ovakovi destilatori koriste se i danas, kod muslimanskog stanovništva za destilaciju »đulsije« — ružine vodice (SI. 9). U istu svrhu koristi se i posuđe iz svakodnevne upotrebe<sup>9=10</sup>, pa donosimo crtež ovih interesantnih destilatora (SI. 10). Ovakova tehnologija destilacije vjerojatno potječe iz doba alkemije.

Na osnovu izloženog, smatramo da su na području Bosne i Hercegovine, postojali alkemijski laboratoriji, premda materijalnih ostataka tih laboratorija, za sada nema.



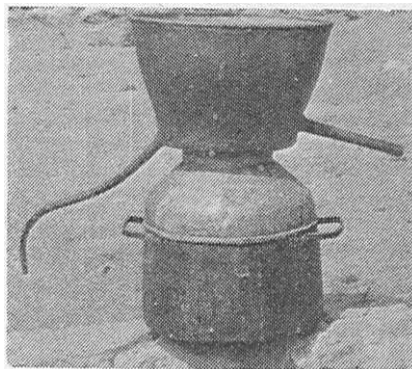
SI. 9 Fotografija »irnbika« iz Tešnja, 18 vijek



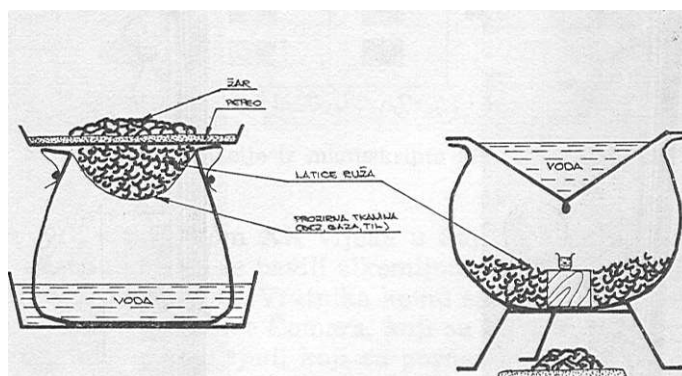
SI. 10 Crtež destilacije »Bulsije« — ružine vodice, iz narodne medicine u Hercegovini

dr Salke Ramića, doc. Medicinskog fakulteta u Sarajevu). Ovakovi destilatori koriste se i danas, kod muslimanskog stanovništva za destilaciju »đulsije« — ružine vodice (SI. 9). U istu svrhu koristi se i posuđe iz svakodnevnne upotrebe <sup>o</sup>><sup>10</sup>, pa donosimo crtež ovih interesantnih destilatora (SI. 10). Ovakova tehnologija destilacije vjerojatno potječe iz doba alkemije.

Na osnovu izloženog, smatramo da su na području Bosne i Hercegovine, postojali alkemijski laboratoriji, premda materijalnih ostataka tih laboratorija, za sada nema.



SI. 9 Fotografija »imbika« iz Tešnja, 18 vijek



SI. 10 Crtež destilacije »Đulsije« — ružine vodice, iz narodne medicine u Hercegovini

## LITERATURA

1. S. Trako, Prvi kongres za istoriju zdravstvene kulture Jugoslavije, Sarajevo 1970, Zbornik radova, Beograd 1970. 325.
2. K. Dobrača, *ibid*, 319.
3. M. Hadžijahić, Alkemija u Bosni i Hercegovini, Enciklopedija Jugoslavije, II izdanje, sv. I.
4. Z. Devetak, S. Trako, Glasnik hem. i tehn. BiH, Sarajevo, 25 (1977/78), 83.
5. I. Mehinagić, Prilozi za orijentalnu filologiju, Sarajevo, 18—19 (1973), 221.
6. Bagdatli Ismail paša, Keşf el-zunun zeyli, Cilt II, Istambul 1974, 587.
7. E. Güldemeister, Fr. Hoffmann, Die ätherische öle, Miltitz bei Leipzig, 1928, Bd. I. 229.
8. Semsudin Sami, Kamus-i türki. Istambul, 1899 (1317 H.), II, 955.
9. T. A. Bratić, Glasnik Zern. Muz. BiH 15 (1903), 165.
10. S. Kapetanović, Mogućnost dobijanja ružinog ulja na području Bosne i Hercegovine, Sarajevo 1980 (rukopis).

## SUMMARY

**Alchemical holders in Bosnia and Herzegovina**

Z. Devetak and S. Trako

On the base of drawing (Fig. 1—8) from the manuscripts in oriental languages, stored in libraries at Sarajevo, and up to these days preserved alchemical technology of destillation (Fig. 9 and 10), used in peoples medicine in Herzegovina, authors consider that in Bosnia and Herzegovina there was alchemical laboratories, instead of the fact, that there was not any other substantial proof about its existing.

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

Received November 19. 1981.

**»UPUTSTVO U KEMIJSKU ANALIZU« AUGUSTA TARTAGLIE, PRVA  
KEMIJSKA KNJIGA ŠTAMPANA U BOSNI I HERCEGOVINI**

**D. Murko**

Primljeno 17. aprila 1981.

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

Godine 1895. štampao je u Sarajevu tadašnji profesor Srednje tehničke škole, August pl. Tartaglia knjižicu UPUTSTVO U KEMIJSKU ANALIZU koja je ujedno i prva kemijska knjiga objavljena na tlu Bosne i Hercegovine.

U radu se na osnovu komparacije nastavnih programa tadašnjih srednjih škola pokušava utvrditi kojima je to učenicima Tartaglia namijenio svoju knjižicu kao »priručnik pri izvodenju praktičnih vježbi iz kemije«.

Godine 1895. štampao je u izdanju tiskare Spindlera i Loschnera u Sarajevu, tadašnji profesor Srednje tehničke škole, August pl. Tartaglia »UPUTSTVO U KEMIJSKU ANALIZU«, što je ustari prva kemijska knjiga koja je objavljena u Bosni i Hercegovini.

Iz autorovog predgovora saznaje se da je knjigu namijenio »nevještu početniku« kao »pomoć pri vježbama u analitičkoj kemiji«, kako bi se »uopće iz početka priučio na sjegurnost«.

Autor je knjižicu razdjelio na tri glavne tačke:

I Kako se iz početka postupa pri analiziranju krute ili tekuće neorganske substance.

II Ispitivanje elemenata.

III Ispitivanje kiselina.

Razvrstavajući materiju, Tartalja u početku dijeli ispitivane supstance prema agregatnom stanju (»tekućine i krute stvari«), zatim prema reagovanju (na alkalične, kisele i neutralne) i prema topivosti u vodi. U vodi netopive supstance otapa prvo, sa ili bez kuhanja, u HNO<sub>3</sub>, HCl ili u smjesi HNO<sub>3</sub> i HCl. a ako to ne polazi za rukom tada ih raščinjava taljenje sa sodom, kalijum nitratom, kalijum kloratom ili kalijum hidrogen sulfatom, te ih na taj način prevodi u vodotopivi oblik.

U drugom poglavlju »Ispitivanje elemenata« Tartalja raspoređuje »elemente« u pet skupina i za svaki »element« navodi »općenite reakcije« i »specijalne analize«, a navodi i primjere razdvajanja smjese i dokazivanja pojedinih »elemenata« u smjesi. Prema ovoj podjeli elementi su raspoređeni u pojedine skupine slijedećim redosljedom:

I skupina NH<sub>4</sub>, Na i K.

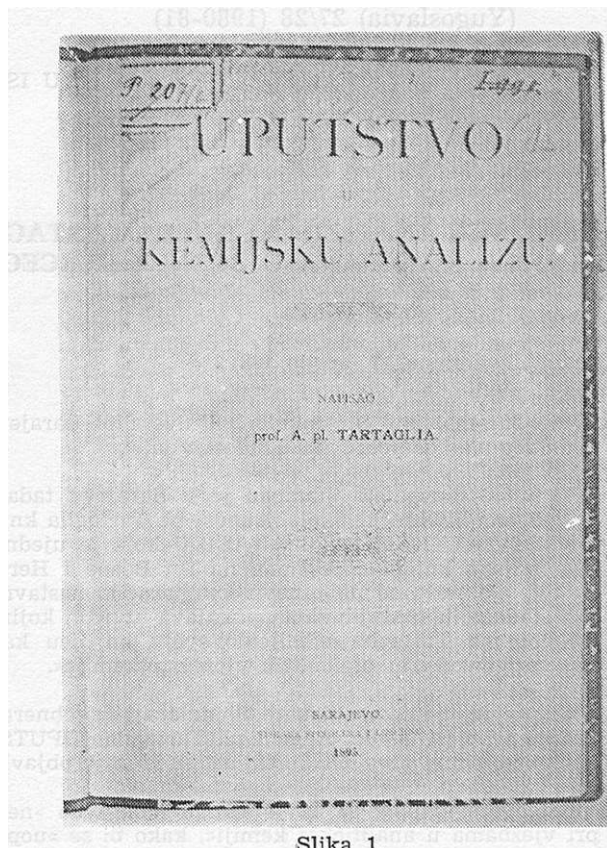
II " Ba, Sr, Ca i Mg.

III " Al, Cr, Mn, Zn, Co i Ni (u tekstu je naveden i Fe)

IV " Ag, Pb, Bi, Cu, Gd (u tekstu se navodi i Hg)

V " As, Sb i Sn.





Slika 1.

Naslovna strana knjižice »Uputstvo u kemijsku analizu« A. Tartalje

U poglavlju »ispitivanje kiselina« podjela je izvršena na dvije skupine:

A) jod, forom i chlor.

B) sumporna kiselina, sumporna sukiselina ( $H_2SO_3$ ) i sumporna nakiselina ( $H_2S_2O_3$ ), zatim anhidrid ugljične kiseline ( $CO_2$ ), sumporovodik ( $H_2S$ ), borova kiselina ( $H_3BO_3$ ), Anhidrid kremene kiseline ( $SiO_2$ ), fluorovodik ( $HF$ ).

Izvan ovih skupina navedene su reakcije na dušičnu ( $HN0_3$ ), chlorovu ( $HC10_3$ ) i fosforu (»običnu«) kiselinu ( $H_3PO_4$ ) koje se direktno ispituju. Autor je za svaki elemenat, odnosno kiselinu, naveo po jednu do dvije uobičajene reakcije od kojih se mnoge i danas koriste za dokazivanje odgovarajućih kationa i aniona.

Knjižica ima ukupno 16 strana, formata 15x23 cm.

Nije bilo moguće ustanoviti kojim je to »nevještim početnicima« knjižica bila namijenjena kao pomoć, kao niti koje su to bile »vježbe u analitičkoj kemiji«, jer u to vrijeme u Bosni i Hercegovini ne postoji realka, a ni odgovarajuća tehnička škola kemijske struke. Gimnazija koja je u Sarajevu osnovana 1879. godine kao »realna«, 1883. godine pretvorena je u klasičnu, u kojoj se kemija, kako će se to kasnije vidjeti, predaje u okviru fizike. Činjenica je da je 1895. godine osnovan<sup>1</sup> realka u Banja Luci, ali se je kemija na njoj počela predavati tek 1898. godine.

Raspoloživi podaci o autoru ove knjige su vrlo oskudni. Prvi put ga susrećemo 1886. godine kao »učitelja« za matematičko-tehničku struku u Trgovačkoj školi u Mostaru<sup>1</sup>, što znači da je uz ostale predmete predavao, i kemiju u I (anor-

gansku) i II (organsku) razredu, kao i kemijsku tehnologiju i nauku o robi u III razredu. S obzirom da su na tim školama predavali »iskusni učitelji« koji su polaganjem posebnih stručnih ispita postajali predmetni nastavnici<sup>2</sup> to bi se moglo pretpostaviti da je i Tartalja imao takovo obrazovanje. Ovo je međutim malo vjerovatno zbog položaja na kojima će se on u kasnijim periodima nalaziti. U Mostarskoj trgovačkoj školi Tartalja ostaje samo do augusta 1891. godine kada je imenovan profesorom Srednje tehničke škole u Sarajevu. Na toj školi on predaje matematiku i prirodoslovlje u I i II razredu, te deskriptivnu geometriju u I razredu, sve sa ukupnim opterećenjem od 17 sati sedmično. Istovremeno je on i čuvar fizikalne zbirke i kemijskog kabineta, koji su »sadržavali sve one sprave i reagencije koje su nužne pri predavanju dotičnih predmeta«<sup>5</sup>. Ovdje je neophodno osvrnuti se i na program predmeta »prirodoslovlje« koji je Tartalja predavao, a koji je obuhvatao fiziku, a sa njom i kemiju. Prema »nastavnom nacrtu« u I godištu (razredu) tehničke škole predavala se je fizika (2 sata nedjeljno) u slijedećem obimu: »Općio, osnovi mehanike, molekularna fizika, toplota, svjetlost. Iz ovih poglavlja se uči onoliko koliko đacima treba s obzirom na njihovo, buduće zvanje i na ostale predmete. Kemija: Iz anorganske i organske se kemije uči samo onoliko koliko đacima treba da mogu razumjeti i tumačiti naravne, životne i tehnološke procese i što će im trebati u budućem zvanju.«

Tartalja je u nekoliko navrata zamjenjivao u nastavi i profesora Velike gimnazije u Sarajevu, Jakova Znidaršića<sup>4</sup> za vrijeme njegove bolesti i tom prilikom je predavao matematiku u VI, VII i VIII razredu i fiziku u IV razredu. I u gimnaziji se u to vrijeme kemija predavala u okviru fizike, ali u III i VII razredu.<sup>5</sup> U III razredu kemija se predavala samo u II polugodištu 2 sata sedmično. Gradivo je obuhvatalo: »Koheziju, adheziju, pruživost, krhkost, žilavost, miješanje i rastvaranje, kristalizaciju, sintezu, analizu i supstituciju, dokaz zakona o sačuvanju mase i o određenim razmjerima težina i prostora pomoću samo nekih jednostavnih pokušaja, počela, molekul, atom, osnove, kiseline, soli, najobičnije nekovine, neke između njihovih sveza, izgaranje«.<sup>5</sup> Obim gradiva iz kemije u VII razredu nije u školskim izvještajima detaljnije prikazan.

Kako je Tartalja pored toga bio 1889. godine izabran i za okružnog školskog inspektora<sup>6</sup> to nije začuđujuće što 1895. godine biva imenovan direktorom (»upraviteljem«) novootvorene Državne velike realke u Banja Luci. Da li je Tartalja unaprijed znao da će biti postavljen na ovu dužnost nije poznato, pa se stoga samo može pretpostaviti da je on svoju knjižicu namijenio praktičnim vježbama svojih budućih đaka na banjalučkoj realci. U povodu svečanog otvaranja banjalučke Državne velike realke Tartalja je u svom govoru naglasio mogućnost da budući njeni maturanti mogu nastavljati školovanje na visokim školama (fakultetima) šumarskog, poljoprivrednog, rudarskog i kemijskog smjera, na području cijele Austro-ugarske monarhije<sup>7</sup>. Imajući u vidu tadašnju ekspanziju pojedinih grana privrede i industrije u Bosni i Hercegovini, a posebno nagli razvoj rudarstva, metalurgije i kemijske industrije, to je razumljiva težnja da se otvaranjem ovakvih škola omogućiti stvaranje domaćeg stručnog kadra različitih tehničkih profila, neophodnih pri eksploataciji prirodnih bogatstava i kontaktiranju sa domaćom nekvalifikovanom ili djelimično kvalificiranom radnom snagom. U to vrijeme, naime, već radi cio niz tvornica koje u svom sastavu imaju i kontrolne kemijske laboratorije: Vareška željezna industrija DD (osnovana 1891. god.), Dioničko društvo za industriju željeza u Zenici (1892. god.), Solana u Sienin Hanu (1884. god.), Solana u Kreki (1892. god.), Prva bosanska tvornica amonijačne sode u Lukavcu (1893. god.), Rafinerija nafte »Danica« u Bosanskom Brodu (1893. god.), a u formiranju je bilo i Preduzeće za kemičnu preradu drveta u Teslicu (1896. god.), Bosansko D.D. za elektrinu u Jajcu (1897. god.), kao i cio niz drugih sličnih preduzeća.<sup>8</sup> Kemijske laboratorije posjedovali su i neki rudnici, državna bolnica u Sarajevu, željeznička ložionica i si., a Tvornica duhana u Sarajevu formirala je svoj laboratorij 1882. godine.<sup>9</sup>

U Banja Luci je Tartalja, kao direktor realke predavao i matematiku, prostorno crtanje i kaligrafiju.<sup>7</sup> Kad se je banjalučka realka razvila u potpunu (osmo-

razrednu) školu na njoj je kemiju predavao doktor filozofije Erich Alexander, koji kasnije prelazi za profesora kemije na sarajevsku realku, na kojoj ostaje do penzionisanja. Prema »naučnoj osnovi« ove škole<sup>7</sup> svrha kemije bila je »da opitom stečeno razumijevanje procesa, kojima nastaju tvarne promjene, uslovi pod kojima one nastaju, kao i pravilnost u njihovu pojavljivanju. Pregledno poznavanje kemičnih počela i njihovih spojeva s osobitim obzirom na to gdje se u prirodi nalaze i na njihovu važnost u prirodi, kao i u industriji«. S obzirom na to u IV razredu predavalo se (3 sata nedjeljno) po knjizi dr Kauer-a: Kemija za niže -razrede (preradio Pexidr »Pregled najvažnijih fizikalno kemičnih pojava i procesa. Kratka karakteristika najvažnijih počela i njihovih (i organskih) spojeva«, u V razredu (2 sata sedmično) predavala se »anorganska kemija — nekovine i lake kovine«, a u VI razredu »Anorganska kemija — teške kovine, te organski spojevi cijana i ugljenovodici«. »Organska kemija — nastavak i svršetak. Teorija opće kemije. Konstitucija kemičnih spojeva« predavana je u VII razredu. Kao propisani udžbenici za kemiju u višim razredima realke korištene su knjige dr Julija Domca: »Anorganska kemija za više razrede realnih gimnazija« i »Organska kemija«. Iako u godišnjem izvještaju banjalučke realke iz 1903 godine ne nalazimo program praktičnih vježbi, te podatke nalazimo u Izvještaju Velike realke u Sarajevu za školsku godinu 1912/13.<sup>10</sup> Prema tom izvještaju, u kemijskom laboratoriju su se izvodile praktične vježbe, i to: »u I tečaju za početnike (osobito za đake V razreda) u nedjelju po 2 sata:

- 1) rukovanje najvažnijim kemijskim spravama, obavljanje najobičnijih kemijskih operacija kao rastapanje, taloženje, procjeđivanje, kristaliziranje, destiliranje itd.
- 2) Kvalitativno dokazivanje najvažnijih elemenata u anorganskim spojevima pomoću tekućina i bez njih.
- 3) Pokusi đaka na temelju obligatne nastave u razredu i u neposrednoj svezi s njom da daci tako samostalno obrade i dublje učvrste, što su tamo naučili. Daci te radnje izvode prema stanovitom izboru kemijskih elemenata 1 spojeva, a upućuje ih i nadzire učitelj. U II tečaju »za naprednije« (đake VI i VII razreda), takođe 2 sata nedjeljno nastavljali su se pokusi iz I tečaja, koji su prošireni tipičnim zastupnicima najvažnijih organskih spojeva. Vježbe u najjednostavnijim primjerima analiziranja mjerenjem«. O Priručniku koji se eventualno koristio pri izvođenju ovih praktičnih vježbi nigdje nisu mogli biti pronađeni podaci.

Tartalja je ostao na dužnosti direktora banjalučke Velike realke do 1911. godine kada je premješten za direktora Učiteljske škole u Sarajevu. Pored obavljanja direktorskih poslova, on i na toj školi održava predavanja, i to u III razredu po 2 sata iz matematike. Kemiju međutim, predaje u I i II razredu »učitelj preparandije« Hodžić Hasan. Nastava kemije na učiteljskoj školi (preparandiji) bila je u to vrijeme dosta obimna. U I godištu (sa fondom od 2 sata sedmično) predavala se opća i anorganska kemija sa pregledom najvažnijih elemenata i njihovih spojeva. U II godištu (1 sat sedmično) predavala se organska kemija sa pripadajućim poglavljima iz tehnologije (nafta, alkoholno vrenje i špiritus, sirce, sapuni, boje, hrana, začini, kemizam hranjenja i si.). Nema međutim podataka u školskom izvještaju<sup>11</sup> po kojim udžbenicima se kemija predavala na ovoj školi.

U ovom periodu Tartalja je i pravi član povjerenstva za učiteljske ispите. Naredbom Vlade od 22. decembra 1912. godine, Tartalja je »premješten u zamoljeno trajno stanje mira« (penziju). Najvjerovatnije je da u to vrijeme već nije bio dobrog zdravlja, jer se je i od 4. novembra pa do umirovljenja nalazio »na dopustu«, pa ga je na radnom mjestu zamjenjivao profesor Ivan Krčmar.

Podatak o Tartalji nalazimo još i 1929. godine, u Spomenici tehničke škole<sup>12</sup> gdje se navodi da u to vrijeme živi u Zagrebu kao »umirovljeni direktor Trgovačke akademije«. Međutim, u izvještaju Državne trgovačke akademije u Zagrebu za školsku godinu 1930-31,<sup>13</sup> koji obuhvata i podatke o školi za period 1921—1931 godinu, Tartalja se ne spominje.

## ZAKLJUČAK

Iz izložene materije o prvoj kemijskoj knjizi štampanoj u Bosni i Hercegovini vidljivo je da je njem autor u periodu koji je prethodio njenom pisanju i izdavanju, samo manjim dijelom predavao kemiju. Da li je to bila posljedica njegove školske kvalifikacije ili raspoloživog radnog mjesta, u nedostatku konkretnih podataka o autoru, danas možemo samo davati pretpostavke. Iz istih razloga ne može se donijeti ni meritoran zaključak o stvarnoj namjeni knjige. Praktične vježbe iz kemije izvodile su se saimo u realkama, odnosno realnim gimnazijama. Međutim, iz programa ovih vježbi vidljivo je da su se na njima, pored dokazivanja »elemenata« (tj. aniona i kationa) izvodile i vježbe iz opće, anorganske i organske kemije, pa čak ponavljali i eksperimenti koje je nastavnik prethodno demonstrirao na nastavnom času. Stoga navedena knjiga nije mogla biti jedini udžbenik, odnosno priručnik, za izvođenje ovih vježbi. Međutim, ovdje se mora napomenuti da u vrijeme izlaženja Tartaljeve knjige, na srpskohrvatskom jeziku već postoji nekoliko sličnih priručnika koje su štampali u Beogradu Lozanić<sup>14</sup> i u Zagrebu Janeček<sup>16</sup>. Godinu dana iza Tartaglie izdaje u Splitu Gasparini sličan priručnik za koji izričito navodi da je »udžbenik za realke«<sup>17</sup>. Za neke od ovih publikacija sami autori navode da su prevodi knjiga njemačkih autora Visliceiniusa<sup>14</sup> ili Hofmanna<sup>15</sup>. Sve one, kao i Tartaljeva knjižica obuhvataju samo postupke dokazivanja »neorganskih tjelesa«, ali su ipak bile namijenjene kao pomoćna literatura za izvođenje vježbi iz kemije na realkama ili realnim gimnazijama. Stoga se može pretpostaviti da je i Tartaglija namijenio svoju knjižicu učenicima realke, posebno jer je baš u to vrijeme bio i postavljen za direktora novootvorene Državne velike realke u Banja Luci.

## LITERATURA

1. Prvi godišnji izvještaj Trgovačke škole u Mostaru, objavljen na kraju školske godine 1894/95, Zemaljska štamparija, Sarajevo, 1896.
2. Papić M.: Školstvo u Bosni i Hercegovini za vrijeme Austro-ugarske okupacije (1878—1919), Veselin Masleša, Sarajevo 1972, 88.
3. Prvi izvještaj Tehničke srednje škole u Sarajevu, objavljen na kraju školske godine 1894/95, Zemaljska štamparija, Sarajevo 1896.
4. Murko D.: U povodu stogodišnjice nastave kemije (hernije) u školama Bosne i Hercegovine, Putevi i dostignuća, Sarajevo 1982 (u štampi).
5. Godišnji izvještaj C. Kr. Velike gimnazije u Sarajevu, objavljen na kraju školske godine 1894/95, Sarajevo 1895.
6. Papić M.: Školstvo u Bosni i Hercegovini za vrijeme Austro-ugarske okupacije (1878—1919), Sarajevo 1972, 66.
7. Prvi izvještaj Velike realke u Banja Luci za školsku godinu 1895/96, Banja Luka, Štamparija J. S. Wolfa 1896.
8. Lakatoš J. i Despić A.: Industrija Bosne i Hercegovine, Jugoslovenski Loyd, Zagreb 1924.
9. Kruševac T.: Sarajevo pod Austro-Ugarskom upravom 1878—1919, Sarajevo 1960, 210.

10. Osmi izvještaj Velike realke Franje Josipa I u Sarajevu, objavljen na kraju školske godine 1912/13, Sarajevo 1913.
11. Dvadeset i četvrti izvještaj muške preparandije i s njom spojene I narodne osnovne škole kao vježbaonice u Sarajevu, objavljen na kraju školske godine 1911/12 Islamska dionička štamparija, Sarajevo 1912.
12. Spomenica prigodom proslave 40-godišnjice opstanka Državne tehničke srednje škole u Sarajevu, Sarajevo 1929, 49.
13. Drž. Trgovačka akademija u Zagrebu. Izvještaj za školsku godinu 1930-31 (godina 48, svezak 38) Zagreb 1931.
14. Lozanić S.: Uputstvo u kvalitativnu hemijsku analizu neorganskih tela (preveo po J. Visliceniusu), Beograd 1873.
15. Lozanić S.: Analitička klasifikacija metala i njihove važnije reakcije (preveo po A. V. Hofmannu), Beograd 1875.
16. Janeček G.: Rukovodnik za praktične vježbe u kemijskoj analizi neorganskih tjelesa, Zagreb 1883.
17. Gasparini R.: Analitička kemija, Split 1896.

## ZUSAMMENFASUNG

»ANLEITUNG IN DIE CHEMISCHE ANALYSE« VON AUGUST TARTAGLIA-  
-DAS ERSTE IN BOSNIEN UND HERZEGOWINA GEDRUCKTE BUCH ÜBER  
CHEMIE

D. Murko

Im Jahre 1895. wurde in Sarajevo das Buch »Anleitung in die chemische Analyse« gedruckt, dessen Autor Professor August Tataglia war. Der Autor hat im Buch Vorgänge für die qualitative Nachweisung der »Elemente und Säuren« bearbeitet. Im Vorwort sagt der Autor wie er dieses Büchlein dem »ungewandtem Anfänger als Hilfe bei den Übungen in der analytischen Chemie« bestimmt hat.

Es werden Vergleiche der damaligen Lehrpläne und Programme jener Schulen in welchen Tartaglia tätig war angestellt, aus welchen man versucht einen Beschluss zu fassen welchen analytischen Übungen dieses Buch bestimmt sein konnte.

Gleichlaufend wird eine Übersicht der Lehrtätigkeit Tartaglia's dargestellt, welcher von »Lehrer« der Handelsschule in Mostar im Laufe seiner Dienstzeit zum Direktor des ersten Realgymnasiums von Bosnien und Herzegowina in Banja Luka avancierte, und schliesslich vom Amt des Direktors der Lehrerbildungsanstalt in Sarajevo in den Ruhestand versetzt wurde.

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

Eingegangen am 17. april 1981.

**NEKE NAPOMENE U VEZI SA PRIMJENOM MEĐUNARODNOG  
SISTEMA JEDINICA (SI) U KEMIJSKOM INŽENJERSTVU<sup>1)</sup>**

**Tibor Škerlak**

Primljeno 10. jula 1981.

Odsjek za kemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu

S obzirom na međusobnu povezanost svih grana tehnike s jedne, i tehnike sa prirodno-matematičkim naukama, s druge strane, vrlo teško je reći, koje jedinice Međunarodnog sistema (SI), sa aspekta kemijskog inženjerstva nisu važne. Međutim, SI je kod nas obavezan i svako, ko radi u tehnici ili u prirodnim naukama mora imati nešto od osnovne literature o SI. Nje kod nas ima dovoljno,<sup>1-7</sup> zato ću se ovdje ograničiti samo na neka pitanja koja su za kemiju i kemijsko inženjerstvo naročito relevantna.

**1. KOLIČINA TVARI:**

Prije deset godina, u SI uvedena je nova fizička veličina, »količina tvari«, simbol  $n$  i njena — već ranije upotrebljavana jedinica, mol.

Do sada su se često miješali pojmovi mase koju su uz to, neki smatrali kao univerzalno mjerilo za količinu tvari i težine. Pojavom treće fizičke veličine, ovaj put zvanične »količine tvari«, zbrka bi se mogla još povećati. Rezimirajmo dakle, najprije, šta je masa, a šta težina.

**Masa tijela** je otpor protiv promjene stanja mirovanja ili kretanja. Njena jedinica je kilogram<sup>2)</sup> (kg). Definiran je kao masa etalona koji se nalazi u Međunarodnom uredu za tegove i mjere (BIPM) u Sevresu (Sevru) kraj Pariza. — Tromost tijela ispoljava se npr. u tome da je za njegovu ubrzanje potrebna sila, koja je proporcionalna njegovoj masi:

$$(1) \quad F = m a$$

<sup>1)</sup> Izvod iz referata autora na Savjetovanju o primjeni zakonskih mjernih jedinica i mjerila, Saveza inženjera i tehničara BiH u Sarajevu, 8. maja 1981. godine.

Masa je (konstantna<sup>3</sup>), ista na Zemlji, na Mjesecu i u bestežinskom stanju. U SI je masa osnovna fizička veličina, i sila izvedena. Jedinica sile, newton (njutn, znak N) je dakle sila koja masu od 1 kg ubrza za  $1 \text{ m s}^{-2}$ .

Inertnost je jedna karakteristika mase. Druga njena karakteristika su »gravitacijske« osobine. Sva tijela se međusobno privlače i privlačna sila je proporcionalna produktu masa tijela. Prema Newtonovom zakonu gravitacije, gravitacijska privlačna sila između dva tijela masa  $m_1$  i  $m_2$  na odstojanju  $r$ , ravna je:

$$(2) \quad \vec{F} = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

Količina  $G$  je univerzalna »gravitacijska« konstanta ( $6,6732 \cdot 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$ ). Formula (2) važi za »tačkaste mase« tj. tijela koja su mala u odnosu na njihovo odstojanje. Newton je dokazao, da je gravitacijsko dejstvo masa velike kugle, ukoliko je masa simetrično raspoređena, takva kao da je sva masa sabijena u tačkastu masu u njenom centru.

Težina tijela je sila kojom tijelo pritiskuje na horizontalnu podlogu ili vuče vertikalno visilo na kojem visi.

Ona je proporcionalna njegovoj masi:

<sup>2)</sup> Naziv kilogram sugerira, da je jedinica, u stvari, gram, pa bi za jedinicu mase bilo poželjno drugo ime. Za sada važi da prefikse treba stavljati pred »gram«.  $10^{-6}$  kg nije mikrokilogram (kg), nego miligram (mg).

<sup>3)</sup> U Einsteinovoj relativističkoj mehanici masa tijela nije konstantna, jer zavisi od njegove energije. Energija  $E$  i masa  $m$ , i njihove promjene, uvijek su međusobno proporcionalne s konstantom proporcionalnosti  $c^2$ , kvadratom brzine svjetla u vakuumu (u SI  $c$  je  $3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$  i  $c^2$  je  $9 \cdot 10^{16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ ):  $E = m c^2$ ,  $m = E/c^2$ . Njihove relativne promjene su čak jednake  $\Delta m/m = \Delta E/E$ .

Ako se energija tijela smanji za 1%, za isti postotak će se smanjiti i njegova masa. Energetski efekti  $\Delta E/E$  nuklearnih reakcija su upravo nešto ispod 1% i njima odgovarajuće promjene mase  $\Delta m/m$  mogu se mjeriti; kod kemijskih reakcija  $\Delta E/E$ , a prema tome i  $\Delta m/m$  su oko  $10^{-9}$  ( $10^{-7}\%$ ). Ali manje, zato se promjene mase kod kemijskih reakcija ne mogu mjeriti. Unutar kemije masa je konstantna. To važi i generalno unutar klasične, Newtonove mehanike. Prema Einsteinu »ukupna masa«  $m$  tijela brzine  $v$  veća je od njegove »mase mirovanja«  $m_0$  i iznosi  $m = m_0 (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ —ali zato, da bi priraštaj mase iznosilo 1%,  $v/c$  mora biti  $1/\sqrt{2}$ , tijelo bi moralo imati brzinu od oko 45 000 km. Međutim, kosmičke rakete imaju brzinu samo oko 10 km  $\text{s}^{-1}$ . Dakle kod kretanja makroskopskih tijela možemo uvijek pretpostaviti da je  $v \ll c$  i da važi Newtonova mehanika. To nije slučaj kod visokobrzinskih mikročestica u atomskoj fizici, kod kojih se  $v/c$  često približava 1. To je svijet relativističke fizike. Samo u Newtonovoj fizici, uz konstantnost mase, važi formula (1).

U atomarnim i subatomarnim dimenzijama bitnu ulogu igraju valne osobine stvari, zato tu važi ne klasična, nego valna mehanika. Kaiko god je to fundamentalne važnosti za kemiju, o tome neću govoriti, jer to nije predmet ovog skupa. Htio bih samo napomenuti da se i kod valno mehaničkog tretmana kemijskih problema masa smatra konstantnom.

$$(3) \quad F = gm$$

Faktor proporcionalnosti  $g$  je akceleracija slobodnog pada. U osnovnom je težina posljedica gravitacijske sile između Zemlje i tijela na njejoj površini ili blizu nje. Ako pretpostavimo da se radi samo o gravitacijskoj sili, dobijemo:

$$(4) \quad F = gm = G \frac{M}{r^2} m$$

Tu je  $M$  masa Zemlje i  $r$  odstojanje mase  $m$  od središta Zemlje, a praktično je to radijus Zemlje. Iz (4) slijedi da je:

$$(5) \quad g = \frac{F}{m} = \frac{GM}{r^2}$$

Gravitacijsko djelovanje mase možemo formulirati i tako da se uticaj mase na njenoj okolini manifestira kao gravitacijsko polje čija jačina je ravna gravitacijskoj sili na jedinicu mase. Time smo samo na drugi način interpretirali formule (4) i (5). Gravitacijska sila je ravna jačini gravitacijskog polja puta masa, na koju polje djeluje. Jačina tog polja ravna je (bar uglavnom, kao što ćemo vidjeti) akceleraciji slobodnog pada  $g$ .

Težina tijela i ubrzanje  $g$  su konstantni samo na određenom mjestu. Ona varira, jer Zemlja nije idealna kugla i  $r$  nije konstanta. Pored toga, na tijelo djeluje i centrifugalna sila zbog Zemljine rotacije, tako da ubrzanje  $g$  i težinu određuje vektorska suma gravitacijske i centrifugalne sile  $F_c$ . Međutim, te varijacije težine su male, oko  $\pm 0,4\%$ , one pre svega zavise od geografske širine mjesta, (i sa njom su povezani  $r$  i  $F_c$ ). Malo utiče i nadmorska visina, kao i odstupanje lokalne gustoće Zemlje od prosječne (to ukazuje na eventualnu prisutnost ruda ili nafte). Minimalno utiče i pritisak zraka, ali to je praktično zanemarljivo.

Drastično se mijenjaju težina i akceleracija kod prelaska, npr. na Mjesec. Promjena  $M$  i  $r$  je takva, da je težina na Mjesecu približno 1/6 one na Zemlji.

Kosmonaut na vještačkom satelitu ili svemirskoj raketi veoma često je u bestežinskom stanju. Ovaj put to nije zbog promjene  $g$  ili čak odsutnosti gravitacijske sile, nego iz slijedećeg razloga.

Formula (3) ( $F = gm$ ) važi uz obične »zemaljske« prilike kada podloga kompletno sprečava slobodni pad. Međutim, ako u istom pravcu  $a$  kojem na tijelo djeluje akceleracija  $g$ , na podlogu djeluje akceleracija  $a$ , onda je sila tijela na podlogu ili na eventualnu vertikalnu oprugu, za koje je tijelo zakačeno:

$$(6) \quad F = m(g-a)$$



i ako ta akceleracija  $a$  postigne vrijednost  $g$ , onda je sila ravna nuli. Postiglo se bestežinsko stanje. Uslov bestežinskog stanja je dakle to, da kabina i sve što se u njoj nalazi slobodno pada.<sup>4)</sup>

Težina i masa se obično određuju pomoću vage. Vaga na oprugu mjeri težinu, a dvokraka vaga komparira masu uzorka i tegova.<sup>5)</sup>

Standardna akceleracija slobodnog pada  $g$ , tj. ona koja djeluje na etalon kilograma u blizini Pariza, iznosi  $9,80665 \text{ ms}^{-2}$ , dakle oko  $9,81 \text{ ms}^{-2}$  i ova zaokružena brojka važi i u našim krajevima. Težina mase  $1 \text{ kg}$  iznosi onda  $9,81 \text{ N}$ .  $1 \text{ N}$ , dakle, odgovara težini mase  $102 \text{ g}$ . Za grube ocjene korisno je zapamtiti: masi  $1 \text{ kg}$  odgovara težina  $10 \text{ N}$ , težina mase od  $100 \text{ g}$  je  $1 \text{ N}$ .

Sada možemo remizirati. Masa je tromost. Ona je isvuda ista. Njena jedinica je kilogram. Težina je sila. Ona je usmjerena protiv prepreke, koja sprečava slobodni pad. Težina je proporcionalna masi, ali konstanta proporcionalnosti zavisi od mjesta gdje se mjeri. Jedinica za težinu je njutn. On približno odgovara težini mase od  $100 \text{ g}$ .

Bestežinsko stanje se obično ne postizava tada kada je gravitaciona sila ravna nuli, nego kada tijelo slobodno pada.

Pošto smo ponovili koncepcije mase i težine, možemo preći na fizičku veličinu »količina tvari«.

Osnovna koncepcija i potreba uvođenja te fizičke količine proizlazi iz atomističke strukture tvari i fizičku veličinu »količina tvari« treba uvijek primjenjivati, ako je za formulaciju kvantitativnih odnosa kod neke pojave bitna atomistička struktura. To važi prije svega, za kemiju. Stehiometrijski zakoni se ne mogu drukčije jednostavno formulirati. Kod kemijskih reakcija bitan je broj (ili koncentracija) molekula, atoma, jona, elektrona, fotona ili drugih mikročestica. I kod mnogih zakona fizike i kod fizičkih osobina, najracionalnije formulacije se postignu, ako u formule uključimo broj mikročestica (»strukturnih elemenata« ili »jedinki«)  $N$  ili njemu proporcionalnu količinu tvari  $n$ . Najpoznatiji primjer je jednažba idealnog plina  $PV = NkT = nRT$  (Tu su:  $P$  pritisak,  $V$  zapremina,  $T$  apsolutna temperatura,  $k$  i  $R$  dvije univerzalne konstante — Boltzmannova i opšta plinska.) Kao svaka fizička veličina, i »količina tvari« je produkt brojčane vrijednosti i jedinice. Jedinica količine tvari je mol. Ne može se reći — kao što smo mi svi dugo radili — da je  $n$  broj molova, isto tako, kao što dužina nije broj metara ili težina broj newtonova.

<sup>4)</sup> Skoro cijelo vrijeme u vještačkim satelitima i svemirskim raketama je bestežinsko stanje. Ono nastupa kada se isključe motori. Satelit ili raketa u tom slučaju počne slobodno padati. Putanja takvog tijela koje slobodno pada, može biti vrlo različita i zavisi od brzine, kad se prekida rad motora i od oblika gravitacionog polja. Bestežinsko stanje pruža izvjesne tehnološke prednosti, npr. za dobivanje pravilno građenih monokristala, itd.

<sup>5)</sup> Kod vage na oprugu se izjednačavaju sile težine i elastičnosti opruge, a kod dvdkrake vage momenti sila tereta i tegova, ali se krake  $g$  i dužine ručica:  $m_1 l_1 g = m_2 l_2 g$ ; ako je  $l_1 = l_2$  onda je  $m_1 = m_2$ .

Mol je ona količina tvari koja sadrži toliko »jedinki« koliko ima atoma u 0,012 kg ugljika<sup>12</sup>C. Brojem atoma u tačno 12 g <sup>12</sup>C definirana je sada Avogadrova konstanta  $N_A$ , broj jedinki u jednom molu:

$$(7) \quad N_A = \frac{12,000 \text{ (g/mol)}}{\text{masa jednog atoma } ^{12}\text{C (g)}}$$

$N_A$  ima dimenziju (količina tvari)<sup>-1</sup> i izražava se u jedinicama mol<sup>-1</sup>. — Jasno je da se u gornjoj definiciji računa sa mogućnošću, da se numerička vrijednost  $N_A$  ubuduće odredi tačnije, u zavisnosti od novih dostignuća u vezi sa određivanjem mase atoma <sup>12</sup>C. (Avogadrova konstanta je jedna od najvažnijih fundamentalnih konstanta i ona ulazi u definiciju drugih konstanta, npr. Boltzmannove konstante  $k = R/N_A$ . Kao najpozdanija vrijednost za  $N_A$  sada važi<sup>s</sup>  $(6,0220921 \pm 0,0000062) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Na četiri mjesta zaokružene vrijednosti za  $N_A$ ,  $R$  i  $k$  su:

$$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}; 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ i } 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

Nigdje nije rečeno da »jedinke« moraju predstavljati mikročestice, koje samostalno nastupaju, ali ih treba uvijek, kada govorimo o količini tvari, definirati. »Kod primjene mola jedinice se moraju iskazati, to mogu biti atomi, molekule, joni, elektroni itd. ili pak specificirane skupine takvih čestica«.7

Pojam mola je toliko važan da ću navesti primjere njegove upotrebe prema IUPAC-ovom priručniku7:

1 mol HgCl ima masu 236,04 grama;

1 imol Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ima masu 472,08 grama;

1 mol %Ca<sup>2+</sup> ima masu 20,04 grama i električni naboj 94,49 kilocoulomba;

1 mol Cu<sub>0,5</sub> Zn<sub>0,5</sub> ima masu 64,46 grama;

1 mol elektrona (e<sup>-</sup>) ima masu 548,60 mikrograma, električni naboj 96,49 kilocoulomba i sadrži 6,02  $10^{23}$  elektrona ;

1 mol smjese koja sadrži molske udjele  $x(\text{N}_2) = 0,7809$ ,  $x(\text{O}_2) = 0,2095$ ,  $x(\text{Ar}) = 0,0093$  i  $x(\text{CO}_2) = 0,0003$ , ima masu 28,964 grama;

1 mol fotona frekvencije  $10^{14}$  Hz ima energiju 39,90 kJ (numeričke vrijednosti u tim primjerima su zaokružene).

Ovi primjeri jasno pokazuju:

a) da sve mikročestice ne moraju biti jednake (npr. u slučaju zraka, jedan mol zraka sadrži 0,7809  $N_A$  molekula N<sub>2</sub>; 0,2095  $N_A$  molekula O<sub>2</sub> itd.  $N_A$  predstavlja ukupan broj svih molekula u molu);

b) jedinica može biti dio mikročestice (npr. % Ca<sup>27</sup>);

c) s druge strane pojam količine tvari se primjenjuje svuda tamo, gdje se »jedinke« mogu specificirati, npr. u slučaju fotona, koji prema staroj definiciji tvari (= sve ono što ima masu mirovanja) uopšte u tu ka-

tegorij.u ne ulaze. Zato su sada neke starije jedinice, npr. einstein (energija 1 mola fotona) ili faraday (električni naboj 1 mola elektrona) postale suvišne i one su napuštene.

Jedinica »gramekvivalent« u SI nije prihvaćena, ali ono što je na njoj pozitivno ipak je sačuvano u SI, kao što ćemo to pokazati u slijedećem poglavlju.

## 2. SI JEDINICE ZA KONCENTRACIJU

Uvođenje SI jedinica ništa ne mijenja na molskom udjelu  $x_R$  koji je udjel količine tvari B,  $n_B$ , u ukupnoj količini tvari n:

$$(8) \quad x_R = \frac{n_B}{n}$$

ili na molalitetu:

$$(9) \quad m_R = \frac{n_B}{n_A M_A} \text{ mol kg}^{-1}$$

(B je tu otopljena supstanca, A otapalo,  $M_A$  je relativna molekularna masa otapala). Nazivnik je ravan masi otapala izraženoj u kg, dakle,  $m_R$  je tipična SI jedinica.

Količina tvari u jedinici zapremine je fizička veličina »koncentracija«

$$(10) \quad C_{B, \text{ m}}^*$$

Njena osnovna SI jedinica je  $\text{mol m}^{-3}$ , ali se obično koristi izvedena jedinica  $\text{mol dm}^{-3}$  odnosno,  $\text{kmol m}^{-3}$

U stehiometriji i u analitičkoj kemiji do sada mnogo su primjenjivane jedinice »gramekvivalent« (za količinu tvari) i »normalnost« (za koncentraciju). Ni jedna od ovih jedinica u SI nije prihvaćena. U referenci<sup>8</sup> tretirano je pitanje kako se mogu prijašnji pojmovi »ekvivalent« i »normalnik« zamijeniti fizičkim veličinama SI i njihovim jedinicama. U slijedećem navodimo osnovne misli i primjere iz citiranog rada.

a) Fizičke veličine:

Tačka ekvivalencije kod reakcije



se postizava ako svaka jedinka HCl reagira sa jednom jedinkom NaOH. Ako smo upotrijebili iste zapremnine otopine HCl i NaOH, uslov ekvivalencije biće jednakost koncentracija;

$$c(\text{HCl}) = c(\text{NaOH})$$

za reakciju



jasno je da će biti svaka jedinka  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ekvivalentna dvjema jedinkama  $\text{NaOH}$ , odnosno, ako jednadžbu (12) preformuliramo



onda je jasno da će biti količine oba dva -reaktanta ekvivalentne, ako je količina tvari,  $n(\text{NaOH}) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ . Odgovarajući standardni rastvori će se, međusobno neutralizirati oiz jednake zapremine reaktanata, ako  $c(\text{NaOH}) = c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ . Jedinka  $\text{NaOH}$  ekvivalentna je jedinki ( $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

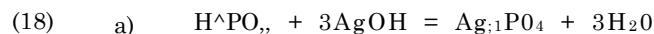
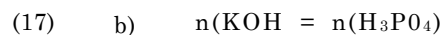
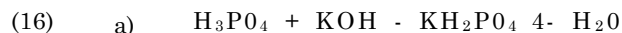
Mi možemo, dakle, zadržati fizičku veličinu količine tvari u analitičkim i stehiometriji, ako kao jedinice specificiramo »ekvivalentne jedinice«.

Ekvivalentna jedinka kiseline ili baze je jedinka koja bi, u specificiranoj reakciji otpustila ili primila jedan  $\text{H}^+$  koji se može titrirati ili joj je na bilo koji način ekvivalentan. Ekvivalentna jedinka oksidanta (ili reducenta) je jedinka koja bi u specificiranoj reakciji primila ili otpustila elektron koji se može titrirati ili bila toj jedinki na bilo koji način ekvivalentna.

U slijedećem dajemo:

- a) primjere nekih reakcija,
- b) uslove ekvivalentnosti.

Formule u zagradi predstavljaju ekvivalentne jedinice.

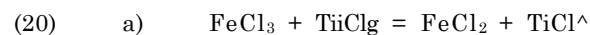


Ekvivalentna jedinka, dakle, nije konstantna, nego zavisi od vrste reakcije — što je u stvari već odavno poznato.

Evo još primjera:

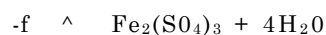
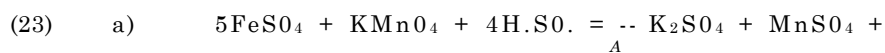
- a) redoks reakcija;
- b) uslova ekvivalencija;
- c) uslova ekvivalencije ako su zapremnine jednake;

Ekvivalentne jedinice su opet one u zagradi.



$$(21) \quad b) \quad n(\text{FeCl}_3) = n(\text{TiCl}_3)$$

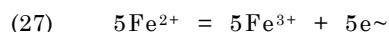
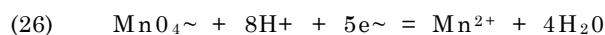
$$(22) \quad c) \quad c(\text{FeCl}_3) = c(\text{TiCl}_3)$$



$$(24) \quad b) \quad n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = n(\text{FeSO}_4)$$

$$(25) \quad c) \quad c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = c(\text{FeSO}_4)$$

Napomena: šta se same stehiometrije tiče vidi se samo da su 5 mola  $\text{FeSO}_4$  ekvivalentni 1 molu  $\text{KMnO}_4$ . Zato, da bi se vidjela količina koja prima odnosno otpušta jedan elektron, reakciju treba pisati u jonском obliku na uobičajeni način, dakle.



Prema tome, ekvivalentne količine tvari su količine, koje sadrže isti broj ekvivalentnih jedinki i ekvivalentne koncentracije su koncentracije sa jednakim količinama ekvivalentnih jedinki u jedinici zapremnine.

#### b) Jedinice

Jedinica ekvivalentne količine tvari je mol ekvivalentnih, jedinki i jedinica ekvivalentne koncentracije je u osnovnom  $\text{mol m}^{-3}$  ekvivalentnih jedinki, ali ona će se većinom izraziti kao  $\text{kmol m}^{-3}$  odnosno,  $\text{mol dm}^{-3}$  ekvivalentnih jedinki. Preporučuje se slijedeći način obilježavanja\*

$$(28) \quad c\left(\frac{1}{5} \text{-KMnO}_4\right) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$(29) \quad i \text{ ne KMnO}_4 = 0,1 \text{ N rastvor.}$$

### 3. JEDINICA ZA PRITISAK I STANDARDNA STANJA

Pritisak je sila na jedinicu površine,

$$(30) \quad P = F/A$$

SI jedinica pritiska, »pascal« (paskal, znak Pa), ravna je pritisku sile 1 N na površinu od  $1 \text{ m}^2$  ( $\text{Nm}^{-2}$ ). Ona se znatno razlikuje od prijašnjih jedinica. Tako odgovara jedna »fizička atmosfera« (1 atm) 101,325 Pa; 1 bar je  $10^5$  Pa (0,1 MPa); 1 »mm žive« je približno 133,3 Pa.

Fizička atmosfera je napuštena kao jedinica pritiska, ali je »standardni atmosferski pritisak« od 101,325 kPa (često nazvan »standardna

atmosfera) još uvijek primjenjivan kao pritisak u referentnom stanju. Tako je pritisak u standardnom stanju elementa ili jedinjenja u obliku čvrste tvari, tekućine ili plina uvijek standardni atmosferski pritisak uz neku definiranu temperaturu (obično 298,15 K). »Standardne« termodinamičke osobine tvari koje su tabelirane u priručnicima odnose se na to referentno stanje. Da li će to tako i ostati, ili će se kao novo referentno stanje uvesti ono uz pritisak 1 Pa (vrlo lako je preračunati termodinamičke funkcije na taj pritisak!), o tome se može samo nagađati i zasada treba pogledati, kakve su posljedice toga, da imamo referentno stanje definirano uz nimalo »okrugli« pritisak od 101,325 kPa.

Sama ta činjenica, da pritisak referentnog stanja nije okrugli broj, nije nikakav ozbiljni problem. U praksi ćemo u većini slučajeva računati sa zaokruženim vrijednostima 101,3 kPa, ili 101 kPa, ili 0,10 MPa ili čak 0,1 MPa: aproksimacija će zavisiti od vrste problema. A ako su potrebna precizna računanja, onda će se i onako koristiti elektronski računari, a za njih je svejedno, da li im se u memoriju ubacuje jedno ili šestocifreni broj. Pojavljuje se s druge strane jedna okolnost, o kojoj treba ozbiljno voditi računa.

U nekim formulama pojavljuje se pritisak  $P$ , a u drugim bezdimenzijski odnos pritiska prema pritisku standardnog stanja  $P/P^\ominus$ . Ako je  $P$  standardna atmosfera i ako pritisak mjerimo u atmosferama, onda su  $P$  i  $P^Q$  numerički jednaki, pa se često i za ovaj čisti broj prosto piše  $P$ . U SI pritisak  $P$  i količina  $P/P^G$  razlikuju se za faktor približno  $10^5$ . Posledica toga je, da se ista stvar u »istarem« i u SI sistemu izražava na različiti način, a s druge strane ista formula u SI i u »starom Sistemu« može značiti isto, ili nešto bitno različito. Primjer za različite formule koje u stvari znače isto, je izraz za kemijski potencijal  $M_B$  idealnog plina B. Opšti izraz za  $\mu_B$  (koji važi u SI) glasi

$$(31) \quad \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(P_B/P^\ominus),$$

međutim <del>u</del> izražavanje  $P$  i  $P^G$  u atm,  $P^G = 1$  (atm), standardni pritisak se u formuli za  $\mu_B$  eksplicitno ne pojavljuje:

$$(32) \quad \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln P_B$$

U (31)  $\mu_B$  znači parcijalni pritisak tvari B. a u (32) to je bezdimenzijski odnos  $P_B$  (atm): 1 (atm). Međutim, ako se ne zna, kako se došlo do (32) i ako se ova formula čita mehanički, stiče se dojam, da i tu  $P_B$  znači pritisak tvari B. Pogrešnost ovog zaključka se vidi na samoj formuli:  $\mu_B$ ,  $H$  i  $RT$  imaju istu fizičku dimenziju. Pa i bez ovakvog rezoniranja:  $\ln x$

ima smisao samo ako je  $x$  bezdimenzijski broj. Možemo reći, koliko je  $\ln 2$ , ali ne, koliko iznosi  $\ln 2$  kg ili  $\ln 2$  Pa.  $P_B$  u formuli (32) za kemijski potencijal sa jedinicom pritiska u atm. dimenzijski i numerički ravan je odnosu  $P_B/P^\ominus$  u bilo kojem sistemu jedinica (ako je samo  $P^\ominus$  standardni atmosferski pritisak).

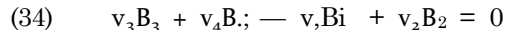
S druge strane, konstanta ravnoteže  $K_p$  reakcije idealnog plina u starom sistemu ( $P$  u atm), može značiti bezdimenzijsku količinu, i identična je onda sa »standardnom konstantom«  $K^\ominus$  u SI, ili neku količinu, koja ima dimenziju pritisak na neku potenciju ( $P^{Sv}$ ) i onda ima isto značenje kao »konstanta ravnoteže«  $K_p$  u SI sistemu, ali se od nje razlikuje približno za faktor  $10^5$ . Ovo pitanje ćemo sada detaljnije razmotriti.

#### 4. KONSTANTE KEMIJSKE RAVNOTEŽE

Posmatrajmo kemijsku reakciju u smjesi idealnih plinova  $B_1, B_2, B_3, B_4$ , koja se odvija prema jednadžbi:



Prebacimo reaktante na desno:



Ovaj izraz možemo sažeti u

$$(35) \quad \sum_B \nu_B B = 0$$

U ovom slučaju,  $i$  u svim sličnim izrazima sumiranja, stehiometrijske faktore  $\nu_B$  za produkte uzimamo pozitivno, a za reaktante negativno (prvi nastaju, a drugi iščezavaju).

Termodinamički uslov ravnoteže uz konstantan pritisak i temperaturu je, da se kod pretvaranja reaktanata u produkte uz ravnotežne uslove Gibbsova energija  $G$  ne mijenja, dakle njena promjena  $\Delta G$  je ravna nuli, a to znači, da je suma kemijskih potencijala svih tvari, koje ulaze u reakciju i svih produkata jednaka

$$(36) \quad \sum \nu_i \mu_i + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4$$

ili kraće

$$(37) \quad \Delta G = \sum \nu_B \mu_B = 0$$

Uvrštavanjem u ovu jednadžbu vrijednosti za  $\mu_B$  iz (32) dobijemo:

$$(38) \quad \Delta G = \sum \nu_B \mu_B^\ominus + RT \sum \nu_B \ln \left( \frac{P_B}{P^\ominus} \right) = 0$$

Ako umjesto  $\sum v_B \ln P_B$  pišemo  $\Delta G^e$  i sumu Logaritama  $\sum v_B \ln (P_B / P^e)$

izrazimo kao logaritam produkta  $\prod (P_B / P^e)^{v_B}$ , dobijemo

$$(39) \quad \Delta G = \Delta G^G + RT \sum v_B \ln (P_B / P^e)$$

Odatle slijedi

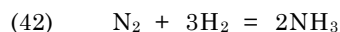
$$(40) \quad \Delta G^0 = -RT \ln \prod (P_B / P^e)^{v_B}$$

Standardna reakcijska Gibbsova energija  $\Delta G^0$  je konstantna količina, prema tome  $\prod (P_B / P^e)^{v_B}$  je konstanta

$$(41) \quad \prod (P_B / P^e)^{v_B} = K^e = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

$K^e$  je »standardna konstanta ravnoteže«. Ona se može izračunati iz  $\Delta G^0$ , dakle na osnovu termodinamičkih podataka. Jasno je, da je  $K^e$  bezdimenzijski broj.

Pogledajmo to na jednom primjeru. Ako pretpostavimo, da su svi plinovi, koji sudjeluju kod sinteze amonijaka



idealni, onda je

$$(43) \quad K^e = \frac{(P_{NH_3} / P^e)^2}{(P_{N_2} / P^e) (P_{H_2} / P^e)^3}$$

Jednadžbu (43) možemo još pisati drukčije:

$$(44) \quad K^e = \prod (P_B / P^e)^{v_B}$$

U generalnom obliku

$$(45) \quad K^e = \prod (P_B / P^e)^{v_B}$$

Z je suma stahiometrijskih koeficijenata  $\sum v_B$  npr. kod sinteze  $NH_3$   $\sum v_B = 2 - 1 - 3 = -2$ , dakle  $\sum v_B \ln (P_B / P^e) = -2 \ln (P / P^e)$  je konstantan izraz,

prema tome i  $\prod (P_B / P^e)^{v_B}$  je konstanta:



$$(46) \quad \frac{n}{B} P_b^{VH} = K_P$$

Za razliku od  $K^G$ , »konstanta ravnoteže«  $K_P$  ima dimenziju (pritisak na

X). U SI ona se izražava jedinicama (Pa).<sup>2</sup>

Između obje konstante postoji odnos

$$(47) \quad K_f = K_P \cdot (P^\circ)^s$$

U SI  $P^\circ = 1,01325 \cdot 10^5$  Pa, dakle približno važi

$$(48) \quad K^\circ \approx 10^{-2} \cdot K_P$$

Ako pritisak izražavamo u atm.  $P^G$  je 1 (atm) i obje konstante,  $K^G$  i  $K_P$  postaju numerički jednake, zbog čega se u starijoj literaturi nije pravila nikakva razlika između njih i obje konstante su označavane sa  $K_P$ .

Standardna konstanta ravnoteže  $K_p^G$  zavisi od standardnog stanja, ali ne zavisi od jedinica za pritisak. A pošto su  $K_p^G$  i  $K_P$  u starijoj literaturi numerički jednaki, dobije se veoma jednostavno pravilo za izražavanje konstanta  $K_p$  i  $K_P$  u SI na osnovu literaturnih podataka, u kojima je pritisak izražen u atmosferama:  $K_p^G$  u SI je numerički ravan  $K_P$  iz literature, a  $K_P$  u SI se dobije iz  $K_p^G$  na osnovu jednadžbe (47).

Za standardne konstante  $K_p$  i konstante ravnoteže  $K_P$  sumarno važi slijedeće:

- $K_p^G$  su brojčano i dimenzijski jednake u svim sistemima (ako su standardna stanja ista);
- uz pritisak u atmosferama,  $K_p^G$  i  $K_P$  su numerički jednaki, ali ne i dimenzijski;
- u SI  $K^\circ$  i  $K_P$  se razlikuju dimenzijski i numerički;
- u svim sistemima  $K^\circ$  i  $K_P$  su međusobno brojčano i dimenzijski jednaki, ako je stahiometrijska suma ravna nuli.

Kod realnog plina moramo umjesto parcijalnih pritisaka koristiti fugacitete,  $f_B$ . Odnos između  $K_f^G$  i  $K_f$  je isti, kao što je između  $K_p^Q$  i  $K_P$ , jer je i kod realnog plina standardno stanje idealni plin uz »standardnu atmosferu«.

$$(49) \quad K_f$$

$$(50) \quad K_f^e = n (f_B / p^G)^{\nu_B}$$

$$(51) \quad K_f = K_f^e \cdot (P^\circ)^{-1}$$

Što se tiče ostalih konstanti ravnoteže, za idealni plin nema nikakvih poteškoća. Konstanta  $K_x$  ( $x_B$  je molski udjel tvari B)

$$(52) \quad K_x = n^{\sum \nu_i}$$

je ista za sve sisteme jedinica.

Kod koncentracijskih konstanti

$$(53) \quad K_c = \prod c_i^{\nu_i}$$

i

$$(54) \quad K_c^\circ = n (c_B / c^G)^{\nu_B}$$

u SI se mogu neposredno primijeniti literaturni podaci (koncentracija  $C_B$  u mol l<sup>-1</sup> i standardna koncentracija 1 mol l<sup>-1</sup>), ako se i u SI koncentracija  $C_B$  izražava u mol dm<sup>-3</sup>, odn.  $k$  mol m<sup>-3</sup> i zadrži isto standardno stanje. Onda se konstante  $K_e$  i  $K_c^\circ$  SI sistema numerički ne razlikuju niti međusobno, niti od konstanti  $K_c$  iz literature. (Zbog numeričke jednakosti  $K_e$  i  $K_c$ , u literaturi se dosada primjenjivala samo jedna konstanta ravnoteže,  $K_c$ ).

Već smo spomenuli da je referentno stanje za termodinamičke vrijednosti plinova standardna atmosfera koja je korištena i u definiciji  $K_p^\circ$

(odn.  $K_f^\circ$ ). Prema tome iz  $AG^\circ$  može se direktno izračunati samo  $K_p^\circ$

(odn.  $K_f$ ). Sve ostale konstante ravnoteže za plinske reakcije mogu se na osnovu termodinamičkih podataka učesnika reakcije računati samo preko  $K_p^\circ$  (odn.  $K_f$ ). Razumije se da nisu svi literaturni podaci za konstante ravnoteže dobiveni preko  $AG^\circ$  i  $K^\circ$ , nego i na druge načine, npr.

mjerenjem ravnotežnih koncentracija, ili preko izraza za brzine reakcije i protivreakcije. Kako ćemo onda dobiti konstante ravnoteže na osnovu literaturnih podataka?

U svim sistemima jedinica važe odnosi

$$(55) \quad P_B = c_B RT = x_B P$$

( $P$  je ukupni pritisak) i

$$(56) \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x \cdot P$$

Za međusobno preračunavanje  $K_p$  i  $K_c$  prema literaturnim podacima, to jest  $K_p$  (atm) i  $K_c$  ( $\text{mol}^{-1} \text{l}^{-1} - R$  u jedn. (56) treba izraziti u literatmosferama na mol i Kelvin ( $R = 82,06 \times 10^{-3} \text{ latrn mol}^{-1} \text{K}^{-*}$ ). Ovako definirani  $K_p$  odgovara, kao što smo već rekli,  $K_p$  u SI, a  $K_c$  je numerički ravan  $K_c$  i  $K_c^{\circ}$  u SI jedinicama. Jasno je da možemo  $K_p^{\circ}$  i  $K_c^{\circ}$  u S međusobno preračunati na isti način, tj.

$$(57) \quad K^{\circ} = (82,06 \times 10^{-3} T) K^{\circ} .$$

## 5. ZAKLJUČAK

Primjena SI u kemiji i kemijskom inženjerstvu obuhvata i niz drugih pitanja koja ovdje nisu ni dotaknuta, ali su obrađena u literaturi, npr. u referencama<sup>5</sup> i <sup>7</sup>. Svrha Savjetovanja Saveza DIT-a BiH bila je da se na njemu tretiraju praktični aspekti primjene SI kod nas. Zato i ovaj članak koji je bio iniciran autorovim referatom na tom Savjetovanju, nema nikakve naučne pretenzije. Ovo je stručni članak, napisan da posreduje neke elemente novog sistema i da stimulira daljnji studij literature o SI.

## LITERATURA

1. Zakon o mjernim jedinicama i mjerama. Službeni list SFRJ broj 13, 1976. (od 2. 4. 1976).
2. Dopuna Zakona o mjernim jedinicama i mjerama. Službeni list SFRJ, br. 74, 1980 (31. 12. 1980).
3. M. J. P a v i o v i ć, Međunarodni sistem jedinica u nauci i tehnici, Službeni list SFRJ, OOUR Knjige, Beograd 1980.
4. D. P r o k i ć, Zakonske mjerne jedinice u SFRJ (Specijalno izdanje »Tehnike«), Beograd 1981.
5. T. C v i t a š i N. K a l l a y, Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava, Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, Školska knjiga, Zagreb, 1980.
6. JUS A. Al, Jugoslavenski zavod za standardizaciju, Beograd, 1981.
7. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Pure Appl. Chem. **51** (1979) 1.
8. D. K a m k e, K. K r e m e r, Fizičke osnove jedinica izmjerenja. Ruski prevod sa njemačkog »Mir«, Moskva 1980, p. 72.
9. Izvještaj danske Asocijacije za standardizaciju 12 N 673 od 17. 2. 1978. god.

RJABČUK V. P., Ju. F. OSIPENKO:  
 PODSOCIVANJE STABALA LIŠČARA  
 (Podsočka drev' ev listvennyh porod, »Višča škola« L' vov 1981.)

Mogućnost dobijanja pitke vode, sokova, pa i šećera iz stabala određenih vrsta drveća bila je poznata čovjeku već u vrijeme njegove praistorije. Na ovoj spoznaji baziraju se danas i neke grane industrije u zemljama sjeverne hemisfere (Kanada, USA, Švedska, Finska, Njemačka, Poljska i SSSR).

U ovom udžbeniku — priručniku autori, profesori Lavovskog univerziteta, izložili su tehnike koje se primjenjuju kod dobijanja sokova iz živih stabala lišćarskih vrsta drveća u periodu »mezgrena« — tj. kada u kasnom zimskom i ranom proljetnom periodu dolazi do nagomilavanja biljnih tečnosti u donjim dijelovima stabala. U tom periodu vrši se i otapanje ugljenih hidrata nagomilanih u kasnim godovima drveta, pa ih sokovi nekih vrsta drveća sadrže u tolikim količinama da se koriste i za industrijsko dobivanje »šećera«. Posebno je poznat primjer sjeverno-američkog »javora šećerca« (Acer saccharum Marsch.) čiji sokovi u periodu mezgrena sadrže i preko 4% ugljenih hidrata.

U knjizi se na 183 stranice opisuje tehnologija dobivanja i prerade sokova iz stabala breze, javora i graba, njihovo konzerviranje i finalizacija u osvježujuće napitke, kozmetička sredstva, pa i šećerne sirupe. U petom poglavlju knjige detaljno su opisana fiziko-kemijska svojstva sokova, dok je osmo poglavlje posvećeno postupcima kemijskih analiza sokova dobivenih »podsočivanjem« stabala lišćarskih vrsta šumskog drveća.

Iako je knjiga namijenjena prvenstveno studentima šumarskog fakulteta, ona se preporučuje i kao koristan priručnik za sve koji se bave kemijskom preradom drveta i njegovih nuzproizvoda.

Obzirom da je i naša zemlja bogata šumama breze, javora i jasena, ova knjiga može, u okviru općih napora koji se ulažu u Iskorištavanje sekundarnih sirovina, korisno poslužiti kao priručnik svim onima koji se, bave kompleksnim iskorišćavanjem drveta kemijskim postupcima.

PROF. DR ING. AGLAIA CHIRITĂ:  
 TANANTI VEGETALI SI SINTETICI  
 (Biljna i sintetska štavila)  
 Ed. TEHNIA, București, 1981.

Gotovo nakon 15 godina od pojave knjige prof. Haslama: »Chemistry of vegetable tannins«, taninska, a i kožarsko-kemijska literatura oonovo je obogaćena jednim kvalitetnim priručnikom, koji ovog puta pored vegetabilnih tanina obrađuje, u današnje vrijeme za kožarstvo čak i važnija, sintetska štavila. Autorica knjige je priznati stručnjak za područje kemije tanina i kožarstva, koja tu materiju i predaje na politehničkom fakultetu u Jašiu (Rumunija), a u više navrata učestvovala je sa zapaženim referatima na stručnim manifestacijama i u našoj zemlji.

Iako pisana na nama uglavnom nepoznatom rumunjskom jeziku, materija knjige se zahvaljujući velikom broju formula, shema procesa i tabela, može dosta dobro pratiti. Knjiga je logično podijeljena na dva dijela. Prvi dio: »Kemija i tehnologija vegetabilnih (biljnih) tanina« kroz osam poglavlja obrađuje kemiju polifenolnih i taninskih materija, njihovo nalaženje u prirodi i tehnologiju njihove ekstrakcije iz biljnog materijala. Drugi dio obuhvata »Kemiju i tehnologiju sintetskih štavila«, što se obrađuje u poglavljima 9—15 (str. 167—298). Na kraju knjige daje se na četiri stranice bibliografija, koja ukupno obuhvata 136 literaturna citata

i patenta.

D. M.

JAGODIN V. I.:  
OSNOVI HIMII I TEHNOLOGII PRERABOTKI DREVESNOJ ZELENII  
(Osnovi hernije i tehnologije prerade lišća i četina sa posjećenih šumskih stabala),  
Lenjingrad 1981.

U izdanju Lenjingradskog univerziteta štampana je knjiga profesora šumar-  
ske akademije im. Kirova u Lenjingradu, Vladimira Ivanoviča Jagodina pod gor-  
njim naslovom. Knjiga je podjednako interesantna za određene profile hemičara i  
tehnologa, kao i za šumare, jer obrađuje graničnu problematiku koja se već go-  
tovo dvadesetak godina istražuje i na Hemijskom institutu PMF-a u Sarajevu, u  
saradnji sa Šumarskim institutom («SILVA») SOUR-a Šipad.

Dok su Tomčuk-ovi u svojim knjigama o iskorištavanju šumskog zelenila  
(objavljenim 1968. i 1973. god.) težište problematike stavili na tehniku prikupljanja  
otpadnog zelenila, nakon sjeće stabala u šumi, te njihovoj primarnoj preradi. Ja-  
godin u svojoj knjizi dostojnu pažnju posvećuje i hemijskom sastavu zelenila, ci-  
tirajući pri tome i rezultate dobivene u toku istraživanja provedenih na našem  
Hemijskom institutu. Četvrto poglavlje knjige autor je posvetio tehnologiji pre-  
rade šumskog zelenila u finalne produkte — vitaminsko brašno, hlorofilno-vitamin-  
sku pastu, provitaminske koncentrate i si., ukazujući ujedno na mogućnost isko-  
rištavanja nuzprodukata (eteričnog ulja, balzama, te otpadnih materijala). Posljed-  
nje (peto) poglavlje obrađuje metode kemijske analize šumskog zelenila i njegovih  
finalnih produkata. Obradene su podjednako zvanične metodike koje su uvrštene  
u sovjetske standarde (GOST), kao i one što su uobičajene u naučnim i pogonskim  
laboratorijama.

Na kraju knjige dat je spisak od 554 literaturna citata u vezi sa obrađenom  
materijom. D. M.

**Ovaj svezak Glasnika — štampan je uz finansijsku pomoć  
Samoupravne interesne zajednice nauke Bosne i Hercegovine**

Pojedini svezak Glasnika stoji 150 Din. Članovi saveza hemičara i teinologa Bosne i Hercegovine primaju Glasnik, a njihova pretplata za Glasnik obuhvaćena je članarinom.

Za izdavača odgovorni urednik prof. dr Krunoslava Dursun, Sarajevo.  
Kemijski institut PMF-a, Univerzitet u Sarajevu,  
71000 Sarajevo, V. Putnika 43

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

## SADRŽAJ

<b>J. Hasanović i J. Savić:</b> Konstante stabilnosti kompleksa cinka(II), kadmi-uma(II) i olova(II) sa metoksiacetatom i etoksiacetatom . . . . .	7
<b>G. Boković i J. Savić:</b> Konstante stabilnosti kompleksa kobalta(II) i nikla(II) sa 1, 3, 4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilatom . . . . .	13
<b>B. Škundrić, M. Španić, N. Čegar i J. Penavin:</b> Katalitička dehidratacija etanola i propan-2-ola na $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i MnO- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizatorima . . . . .	17
<b>B. Škundrić, N. Čegar, M. Španić i J. Penavin:</b> Katalitička dehidratacija etanola na metalnim oksidima nanesenim na $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	27
<b>M. Cacan i V. Milićević:</b> Uticaj komponenata elektrolita za hromiranje na katodne procese praćene potenciodinamičkom metodom . . . . .	35
<b>M. Cacan i V. Milićević:</b> Katodne potenciodinamičke polarizacione krive snimljene u elektrolitu za hromiranje — uticaj hromatne i sulfatne kiseline na ekstremne tačke krivih . . . . .	47
<b>M. Persoglia, M. Cacan i V. Milićević:</b> Uticaj dodataka nekih dvovalentnih kationa na katodne procese pri elektrolitičkom hromiranju . . . . .	55
<b>B. Kulušić i M. Karšulin:</b> O ponašanju aktiviranog aluminijskog oksida u prirodnoj morskoj vodi i otopini 3% NaCl . . . . .	63
<b>Š. Župane, B. Karaman i K. Jakopčić:</b> 1,2-Diariletildiamini. Priprava prelko trisupstituiranih 2-imidazolina i njihova konverzija u odgovarajuće stilbendiamintetraoctene kiseline . . . . .	71
<b>B. Karaman, L. Fišer-Jakić, M. Behluli i K. Jakopčić:</b> N,N'-Disupstituirani difuriletildiamini. Priprava hidrodimerizacijom aldimina . . . . .	81
<b>Ž. Radulović, Z. Pujić i S. Huković:</b> Istraživanje diuretskog učinka nekih farmaka primjenom tricijirane vode . . . . .	89
<b>M. Maksimović, B. Nikolin, Z. Blagojević i A. Nikolin:</b> Primjena gasme hromatografije za određivanje aktivnih supstanci u farmaceutskim preparatima . . . . .	97
<b>J. Grujić-Vasić, T. Minić i Z. Rimpapa:</b> EDTA kao inhibitor oksidacije vitamina C u vodenim rastvorima koji sadrže jone srebra, paladija, natrija i litija . . . . .	103
<b>D. Murko i G. Đoković:</b> Prilog poznavanju tanjkih materija Pistaciae (sp. . . . .	109
<b>M. Kekić, K. Dursun i A. Nikolin:</b> Peptid alkaloidi Rhamnus frangula L. (krušine) sa područja BiH . . . . .	115
<b>Z. Devetak i S. Trako:</b> Alkemijsko posude u Bosni i Hercegovini . . . . .	117
<b>D. Murko:</b> »Uputstvo u kemijsku analizu« Augusta Tartaglie, prva kemijska knjiga štampana u Bosni i Hercegovini . . . . .	125
<b>T. Škerlak:</b> Neke napomene u vezi sa primjenom međunarodnog sistema jedinica (SI) u kemijskom, inženjerstvu . . . . .	131
Prilozi . . . . .	A1
Prikazi knjiga . . . . .	A1

## CONTENTS

<b>J. Hasanović and J. Savić:</b> The stability constants of methoxyacetate and ethoxyacetate complexes of zinc(II), cadmium(II) and lead(II) . . . . .	7
<b>G. Doković, and J. Savić:</b> The stability constants of 1, 3, 4, 5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylate complexes of cobalt(II) and nickel(II) . . . . .	13
<b>B. Škundrić, M. Španić, N. Čegar and J. Penavin:</b> Catalytic dehydration of ethanol and propan-2-ol over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , NiO- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and MnO- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. . . . .	17
<b>B. Škundrić, N. Čegar, M. Španić and J. Penavin:</b> Catalytic dehydration of ethanol over alumina supported metallic oxides. . . . .	27
<b>M. Cacan and V. Milićević:</b> The effect of the components of the electrolyte for chromium plating on the cathodic processes examined by the potentiodynamic method. . . . .	35
<b>M. Cacan and V. Milićević:</b> Potentiodynamic cathode polarization curves recorded in the solution of an electrolyte for chromium plating — <b>Effect of chromic and sulfuric acid on the curve extreme points</b> . . . . .	47
<b>M. Persoglia, M. Cacan and V. Milićević:</b> Influence of certain bivalent cations to cathodic processes during chromium electrodeposition . . . . .	55
<b>B. Kulušić and M. Karšulin:</b> Corrosive and elektrochemical properties of activated aluminium in sea water and 3% NaCl solution . . . . .	63
<b>Š. Župane, B. Karaman and K. Jakopčić:</b> 1,2-Diarylethylenediamines. A preparation via trisubstituted 2-imidazolines and conversion to some new stilbenediamine tetraacetic acids. . . . .	71
<b>B. Karaman, L. Fišer-Jakić, M. Behluli and X. Jakopčić:</b> N,N'-diisubstituted difurylethylenediamines. A preparation by hydrodiimerization of aldimines . . . . .	81
<b>Ž. Radulović, Z. Pujić and S. Huković:</b> Investigation of the diuretic effect of some drugs by using the tritiated water. . . . .	89
<b>M. Maksimović, B. Nikolin, Z. Blagojević and A. Nikolin:</b> Determination of active substances in pharmaceutical mixtures by gas chromatography . . . . .	97
<b>J. Grujić-Vasić, T. Minić and Z. Rimpapa:</b> EDTA as inhibitor of vitamin C oxidation in water solution containing $\text{Ag}^+$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Li}^+$ -ions . . . . .	103
<b>D. Murko and G. Doković:</b> Contribution to better understanding of pistacia tannin materials. . . . .	109
<b>M. Kekić, K. Dursun, and A. Nikolin:</b> Peptide alkaloids of <i>Rhamnus frangula</i> L. from different regions of Bosnia and Hercegovina . . . . .	115
<b>Z. Devetak and S. Trako:</b> Alchemical holders in Bosnia and Herzegovina . . . . .	117
<b>D. Murko:</b> »Introduction to chemical analysis« by Tartaglia August, the first chemical book printed in Bosnia and Herzegovina . . . . .	125
<b>T. Škerlak:</b> Some comments on the application of the international system of units in chemistry and chemical engineering . . . . .	131
Appendix	
Book Reviews . . . . .	A1