

YUISSN 0367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**GLASNIK**  
HEMIČARA I TEHNOLOGA  
BOSNE I HERCEGOVINE

**29/30**

SARAJEVO  
YUGOSLAVIA  
1982 - 1983

Glasnik hem. i teli. BiH

GHTBAB 29-30 3-161 CI-C3

23. 07.1987

YU ISSN 0367—4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

# GLASNIK

HEMIČARA I TEHNOLOGA  
BOSNE I HERCEGOVINE

## 29/30

SARAJEVO  
YUGOSLAVIA  
1982 - 1983

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 29-30 3- 161 C1-C3

23. 07. 1987.

BULLETIN OF THE CHEMISTS AND TECHNOLOGISTS  
SOCIETY OF BOSNIA AND HERZEGOVINA  
Sarajevo, Yugoslavia Volume 29/30(1982-83)

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

REDAKCIONI ODBOR - EDITORIAL BOARD

Glavni urednik — Editor

Krunoslava Dursun

Pomoćni urednici - Assistant Editors

Mirko Kuleš, Slavoljub Perdića, Akif Salkić

Sekretar - Secretary

Dragutin Murko

Članovi redakcionog odbora - Members of the Editorial Board

Merzuk Cacan, Vera Durkin, Ana Nikolin, Albi Papo, Zdravko Pujić

Članovi savjeta redakcije - Members of the Editorial Committee

E. Atlić, B. Gaić, M. Glišević, Š. Hrasnica, M. Kekić, L. Materić, V. Milićević,  
M. Omanović, M. Savić, T. Škerlalić, I. Tabaković

Adresa redakcije - Editorial Office

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

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Sarajevo,  
Vojvode Putnika 43

KISELINSKO-BAZNO PONAŠANJE NEKIH BAZNIH TRIFENILMETANSKIH  
BOJA U SULFATNO-KISELIM I VODENIM RASTVORIMA

M. Savić i J. Savić

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

Primljeno, 6. septembra 1983.

Spektrofotometrijski su ispitani pojavni oblici i određene konstante ravnoteža u širokoj oblasti aciditeta za šest baznih trifenilmetanskih boja, brilijant-zeleno, malahit-zeleno, fuksin-bazni, fuksin-novi, metil-violet i kristal-violet. Mjerenja su vršena na konstantnoj temperaturi od  $298 \pm 0,2$  K. Utvrđeno je da postoji analogija u obojenosti i položaju maksimuma apsorpcije istih jonskih stanja ispitivanih boja, kao i analogija u vrijednostima konstanti odgovarajućih ravnoteža.

Trifenilmetanske boje predstavljaju važnu grupu boja za tekstilnu, štamparsku i drugu industriju. Pored toga su i značajni analitički reagensi, pojavljujući se kao indikatori za titracije u vodenim i nevodnim sredinama, zatim kao reagensi za spektrofotometrijsko određivanje i ekstrakciju metalnih jona i anjonskih kompleksa u obliku jonskih asocijacija, kao kolektori za elemente u tragovima itd.

U ovom radu smo željeli ispitati neke spektrofotometrijske karakteristike značajne za analitičku primjenu istraživanih boja, kao i oblasti preovlađivanja i stabilnosti njihovih individualnih pojavnih oblika u širokom području aciditeta od koncentrovane sulfatne kiseline do koncentrovanih rastvora kalium-hidroksida, za šta je bilo neophodno odrediti konstante odgovarajućih ravnoteža.

EKSPERIMENTALNI DIO

Reagensi. U radu su ispitivane boje brilijant-zeleno (BZ) (Basic Green 1, CI 42040) proizvod firme G.T.Gurr (London), zatim malahit-zeleno (MZ) (Basic Green 4, CI 42000) i fuksin-bazni (FB) (Basic Violet 14, CI 42500) firme BDH, fuksin-novi (FN) (Basic Violet 2, CI 42520) i kristal-violet (KV) (Basic Violet 3, CI 42555) firme Merck, kao i metil-violet (MV) (Basic Violet 1, CI 42535) firme Fluka, koje su kao takve i korišćene.

Sve ostale hemikalije bile su čistoće "pro analysi".

—4 —3

Polazni vodeni rastvori boja koncentracije  $5 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> pripremljeni su tačnim odvagivanjem boje i njenim rastvaranjem u vodi uz eventualni dodatak nekoliko kapi hloridne kiseline koncentracije  $0,1$  mol dm<sup>-3</sup>. Radna koncentracija rastvora boja bila je  $2 \cdot 10^{-4}$  mol

Sredine različitog aciditeta postizane su pomoću sulfatne kiseline poznate koncentracije, pomoću fosfatnih pufera, kao i pomoću rastvora kalium-hidroksida poznate koncentracije. U puferkim rastvorima (pH = 1-12) jonska sila rastvora održavana je konstantno na vrijednosti  $0,10$  mol dm<sup>-3</sup>,

Aparatura. Mjerenja apsorbancije rastvora vršena su na spektrofotometru Unicam SP 500, model 2, a mjerenja pH na Ion-Analyseru firme Orion, model 801. Mjerenja su vršena istog dana kada su rastvori i pripremani, dakle poslije stajanja od nekoliko sati. Apsorbancije boja u sulfatno-kiselim sredinama mjerene su u odnosu na rastvore sulfatne kiseline iste koncentracije kao i u rastvorima boja, dok su apsorbancije rastvora boja u puferovanim i jako alkalnim sredinama mjerene u odnosu na destilovanu vodu.

Način rada. Iz apsorpcionih spektara, kao i iz krivih koje pokazuju promjenu apsorbancije rastvora u zavisnosti od aciditeta sredine, određeni su pojavni oblici ispitivanih boja u pojedinim sredinama, ravnoteže kojima oni podliježu i konstante tili ravnoteža. Broj učesnika u individualnim ravnotežama je provjeravan kriterijumom unutarnje Linearosti. Za određivanje konstanti ravnoteža primijenjene su spektrofotometrijske metode Maroni i Calmon-a<sup>4</sup> i Brysson-a i Matthews-a<sup>5</sup>. U slučaju ravnoteža kod kojih se eksperimentalno nije mogla odrediti apsorbancija čistog kiselog ili čistog baznog oblika boje u ravnoteži, korišćene su odgovarajuće varijante metode Maroni i Calmon-a<sup>4</sup>, dok je za određivanje ravnoteža koje se međusobno jako prekrivaju korišćena metoda Brysson-a i Matthews-a<sup>5</sup>. Konstante ravnoteža u jako kiselim sredinama izračunavane su u odnosu na Hammett-ovu<sup>4</sup> funkciju kiselosti H<sup>+</sup>, koja je jedina i korišćena za izražavanje aciditeta jako kiselih rastvora.

## REZULTATI I DISKUSIJA

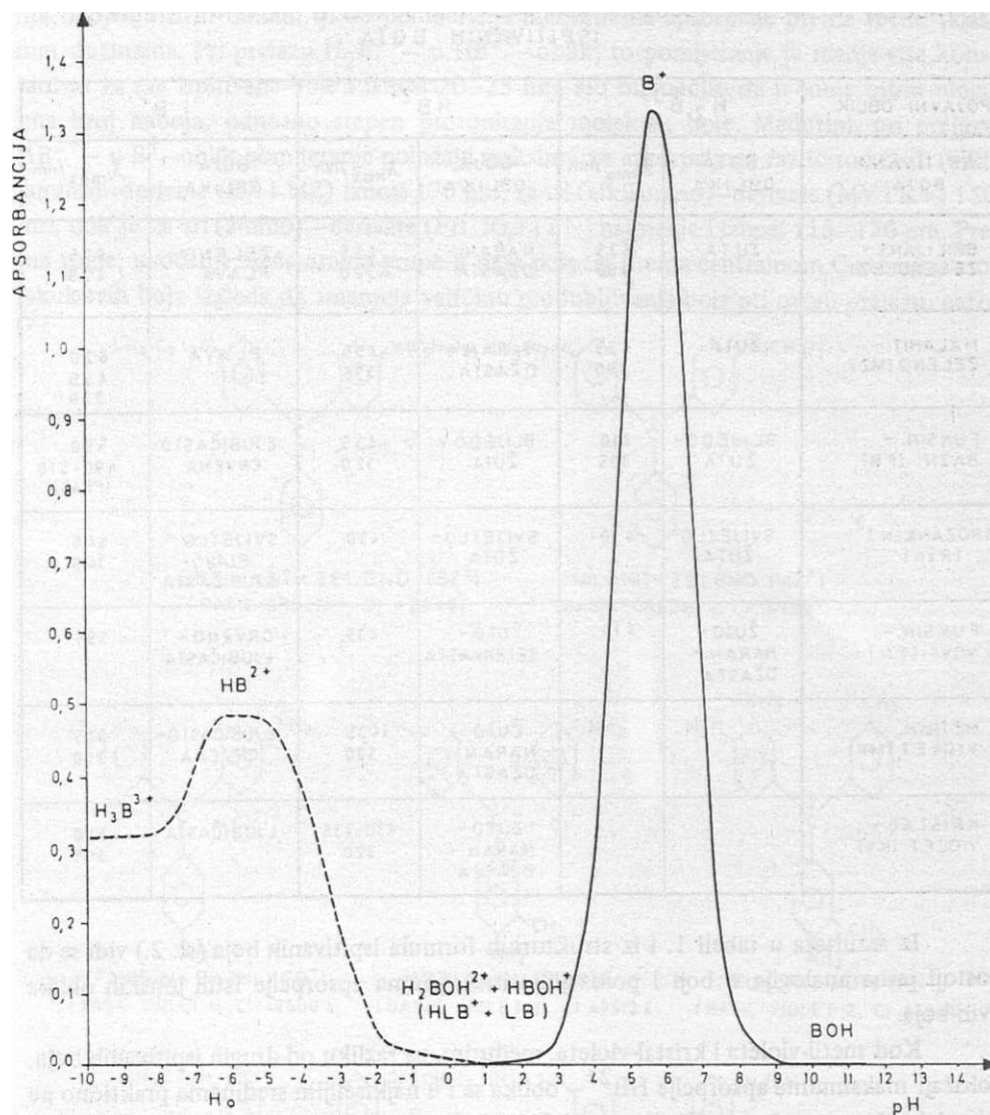
Na osnovu spektrofotometrijskih istraživanja utvrđeno je da se ispitivane boje u posmatranoj oblasti aciditeta pojavljuju u tri obojena i tri bezbojna oblika. Ako se sa B označi osnovni dio molekula svake od ispitivanih boja, bojeni oblici bi bili: trikatjon H<sub>2</sub>B<sup>3+</sup>, koji se pojavljuje u najkiselijim rastvorima ( $c(\text{H}_2\text{SO}_4) > 15-17$  mol dm<sup>-3</sup>), zatim dikatjon HB<sup>2+</sup>, koji preovlađuje u nešto manje kiselim, ali još uvijek jako kiselim sredinama, i monokatjon B<sup>+</sup>, koji preovlađuje u slabo-kiselim do slabo-alkalnim puferovanim sredinama.

Bezbojni su oblici, prema Ritchie-u<sup>5</sup>, dva leuko-oblika, leuko-monokatjon HLB<sup>+</sup> (prema Cigen-u<sup>6</sup> i Ginzburg-u<sup>7</sup> to je dikatjon karbinola H<sub>2</sub>BOH<sup>2+</sup>) i leuko-molekul LB (prema Cigen-u i Ginzburg-u, to je monokatjon karbinola HBOH<sup>+</sup>), koji preovlađuju u oblasti aciditeta od  $\text{pH} \approx 2$  do  $\text{pH} \approx 12$ .

< 0

Prema svim navedenim autorima treći bezbojni oblik je karbinol BOH, koji preovlađuje u alkalnim sredinama.

Oblasti aciditeta u kojima u rastvoru preovlađuju individualni oblici prikazane su za brilijant-zeleno na sl.l., krivama zavisnosti apsorbancije rastvora od aciditeta sredine. Slični dijagrami se dobijaju i za ostale ispitivane boje.



SI 1. ZAVISNOST APSORBANCIJE RASTVORA BRILIJANT - ZELENOG OO ACIDITETA SREDINE. ISPREKIDANA KRIVA SNIMLJENA NA 55 nm, PUNA KRIVA NA 625 nm. FORMULE IZNAD POJEDINIH DIJELOVA KRIVIH ZNAČE POJAVNE OBLIKE KOJI PREGUAVAJU U TIM OBLASTIMA ACIDITETA.

### Spektri apsorpcije

Boje i položaji maksimuma apsorpcije individualnih oblika ispitivanih boja dati su u tabeli 1. U ova razmatranja su radi šire mogućnosti upoređivanja uključeni i ranije objavljeni rezultati za rozanilin (Rzn)A, koji po svojoj strukturi takođe pripada ovoj grupi boja.

TABELA 1. BOJA I POLOŽAJI MAKSIMUMA APSORPCIJE OBOJENIH OBLIKA  
ISPITIVANIH BOJA

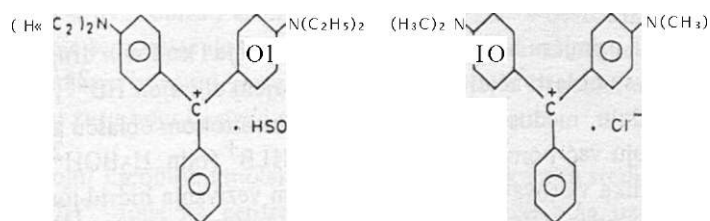
POJAVNI OBLIK ISPITIVANA BOJA	H <sub>2</sub> B <sup>3+</sup>		HB <sup>2+</sup>		B <sup>+</sup>	
	BOJA OBLIKA	$\lambda_{max}/nm$	BOJA OBLIKA	$\lambda_{max}/nm$	BOJA OBLIKA	$\lambda_{max}/nm$
BRILIJANT - ZELENO (BZ)	ŽUTA	35 390	NARAN - DŽASTA	55 320	ZELENO - PLAVA	52 25 320
MALAHIT - ZELENO (MZ)	ŽUTA	35 390	NARAN - DŽASTA	55 335	PLAVA	52 25 320
FUKSIN - BAZNI (FB)	BLIJEDO- ŽUTA	10 325	BLIJEDO - ŽUTA	35 320	LJUBIČASTO- CRVENA	55 90-510 (PRAG)
(ROZANIN) <sup>9</sup> (Rzn)	SVIJETLO- ŽUTA	10	SVIJETLO- ŽUTA	30	SVIJETLO - PLAVO- LJUBIČASTA	55 320
FUKSIN - NOVI (FN)	ŽUTO- NARAN - DŽASTA	15	ŽUTO- ZELENKASTA	35	CRVENO- LJUBIČASTA	55
METIL - VIOLET (MV)			ŽUTO - NARAN - DŽASTA	35 320	LJUBIČASTO- CRVENA	58 300
KRISTAL- VIOLET (KV)			ŽUTO - NARAN - OŽASTA	30^35 320	LJUBIČASTA	59 305

Iz rezultata u tabeli 1. i iz strukturnih formula ispitivanih boja (si. 2.) vidi se da postoji jasna analogija u boji i položajima maksimuma apsorpcije istih jonskih oblika ovih boja.

Kod metil-violeta i kristal-violeta, međutim, za razliku od drugih ispitivanih boja, položaji maksimuma apsorpcije HB<sup>2+</sup>- oblika se i u najkiselijim sredinama praktično ne mijenjaju, što po našem mišljenju znači da kod ove dvije boje i u najkiselijim ispitivanim sredinama (konc. sulfatna kiselina) još uvijek preovlađuju u rastvoru njihovi oblici, jer ni ove najkiselije sredine nisu još dovoljno kisele da bi se u njima nagradile znatnije količine f-ABA-oblika ove dvije boje. Po analogiji sa drugim bojama iz tabele 1. može se samo pretpostaviti da će I-ABA-oblici metil-violeta i kristal-violeta biti vjerovatno žute boje i sa maksimumom apsorpcije na oko 410—415 nm.

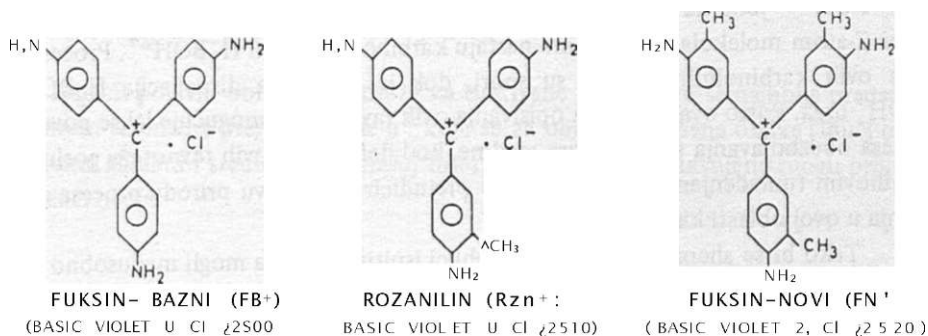
Što se tiče položaja maksimuma apsorpcije pojedinih pojava oblika ispitivanih boja, iz tabele 1. se vidi da pri smanjivanju stepena protonizacije ispitivanih boja, odnosno idući od H<sub>2</sub>BA<sup>3+</sup>- preko HB<sup>2+</sup>- do B<sup>+</sup>-oblika, dolazi do kontinualnog produbljava-

nja obojenja ovih oblika, tj. do pomijerania maksimuma apsorpcije prema većim talasnim dužinama. Pri prelazu  $H_2B^{3+}$  - u  $HB^+$  -oblik, to pomijeranje je manje-više konstantno za sve ispitivane boje i iznosi 20—25 nm, što bi značilo da u tome bitnu ulogu ima broj naboja, odnosno stepen protoniranja molekula boje. Međutim, pri prelazu  $HB^+$  - u  $B^+$ -oblik pomijeranje položaja maksimuma apsorpcije je različito i za di (alkilamino)-derivate (BZ i MZ) iznosi 170 nm, za tri (alkilamino)-derivate (MV i KV) 150 nm, dok je za tri (amino) -derivate (FB, Rzn i FN) najmanje i iznosi 115—120 nm. Prema tome, uvođenje treće amino-grupe u para-položaj prema centralnom C-atomu u molekul ovih boja izgleda da smanjuje veličinu produblivanja boje pri ovom prelazu, naro-



BRIUJANT - ZELENO (BZ)  
(BASIC GREEN 1, Cl i 2(HO))

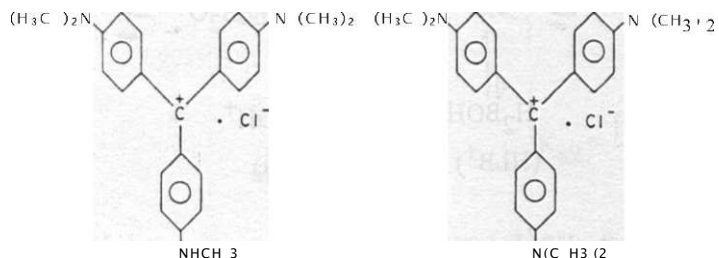
MALAHIT-ZELENO (MZ+)  
(BASIC GREEN L, Cl i 2 000)



FUKSIN-BAZNI (FB+)  
(BASIC VIOLET U, Cl i 2500)

ROZANILIN (Rzn+)  
(BASIC VIOLET U, Cl i 2510)

FUKSIN-NOVI (FN+)  
(BASIC VIOLET 2, Cl i 2520)



METIL - VIOLET (MV\*)  
(BASIC VIOLET 1, Cl i 2 5 3 5)

KRISTAL - VIOLET (KV\*)  
(BASIC VIOLET 3, Cl i 2 5 5 5)



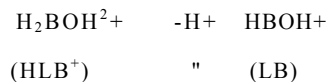
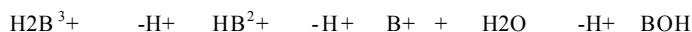
čito ako amino-grupe nisu alkilirane. S druge strane, uvođenje jedne, odnosno tri metil-grupe u orto-položaje prema amino-grupama (Rzn, odn. FN u poređenju sa FB) izgleda da nema bitniji uticaj na položaj maksimuma apsorpcije  $B^H$ —oblika, dok metiliranje amino-grupa (MV i KV u poređenju sa FB) pomijera maksimum apsorpcije  $B^+$ —oblika za 35—45 mn prema većim talasnim dužinama.

Najzad, što se tiče jačine obojenja kod svih ispitivanih boja važi daje monokatjon  $B^{H^1}$  najjače obojen.

#### Ravnoteže ispitivanih boja

Iz slike 1. se na primjeru brilijant-zelenog (a slično je i kod svih drugih ispitivanih boja) može vidjeti da su oblasti aciditeta u kojima obojeni dikatjon  $HB^{9+}$ , odnosno monokatjon  $B^+$ , preovlađuju, međusobno razdvojene dosta širokom oblašću aciditeta u kojoj nastaju i preovlađuju već pomenuti leuko—oblici  $HLB^+$  (odn.  $H_6BOH^{7+}$ ) i  $LB$  (odn.  $HBOH$ ). Ova dva oblika vjerovatno nastaju procesom vezivanja hidrid-jona<sup>1°</sup> na centralni C-atom  $HB^{2+-}$ , odn.  $B^+$ -oblika, dok  $HLB^+$ -oblik (odn.  $H_6BOH^{2+}$ ) kiselinom disocijacijom prelazi u  $LB$  (odn.  $HBOH$ ) -oblik. Cigen i Ginzburg opisuju, međutim, nastajanje ovih bezbojnih oblika kao neku vrstu hidrolize, odnosno kao kiselinsko-bazne procese u kojima se proces obezbojavanja sastoji u istovremenom vezivanju  $H^-$  i  $OH^-$ -jona na  $HB^A$ , odn. na  $B^x-$ -oblik (pri čemu se  $OH^-$ -jon vezuje na centralni C-atom molekula boje), čime nastaju karbinolni katjoni  $HABOH^{7+}$ . Proces nastajanja ovih karbinolnih katjona su spori, dok je kiselinska disocijacija  $H_2BOH$  u  $HBOH^+$  brza. Pošto ovakav način opisivanja ovih ravnoteža omogućuje lakše povezivanje procesa obezbojavanja s aciditetom sredine, kod defmisanja ovih ravnoteža poslužićemo se njihovim tumačenjem, nikako time ne prejudicirajući pravu prirodu procesa obezbojavanja u ovoj oblasti kiselosti.

Tako bi se shematski svi opisani oblici ispitivanih boja mogli međusobno povezivati slijedećim nizom ravnoteža u ispitivanoj oblasti aciditeta:



74-

Ravnoteže između  $HB^-$ , odn.  $B^T$ -oblika i njima odgovarajućih bezbojnih leuko—oblika jako su pomjerene u pravcu građenja leuko—oblika, tj. u pravcu obezbojavanja rastvora u oblasti aciditeta od  $H^A -2.7+3$  pHA +2, tako da u vodenim puferovanim rastvorima direktnu ravnotežu između  $HB^-$  i  $B^-$ -oblika kod većine posmatranih

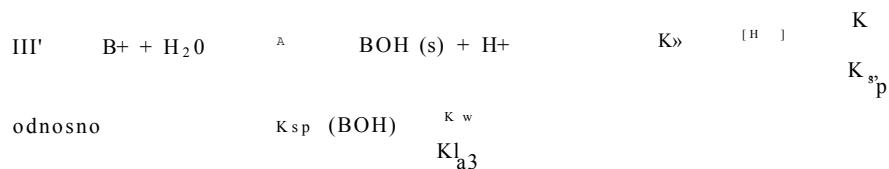
boja nije moguće uočiti niti istraživati. Izuzetak su istraživane boje s metiliranim amino-grupama (MZ, MV i KV), kod kojih se obojeni  $\text{HB}^{2+}$ -oblik, poredjako kiselih sredina, djelimično pojavljuje i u oblasti  $\text{pH}^A$  0,5 - 2,5, gdje je, takođe, i ravnoteža između obojenog  $\text{B}^+ \sim$  i bezbojnog  $\text{HBOH}^+$ -oblika skoro potpuno pomijerena u stranu građenja  $\text{HBOH}^+$ -oblika. Pojava  $\text{HB}^{2+}$ -oblika i u ovoj oblasti pH kod navedene tri boje mogućaje, po našem mišljenju, tako što je kod ove tri boje u toj oblasti aciditeta već moguće uspostavljanje ravnoteže  $\text{B}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HB}^{2+}$ , odnosno djelimično nastajanje  $\text{HB}^{2+}$ - iz  $\text{B}^+$ -oblika, dok ta ista kiselost nije još dovoljna da bi se gradio i oblik  $\text{H}_2\text{BOH}^{2+}$ , odnosno da bi bilo moguće obezbojavanje i  $\text{HB}^{2+}$ -oblika. Zato kod ove tri boje oblik  $\text{HB}^{2+}$  postoji u ovoj oblasti aciditeta sve dok ima i  $\text{B}^+$ -oblika iz kojeg nastaje, a njegovo pojavljivanje se primjećuje po tome što rastvor (idući od manje kiselih prema kiselijim sredinama) mijenja boju od plave ili ljubičaste boje  $\text{B}^+$ -oblika u zelenu (smjesa plave i žute), zatim u žutu boju i najzad postaje bezbojan.

Bezbojni karbinolni molekul  $\text{BOH}$  nastaje u alkalnim sredinama hidrolizom, odn. vezivanjem  $\text{OH}^-$ -jona na centralni C-atom  $\text{B}^+$ -oblika boje, uz istovremeno oslobađanje  $\text{H}^+$ -jona iz reagujućeg molekula vode  $5^{-1} \text{A} \cdot \text{Kcd}$  većine ispitivanih boja karbinolni oblik je pri koncentracijama od  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoran u vodi, izuzev kod brilijant-zelenog gdje se javlja kao bijeli talog i kod metil-violeta, gdje je taj talog ljubičast. Pretpostavljamo, međutim, daje karbinolni molekulski oblik metil-violeta takođe bezbojan, ali daje talog obojen prisutnim primjesama.

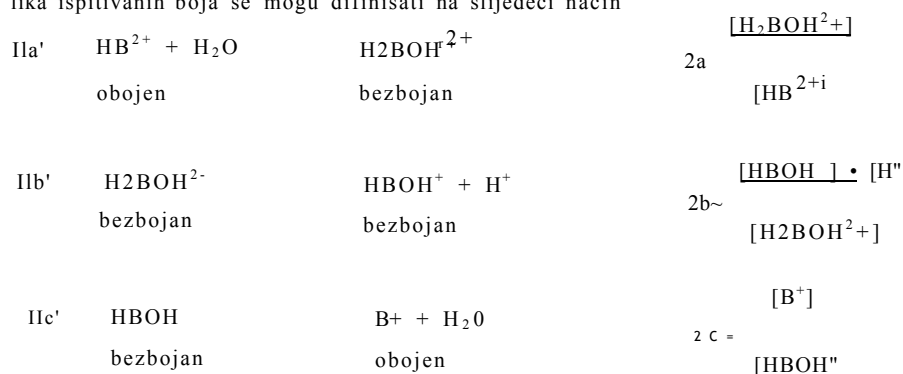
Nadani pojavni oblici i ravnoteže za ispitivane boje mogu se najbolje predstaviti strukturnim shemama prema Ritchie-uA koje se za obojene pojavne oblike (idući od kiselili prema alkalnim sredinama) u našoj interpretaciji pojednostavnjeno mogu prikazati na slijedeći način

R a v n o t e ž a		Konstanta ravnoteže	
I	$\text{H}_2\text{B}^{3+}$ obojen	$\text{HB}^{2+} + \text{H}^+$ obojen	$\frac{[\text{HB}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{B}^{3+}]}$
II	$\text{HB}^{2+}$ obojen	$\text{B}^+ + \text{H}^+$ obojen	$\frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}}$
III	$\text{B}^+ + \text{H}_2\text{O}$ obojen	$\text{BOH} + \text{H}^+$ bezbojan karbinol	$\frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]}{I'' \cdot J}$

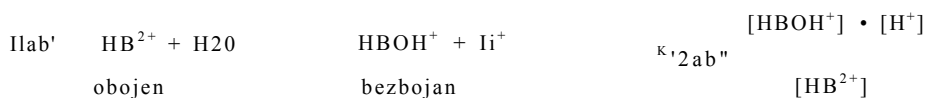
ili u slučaju nastajanja malo-rastvornog karbinola BOH



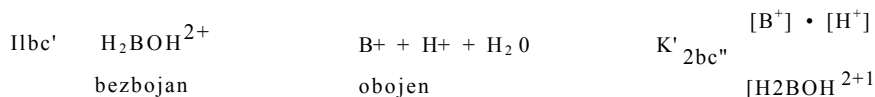
Polazeći od Cigen<sup>fi</sup>-ovog i Ginzburg<sup>7</sup>-ovog tumačenja procesa obezbojavanja HB<sup>7+</sup> - i B<sup>-</sup> -oblika u kiselim sredinama, ravnoteže u kojima dolazi do pojave leuko-oblika ispitivanih boja se mogu definisati na slijedeći način



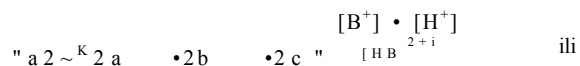
Ravnoteže IIa' i IIb' se mogu kombinovati u ravnotežu



a ravnoteže IIb' i IIc' u ravnotežu



Najzad, ravnoteže II' se kombinuju u ravnotežu II, tj.



$$P^{K_{a2}} = P^{K'_{2a}} + P^{K'_{2b}} + P^{K'_{2c}}$$

U ovom radu su eksperimentalno određivane konstante ravnoteža I, II, III i II', a dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 2. Kod ravnoteža II' postojala je dilema da li smo eksperimentalno određivali konstante pojedinačnih II' ravnoteža, tj.  $K'_{2a}$  i  $K'_{2c}$ , ili konstante kombinovanih II' ravnoteža, tj.  $K^{AA}$  i  $K'_{2|3c}$ . Zahvaljujući poznavanju  $K_{a2}$  —vrijednosti za malahit-zeleno, metil-violet i kristal-violet bilo je, međutim, moguće pokazati da ima smisla samo rješenje da se radi o konstantama kombinovanih II' —ravnoteža. Tako izračunate konstante pojedinačnih ravnoteža su u skladu s našim objašnjenjem pojave HBA<sup>+</sup> -oblika kod ove tri boje i upH—oblasti aciditeta.

Neke od ravnoteža ispitivanih boja istraživali su i drugi autori. Tako Poluektov<sup>A</sup> sa sar. kod brilijant-zelenog za ravnotežu u oblasti pH od -1 do 1,5 daje  $pK = -1,44$ , za ravnotežu u oblasti pH 1,5-5 daje  $pK = 3,70$  i za ravnotežu u oblasti pH 5-9,  $pK = 7,60$ . Goldacre i Phillips<sup>11</sup> za ovu poslednju ravnotežu daju  $pK = 7,92$ .

Za malahit-zeleno za ravnotežu u jako kiselj sredini Ginzburg<sup>A</sup> daje  $pK = -7,44$  a za ravnotežu u alkalnoj sredini  $pK = 6,92$ . Cigen<sup>A</sup> i sar. za ravnotežu obezbojavanja žutog dikatjona HB<sup>2+</sup> daje  $pK = -1,30$  (ekstrapolisano na nulto vrijeme stajanja sistema), za ravnotežu između HB<sup>2+</sup> i B<sup>+</sup>,  $pK = -1,48$  i za ravnotežu u alkalnoj sredini  $pK = 6,960$ .

Za fuksin-bazni za ravnotežu u alkalnoj sredini Goldacre i Phillips<sup>11</sup> daju  $pK = 7,57$ .

TABELA 2. KONSTANTE RAVNOTEŽA (pK) ISPITIVANIH BOJA U SULFATNO-KISELIM I VODENIM RASTVORIMA. ( KONSTANTE RAVNOTEŽA II,III i U'bc ODREĐENE SU PRI JONSKOJ SILI 0,1 mol dm<sup>-3</sup> )

BOJA	$pK_{ai}$	$pK_{2ob}$	$pK_{Q2}$	$pK_{2bc}$	$pK_{,3}$
BRILIJANT - ZELENO	- 7, 1 9 i 0,03	- 3,55 i 0,0*		2,69 t 0, 02 $pK_{sp}(BOH)$	6, 658 t 0,005 7, 2 . 0,005
MALAHIT-ZELENO	- 7, 2 0 i 0,0 3	- 2,3 7 t 0,0 5	2,613 + 0,001	3,265 · 0,001	6,957 ± 0,008
FUKSIN - BAZNI	- 8,55 i 0,03	- 2,55 r 0,0 8		2,56 i 0,07	7,85 t 0,0*
(ROZA - NILIN)	- 8,62 t 0, <K	- 3,09 i 0,08		2,8 7 2 0 , 1 6	5 1 1 : 0,010
FUKSIN - NOVI	- 8,90 i 0,03	- 2,58 : 0,12		2,6 3 0 0 6	7,791 t 0,002
METIL - VIOLET	-10,05 i 0,10	- 7, i 9 r 0,13	2,0 2 : 0,0 3	2,7 8 t 0,1 6 $pK_{sp}(BOH)$	9,85 0,1 1 2,15 t 0,11
KRISTAL - VIOLET		" 2-97 0,1 2	1,10 r 0,07	2,6 1 : 0,0 3	9,5* i 0,0*

Najzad za kristal-violet Poluektov<sup>A</sup> i sar. za ravnotežu u oblasti pH = —1 do 1,5 daju pK = 0,49, za ravnotežu u oblasti pH 1 — 3, pK = 1,89 i za ravnotežu u oblasti pH 9 - 12, pK = 9,51. Goldacre i Phillips\* \* za ovu poslednju ravnotežu daju pK = 9,36 (poslije stajanja sistema od nekoliko dana).

U ovim podacima rezultati PoluektovaA<sup>^</sup> Cigen-aA se očevidno odnose na nulto vrijeme stajanja sistema, uslovi rada Ginzburg-a' su slični našim, a vrijeme stajanja sistema kod Goldacre-a i Phillips-a\* \* je izgleda nekoliko dana.

Izračunate konstante pojedinačnih II' —ravnoteža za malahit-zeleno, metil-violet i kristal-violet prikazane su u tabeli 3.

TABELA 3. IZRAČUNATE KONSTANTE (pK) POJEDINAČNIH 11'—RAVNOTEŽA

BOJA	P <sup>K</sup> 2 a	P <sup>K</sup> 2 b	P * 2 c
MALAHIT— ZELENO	— 0.65	— 1. 72	č. 98
METIL - VIOLET	- 0. 76	- 1. 73	č. 51
KRISTAL - VIOLET	- 1. 5 1	- 1 .46	4. 07

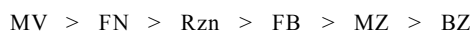
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 2. može se zaključiti da su kod svih ispitivanih boja konstante istih ravnoteža po svojoj veličini međusobno relativno bliske, tako da se već po njihovoj pK—vrijednosti može ocijeniti o kojoj se ravnoteži radi.

Ako se dobijene vrijednosti pK<sub>a</sub> nanose u dijagram u funkciji vrijednosti pK<sub>a</sub>3 za svaku od ispitivanih boja (izuzev KV) dobijene tačke leže najednoj pravoj s koeficijentom nagiba jednakim -1,68 i sa odsječkom na ordinati od +3,95. (Izvjescno odstupanje pokazuju samo fuksin-bazni i metil-violet, vjerovatno zbog mogućih primjesa). To znači da se za ispitivane boje između vrijednosti pK<sub>A</sub> i pK<sub>a</sub>3 može uspostaviti kvantitativni odnos: pK<sub>A</sub> = —1,68-pK<sub>a</sub>3 + 3,95, s preciznošću od ±0,1. Pomoću ovog odnosa može se, dakle, predvidjeti vrijednost pK<sub>A</sub> za kristal-violet, koju eksperimentalno nismo mogli odrediti uslijed nedovoljne kiselosti i najkiselijih proba,

$$P^{K_{a1}^{A^V}}_{ocj.} = -11,9 \pm 0,1$$

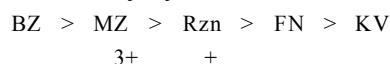
Ocijenjena vrijednost je u saglasnosti s onim što smo za ravnotežu I kristal-violeta rekli u diskusiji rezultata prikazanih u tabeli 1.

Ako se ispitivane boje poredaju prema svojim  $pK^A$  —vrijednostima, dobija se slijedeći redoslijed jačina  $H_2B$  —kiselina ovih boja



koji, posmatrano preko uticaja supstituenata u molekulu boje takođe ukazuje da  $H_2B_{3+}$  -oblik kristal-violeta treba daje najjača kiselina ispitivanih boja.

Analogno ovome, može se prema vrijednostima  $pK_aA$  (izuzimajući fuksin-bazni i metil-violet) takođe uspostaviti redoslijed jačine  $B^+$  —oblika kiseline za ove boje



Vidimo da su redoslijedi jačina  $H_2B$  - i  $B^+$  —kiselina međusobno suprotni, što se može objasniti uticajem više faktora, kao što su priroda reakcionog centra (amonium-jon i centralni C-atom), prirodom procesa koji se odigrava na reakcionom centru u ovoj ravnoteži (kiselinska disocijacija amonijum-katjona i reakcija hidrolize na centralnom C-atomu sa molekulom vode) kao i različitom prirodom sredine u kojoj se ravnoteže I i III uspostavljaju (koncentrovana sulfatna kiselina i vodeni rastvor).

Ovaj rad je rađen uz finansijsku pomoć Samoupravne interesne zajednice nauke SRBiH, na čemu im se najljepše zahvaljujemo.

#### LITERATURA

1. Griffiths T. R. and Potts P. J., Anal. Chim. Acta 71 (1974) 1
2. Maroni P. et Calmon J. P., Bull. Soc. Chim. Fr. (1964) 519
3. Brysson A. and Matthews R. W., Austral. J. Chem. 14 (1961) 237
4. Rjabova R. S., Medveckaja I. M. i Vinnik M. I., Zur. fiz. him. 40(1966) 339
5. Ritchie C. D., Sager W. F. and Lewis E. S., J. Amer. Chem. Soc. 84 (1962)2349
6. Bodfors S., Ahrlund S. und Cigen R., Z. phys. Chem. 203 (1954)73
7. Belocerkovskaja N. G. i Ginzburg O.F., Zur. obšč. him. 34 (1964)2275i  
Ginzburg O.F. i Zavlin P.M., Zur. obšč. him. 31 (1961) 75
8. The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. IV, Ed. by Venkataraman K., Academic Press, London, 1971, Ch. IV
9. Savic M. i Savic J., Glas. hem. tehn. BiH 23/24 (1975-76) 35
10. Poluektov N. S., Beltjukova S. V. i MeSkova S. B., Zur. anal. him. 26 (1971) 1042; Chem. Abstr. 82 (1975) 129947
11. Goldacre R.J. and Phillips J. N., J. Chem. Soc. (1949) 1724

## SUMMARY

Acid-base Comportment of Some Basic Triphenylmethane Dyes  
in Aqueous and Mixed Water-Sulfuric Acid Solutions

M. Savić and J. Savić

The optical and the acid-base properties of some basic triphenylmethane dyes in aqueous and mixed water-sulfuric acid media were investigated spectrophotometrically. The investigations were made by measuring the absorption spectra and the absorbance vs. or pH curves in the variously concentrated acid media,  $c(\text{H}^+\text{SO}_4) = 0,1 - 17 \text{ mol dm}^{-3}$ , without considering the ionic strength of the solutions, as well as in the aqueous buffer solutions in the interval of pH 1 — 12, at a constant ionic strength  $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ . The values of the dissociation constants for the individual acid-base equilibria of the investigated dyes were calculated from the absorbance vs. (Hq, pH) curves.

The effects of the substituents on the optical and acid-base characteristics of the dyes were also studied.

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

Received September 6. 1983.

KONSTANTE STABILNOSTI 1, 3, 4, 5 - TETRAHIDROKSICIKLOHEKSAN-  
KARBOKSILATO—KOMPLEKSA ZEMNOALKALNIH METALA

J. Savić, G. Đoković i M. Savić

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

Primljeno 23. maja 1983.

Konstante stabilnosti kompleksa zemnoalkalnih metala sa 1, 3, 4, 5 - tetrahidroksicikloheksankarb'oksilatom određene su primjenom potencimetrijske metode određivanja koncentracije slobodnog liganda u rastvorima kompleksa. Mjerenja su vršena pri jonskoj sili  $2,000 \text{ mol dm}^{-3}$  i temperaturi  $(298, 2 \pm 0,1) \text{ K}$ .

Stabilnost kompleksa jona zemnoalkalnih metala sa karboksilatima i hidroksi-karboksilatima je dosta istraživana, ali su relativno malo ispitani kompleksi ovih metala s drugim supstituiranim karboksilatnim ligandima.

U ovom radu su određene konstante stabilnosti kompleksa jona zemnoalkalnih metala sa 1, 3, 4, 5 —tetrahidroksicikloheksankarboksilatim, ligandom koji u svom molekulu sadrži cikloheksanski prsten. Pored nalaženja konstanti stabilnosti kompleksa, ova ispitivanja predstavljaju i doprinos razmatranjima kako na stabilnost kompleksa utiče cikloheksanski sistem u odnosu na druge dialkil-supstituente u hidroksikarboksilatnim ligandima.

Tako je nađeno<sup>1</sup> daje stabilnost kompleksa lantanida sa 1-hidroksicikloheksankarboksilatim niža od stabilnosti kompleksa ovih metala s drugim dialkil-supstituisanim hidroksikarboksilatima, posebno s 2-hidroksi-2-metilpropionatom, koji je po svojoj strukturi najinteresantniji ligand iz ove grupe za upoređivanje sa hidroksicikloheksankarboksilatima. Prema baznosti ova dva liganda (pri jonskoj sili  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$  konstanta aciditeta izražena kao pKa za prvi ligand iznosi 3,93 a za 2-hidroksi-2-metilpropionat  $3,77^2$ ) red stabilnosti njihovih kompleksa morao bi biti upravo obrnut. Manja stabil-



nost kompleksa s 1-hidroksicikloheksankarboksilatom pripisuje se steričkim smetnjama uzrokovanim voluininoznim ligandnim molekulom i specijalnom steričkom konfiguracijom cikloheksanskog prstena.

Kompleksi lantanida s 1, 3, 4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilat<sup>3</sup> su i pored manje baznosti ovog Uganda ( $pK_a = 3,31^2$  pri jonskoj sili  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) stabilniji od kompleksa s 1-hidroksicikloheksankarboksilat<sup>4</sup>, što se može pripisati uticaju većeg broja hidroksil-grupa u molekulu prvog liganda, ali su još uvijek manje stabilni od odgovarajućih 2-hidroksi-2-metil-karboksilata.

I kod kompleksa kobalta(II) i nikla(II) zapažena je manja stabilnost 1, 3, 4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilata<sup>4</sup> u odnosu na 2-hidroksi-2-metilpropionate. Kod cinka(II) i kadmiuma(II)<sup>5</sup> razlike u stabilnosti monoligandnih kompleksa sa ova dva liganda su male, ali se kod viših kompleksa povećavaju u korist 2-hidroksi-2-metilpropionata. Kompleksi olova(II)<sup>5</sup> sa oba liganda su, međutim, iste stabilnosti.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### Reagensi

Za pripravljanje puferkog rastvora liganda korišćenaje D (-) -1, 3, 4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilna ("kina") kiselina čistoće "punim", proizvodnje "Fluka". Čistoća kiseline je povećana rekristalizacijom iz apsolutnog etilnog alkohola. Provjeravanje koncentracije organske kiseline i njene natriumove soli u puferu vršeno je potencimetrijski titracijom sa standardnim rastvorom baze uz korišćenje izmjenjivačajona. Sve ostale hemikalije bile su čistoće "pro analysi".

Perhlorati magnezijuma i barijuma bili su proizvodnje "Merck", dok su perhlorati kalcijuma i stronciuma priredeni rastvaranjem odgovarajućih metalnih karbonata u malom višku perhloratne kiseline. Višak kiseline uklonjen je isparavanjem, a dobijene soli tri puta prekrystalisane iz redestilovane vode. Koncentracije metalnih jona u rastvorima metalnih perhlorata određene su kompleksometrijski, a koncentracija barijuma u rastvoru barium-perhlorata provjerena je i gravimetrijski taloženjem u obliku barium-sulfata. Koncentracija slobodne perhloratne kiseline u rastvoru kalcium- i stroncium-perhlorata određena je alkalimetrijski.

### Postupak

Ravnoteže građenja kompleksa ispitane su potencimetrijski određivanjem koncentracije slobodnog liganda u rastvorima kompleksa. Koncentracije slobodnog liganda određivane su na osnovu razlike u koncentraciji vodonik-jona između rastvora metalnih kompleksa i puferkih rastvora liganda. Za mjerenje je korišćena Fronaeus-Choppin-ova<sup>6,7</sup> titraciona tehnika sa tri polučelije u seriji. Tehnika titracije, aparatura i način izračunavanja detaljno su opisani ranije<sup>6-9</sup>. Na osnovu poznavanja koncentracije slobodnog liganda i prosječnog broja vezanih liganada, grafičkom metodom Fronaeus-a<sup>10</sup> određene su konstante stabilnosti nagrađenih kompleksa, koje su onda poslužile kao polazne vrijednosti za izračunavanje konstanti stabilnosti i njihovih standardnih grešaka metodom Gauss Z prema R. S. Tobias-u<sup>11</sup>.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Eksperimentalni rezultati dobijeni kod potencimetrijskih titracija i izračunate vrijednosti [L] i n dati su u tabelama 1. i 2. Prikazani rezultati predstavljaju srednje vri-

Tabela 1. Titracija  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  sa 1,3,4,5 - tetrahidroksicikloheksankarboksilatom

$[H]_a = 0,01012 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $(C_M)_0 = 0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $(C_L)_Q = 1,07433 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $5 = 0,541$ ,  
 $v_Q = 10,00 \text{ cm}^3$

V/cm <sup>3</sup>	Titracija Mg (C <sub>H</sub> ) = 0,0 mol dm <sup>-3</sup>				Titracija Ca (C <sub>H</sub> ) <sub>Q</sub> = 0,00037 mol dm <sup>-3</sup>			
	<sup>E</sup> AB mV	<sup>E</sup> BC mV	mol dm <sup>-3</sup>	<sup>N</sup> 3	<sup>E</sup> AB mV	mV	[L] <sub>-</sub> mol dm <sup>-3</sup>	<sup>N</sup>
0,30	97,66	5,82	0,0250	0,134	93,50	9,94	0,0217	0,195
0,40	97,53	5,48	0,0335	0,168	93,70	9,30	0,0293	0,249
0,50	97,47	5,27	0,0418	0,202	93,90	8,77	0,0369	0,299
0,60	97,44	5,08	0,0500	0,234	94,13	8,37	0,0444	0,346
0,70	97,43	4,96	0,0580	0,267	94,28	8,08	0,0518	0,393
0,80	97,41	4,82	0,0661	0,297	94,44	7,78	0,0593	0,436
0,90	97,43	4,72	0,0739	0,327	94,59	7,53	0,0667	0,478
1,00	97,44	4,62	0,0817	0,356	94,76	7,32	0,0740	0,520
1,20	97,45	4,46	0,0969	0,414	95,01	6,88	0,0886	0,592
1,40	97,43	4,28	0,1118	0,464	95,24	6,58	0,1027	0,666
1,60	97,50	4,14	0,1262	0,514	95,48	6,24	0,1168	0,727
1,80	97,52	4,00	0,1404	0,560	95,69	5,97	0,1304	0,788
2,00	97,57	3,90	0,1540	0,608	95,84	5,74	0,1437	0,846
2,50	97,62	3,66	0,1865	0,716	96,24	5,22	0,1759	0,973
3,00	97,73	3,41	0,2172	0,804	96,54	4,74	0,2067	1,071
3,50	97,81	3,22	0,2459	0,888	96,80	4,39	0,2353	1,166
4,00	97,89	3,08	0,2724	0,973	97,01	4,08	0,2624	1,246
4,50	97,93	2,89	0,2981	1,031	97,19	3,80	0,2881	1,314
5,00	98,01	2,77	0,3217	1,100	97,34	3,61	0,3117	1,392
5,50	98,02	2,71	0,3432	1,185	97,49	3,44	0,3340	1,465
6,00	98,07	2,56	0,3648	1,225	97,57	3,23	0,3551	1,529
6,50	98,12	2,46	0,3847	1,278	97,68	3,10	0,3756	1,571
7,00	98,15	2,35	0,4039	1,317	97,77	2,96	0,3947	1,620
7,50	98,19	2,28	0,4215	1,371	97,85	2,82	0,4131	1,659
8,00	98,14	2,19	0,4386	1,407	97,92	2,70	0,4303	1,698
8,50	98,39	2,14	0,4543	1,462	98,00	2,60	0,4466	1,741
9,00	98,42	2,08	0,4695	1,506	98,02	2,53	0,4616	1,797
9,50	98,44	2,03	0,4838	1,553	98,09	2,43	0,4766	1,825
10,00	98,46	1,96	0,4979	1,58.1	98,14	2,27	0,4922	1,800

Tabela 2. Titracija Sr i Ba<sup>2+</sup> sa 1,3,4,5 - tetrahidroksicikloheksankarboksilatom[H]<sub>a</sub> = 0,01012 mol dm<sup>-3</sup>, (C<sub>M</sub>)<sub>Q</sub> = 0,050 mol dm<sup>-3</sup>, (C<sub>L</sub>)<sub>Q</sub> = 1,07433 mol dm<sup>-3</sup>,  $\beta_6 = 0,541$ ,v<sub>Q</sub> = 10,00 cm<sup>3</sup>

v/cm	Titracija Sr (C <sub>H</sub> ) <sub>0</sub> = 0,00165 mol dm <sup>-3</sup>				Titracija Ba <sup>2+</sup> (C <sub>H</sub> ) <sub>Q</sub> = 0,0 mol dm <sup>-3</sup>			
	<sup>E</sup> <sub>A B</sub>	<sup>E</sup> <sub>B C</sub>	[L]		<sup>E</sup> <sub>A B</sub>	<sup>E</sup> <sub>B C</sub>	[L]	
	mV	mV	mol dm <sup>-3</sup>	mol dm <sup>-3</sup>	mV	mV	mol dm <sup>-3</sup>	mol dm <sup>-3</sup>
0,40	95,86	6,97	0,0338	0,128				
0,50	96,32	6,24	0,0425	0,154				
0,60	96,61	5,76	0,0510	0,180				
0,70	97,00	5,42	0,0593	0,206	99,51	2,78	0,0632	0,156
0,80	97,16	5,14	0,0676	0,231	99,71	2,70	0,0718	0,173
0,90	97,30	4,90	0,0757	0,255	99,71	2,63	0,0802	0,190
1,00	97,44	4,68	0,0838	0,276	99,67	2,58	0,0885	0,207
1,20	97,60	4,33	0,0995	0,322	99,59	2,48	0,1047	0,239
1,40	97,72	4,13	0,1147	0,364	99,56	2,40	0,1203	0,270
1,60	97,84	3,94	0,1295	0,406	99,51	2,31	0,1356	0,297
1,80	97,90	3,76	0,1439	0,443	99,49	2,23	0,1504	0,323
2,00	97,98	3,60	0,1580	0,478	99,41	2,16	0,1648	0,348
2,50	98,11	3,31	0,1912	0,565	99,39	2,03	0,1987	0,410
3,00	98,22	3,06	0,2223	0,639	99,36	1,91	0,2303	0,463
3,50	98,17	2,82	0,2517	0,696	99,33	1,78	0,2600	0,505
4,00	98,38	2,69	0,2785	0,768	99,32	1,71	0,2873	0,555
4,50	98,42	2,53	0,3042	0,820	99,29	1,61	0,3133	0,589
5,00	98,46	2,41	0,3281	0,875	99,29	1,56	0,3372	0,634
5,50	98,54	2,32	0,3502	0,934	99,36	1,45	0,3605	0,650
6,00	98,58	2,21	0,3716	0,975	99,34	1,39	0,3818	0,680
6,50	98,63	2,13	0,3914	1,024	99,35	1,34	0,4019	0,711
7,00	98,67	2,04	0,4104	1,061	99,38	1,25	0,4215	0,716
7,50	98,70	1,96	0,4284	1,096	99,38	1,22	0,4392	0,749
8,00	98,72	1,89	0,4454	1,131	99,36	1,18	0,4562	0,773
8,50					99,38	1,13	0,4726	0,787
9,00					99,37	1,12	0,4874	0,826
9,50					99,38	1,08	0,5020	0,842
10,00					99,38	1,06	0,5156	0,870

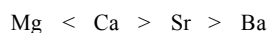
jednosti od najmanje tri titracije za svaki ispitivani sistem, pri čemu su se elektromotorne sile E<sub>Ag</sub> i kod ponovljenih titracija reprodukovale obično unutar 0,1 mV.

U posmatranom području koncentracije slobodnog liganda (do oko 0,5 mol dm<sup>-3</sup>) magnezium, kalcium i stroncium grade po tri, a barium dva kompleksa. Konstan-

Tabela 3. Konstante stabilnosti 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilato-kompleksa

Metalnjon	$\log C_f / (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3)$	$\log (/L / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3)$	$\log (/L / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3)$
	0,76 ± 0,02	0,49 ± 0,06	1,21 ± 0,06
	1,02 ± 0,02	1,13 ± 0,03	1,60 ± 0,03
	0,60 ± 0,02	0,36 ± 0,03	0,77 ± 0,03
Ba <sup>2+</sup>	0,38 ± 0,02	0,32 ± 0,03	

te stabilnosti kompleksa i njihove standardne greške date su u tabeli 3. Svi nagrađeni kompleksi su vrlo slabi, a njihova stabilnost prolazi kroz maksimum kod kompleksa kalciua



Ovakav red stabilnosti K. B. Vatsimirskii<sup>12</sup> nalazi kod vezivanja jona zemnoalkalnih metala sa viševalentnim anjonima. Prema raspoloživim literaturnim podacima<sup>2</sup>, međutim, ovakav red stabilnosti se može uočiti kod gotovo svih monoligandnih kompleksa zemnoalkalnih metala sa hidroksikarboksilatima (hidroksiacetatima, 2-hidroksi-propionatima, 2-hidroksi-2-metilpropionatima, 2, 3-dihidroksi-propionatima) za razliku od kompleksa sa nesupstituisanim karboksilatima (formiatima, acetatima, propionatima, butiratima) gdje stabilnost opada u nizu Mg<sup>2+</sup> > Ba<sup>2+</sup> kako K. B. Vatsimirskii predviđa za komplekse zemnoalkalnih metala sa malim ligandima. Odavde bi se moglo zaključiti, da oksigen hidroksil-grupe u Ugandu više stabilizuje komplekse kalciua, a prisustvo cikloheksanskog prstena ovaj red stabilnosti ne remeti. Zaključivanje bi sigurno bilo potpunije da su poznate i sve više konstante stabilnosti ovih kompleksa, jer bi posmatrani red stabilnosti mogao tada biti i drugačiji.

Iz dobijenih vrijednosti konstanti <sup>A</sup> se takođe može vidjeti da su, i pored manje baznosti liganda, kompleksi magneziuma, kalciua, stronciuma i bariuma s 1,3,4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilatim slične stabilnosti kao i kompleksi ovih metala sa 2-hidroksi-2-metilpropionatom (za koje  $\log C_f / (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3)$  iznose 0,81; 0,92; 0,55 i 0,36 pri jonskoj sili 1,0 mol dm<sup>-3</sup>).

Upoređivanje, istina, nije sasvim adekvatno, jer su konstante stabilnosti kompleksa sa ova dva liganda određene pri različitim jonskim silama. I pored toga, međutim, može se vidjeti da su viši kompleksi zemnoalkalnih metala sa 1,3,4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilatim manje stabilni od 2-hidroksi-2-metilpropionata, kao što je to slučaj i kod kompleksa cinka (II) i kadmiuma (II).

Autori izražavaju veliku zahvalnost Prof. dr I. Filipoviću na ustupljenom računarskom programu.

## LITERATURA

1. H. S c h u r m a n s , H. T h u n and F. V e r b e e k , J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 1759.
2. A. E. M a r t e l l and R. M. S m i t h , Critical Stability Constants, Volume 3, Plenum Press, N. York, 1977.
3. W. O o g h e , H. T l i u n , and F. V e r b e e k , Anal. Chim. Acta, 39 (1967) 397.
4. G. D o k o v i ć i J. S a v i ć , Glasnik hem. i teh., 27/28 (1981-82).
5. J. S a v i ć i M. S a v i ć , Glasnik hem. i teh. BiH, 26 (1979) 5.
6. S. F r o n a e u s , Acta Chem. Scand., 6 (1952) 100.
7. R. G. C h o p p i n and J. A. C h o p o o r i a n , J. Inorg. Nucl. Chem., 22 (1961) 97.
8. H. T h u n and F. V e r b e e k , J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 1813.
9. J. S a v i ć and M. S a v i ć , Glasnik hem. i teh. BiH, 19/20 (1971-72) 31; ibid. 21/22 (1973-74) 17.
10. S. F r o n a e u s , Acta Chem. Scand., 4 (1950) 72.
11. R. S. T o b i a s and M. Y a s u d a , Inorg. Chem., 2 (1963) 1307.
12. K. B. Y a t s i m i r s k i i i V. P. V a s i l i e v , Konstanti nestoikosti kompleksnih soedinjenii, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva, 1959, str. 66.
13. F. V e r b e e k and H. T h u n , Anal. Chim. Acta, 33 (1965) 378.

## SUMMARY

The Stability Constants of 1, 3, 4, 5-Tetrahydroxycyclohexanecarboxylate Complexes of the Alkaline Earth Metals

J. Savić, G. Đoković and M. Savio

Stability constants of 1, 3, 4, 5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylate complexes of Mg (II), Ca (II), Sr (II), and Ba (II) have been obtained potentiometrically by determining the concentration of the free ligand in complex solutions. The measurements have been performed at a constant ionic strength of  $2.00 \text{ mol dm}^{-3}$  and temperature of  $(298.2 \pm 0.1) \text{ K}$ .

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

Received May 23, 1983.

IZOMERIZACIJA 3,3—DIMETILBUTENA—1 NA LOMONTITIMA I STILBITIMA

J. Penavin, B. Škundrić

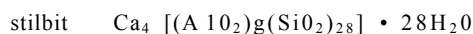
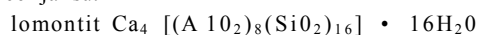
TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET BANJA LUKA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 16. maja 1986.

Ispitivana su katalitička svojstva lomontita i stilbita (iz okolice Višegrada, sa odnosom  $SiO_2/Al_2O_3$  2,26, odnosno 3,27), a takođe i uzorci modificirani uvođenjem Ni, Co, Mn, Fe, Cu i H u izvorni zeolit. Praćena je kinetika izomerizacije 3,3-dimetilbutena-1 kao reakcija prvoga reda u statičkom sistemu, a analiza reakcione smjese je vršena gas hromatografskom analizom. Pokazalo se da je lomontit aktivniji od stilbita i pored nižeg omjera  $SiO_2/Al_2O_3$ . Zamjena kationa u lomontitu malo, ili nikako ne utiče na katalitičku aktivnost, a Co i Ni u stilbitu ubrzaju izomerizaciju za 130 i 250 puta. Na osnovu tipa produkata izomerizacije konstatovano je da su na površini prirodnih i modificiranih zeolita prisutni samo slabo kiseli aktivni centri.

Na više mjesta u Bosni i Hercegovni pojavljuju se naslage zeolita kao žilice i nakupine u pukotinama i šupljinama prateći najčešće bazične magmatske stijene<sup>1</sup>. Kako je rastao značaj i interes općenito za zeolitima, rastao je i interes za osobinama naših prirodnih zeolita.

U ovom radu su za ispitivanje katalitičkih svojstava odabrani lomontit i stilbit, jer se sastav idealne jedinične ćelije ova dva zeolita razlikuje samo po odnosu  $SiO_2/Al_2O_3$ . Oba zeolita su kalcijevi alumosilikati i po Breck-u formule idealnih jediničnih ćelija su:



Kao test reakcija odabrana je izomerizacija 3,3-dimetilbutena-1 (3,3—DMB-1), jer ova reakcija osim što daje podatak o aktivnosti katalizatora za reakcije izomerizacije, može dati i vrijedne informacije o kiselosti površine na kojoj se reakcija odvija. Izomeri-

zacija 3,3-DMB-1 na slabo kiselim aktivnim centrima površine ide preko nastanka sekundarnog karbonijum jona koji se pregrađuje u stabilniji terciarni karbonijum jon, a ovaj gubitkom protona, daje kao konačne produkte 2,3-dimetilbuten-1 (2,3-DMB-1) i 2,3-dimetilbuten-2 (2,3-DMB-2)<sup>A</sup>. Na jače kiselim centrima na površini zeolita, mehanizam ide preko manje stabilnog primarnog karbonijum jona, a kao produkti nastaju metilpenteni<sup>A</sup>, a može doći i do krekina reaktanta u lakše ugljikovodike.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Kao katalizatori su korišteni prirodni lomontit i stilbit iz nalazišta u okolici Višegrada, a takođe i katalizatori dobiveni od prirodnog lomontita i stilbita tako što su ishodni kationi djelomično zamjenjeni niklom, kobaltom, željezom, manganom, bakrom i amonijum jonom.

Zamjena kationa je izvršena tako daje prirodni zeolit prvo preveden u NH<sup>A</sup>-formu jonskom zamjenom iz 1 mol/dm<sup>3</sup> otopine NH<sub>4</sub>Cl (2,0 g zeolita na 20,0 ml NH<sub>4</sub>Cl). Zamjena je izvršena na sobnoj temperaturi u trajanju od 24 sata i uz stalno miješanje. Nakon filtriranja i pranja do negativne reakcije na hlorid jon, uzorak je sušen na 383 K i čuvan iznad zasićene otopine Ca(NO<sub>3</sub>)<sup>A</sup>. U ovako pripravljen uzorak (NH<sup>A</sup>-forma), ponovo jonskom zamjenom, uvedeni su joni pomenutih metala. Zamjena je vršena iz 1 mol/dm<sup>3</sup> otopina nitrata i sulfata metala na isti način kao i kada je pripremana NHA-forma. Jedan uzorak Fe-stilbita je pripreman iz 0,1 mol/dm<sup>3</sup> otopine FeSO<sub>4</sub>. Rezultati kompletne hemijske analize prirodnog lomontita i stilbita dati su u Tabeli 1, a u Tabeli 2 za modificirane lomontite i stilbite, dati su odnos SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i stepen zamjene uvedenog kationa.

TABELA 1  
Hemijski sastav prirodnih zeolita, lomontita i stilbita iz okolice Višegrada

KOMPONENTA	LOMONTIT	sadržaj u %	
		LOMONTIT	STILBIT
SiO <sub>2</sub>	48,34		53,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,36		16,44
CaO	13,16		9,43
MgO	0,15		0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,99		0,52
FeO	-		0,10
Na <sub>2</sub> O	0,65		0,97
K <sub>2</sub> O	0,39		0,33
TiO <sub>2</sub>	-		0,16
H <sub>2</sub> O +	12,88		15,02
H <sub>2</sub> O~	1,86		2,94

Svim pripremljenim katalizatorima određena je specifična površina. Specifična površina je određena BET metodom, adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota. Rezultati su dati u tabeli 2.

TABELA 2  
Stepen zamjene uvedenog kationa, odnos SiC"/AljO-j i specifične površine modificiranih lomontita i stilbita

zeolit	stepen zamjene/%	odnos SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	specifična površina/
lomontit		2,26	14,6
Ni - lomontit	48,0	2,28	12,1
Co - lomontit	34,3	2,25	11,6
Mn - lomontit	60,0	2,34	11,5
Cu - lomontit	24,8	2,28	23,4
Fe - lomontit	38,6	2,26	23,2
NH A-lomontit	24,8	2,65	16,7
stilbit		3,27	38,0
Ni - stilbit	41,1	3,30	62,5
Co - stilbit	29,3	3,25	59,7
Fe - stilbit (I)	39,2	3,21	59,8
Fe - stilbit (II)	12,8	3,32	51,3

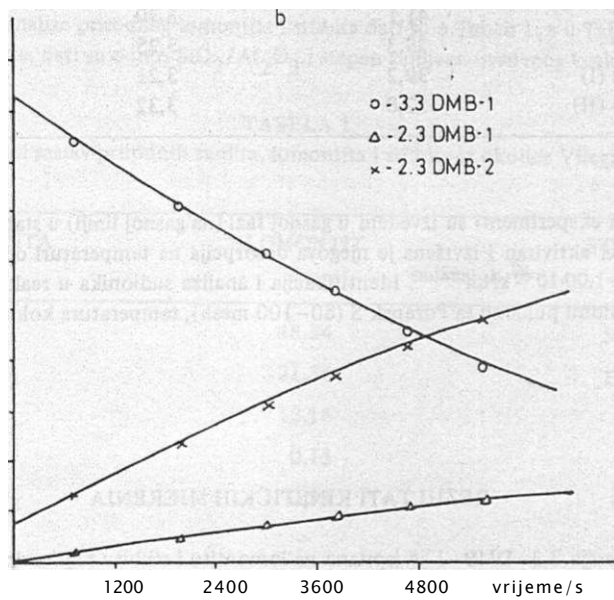
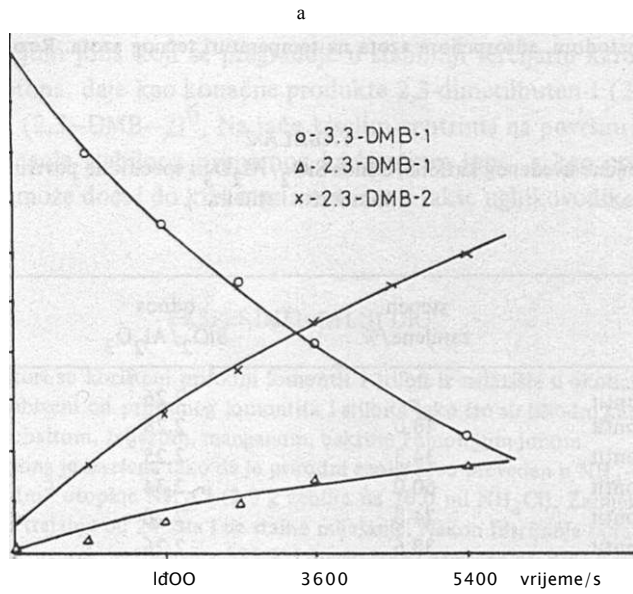
Kinetički eksperimenti su izvedeni u gasnoj fazi (na gasnoj liniji) u statičkom sistemu. Katalizator je termički aktiviran i izvršena je njegova desorpcija na temperaturi od 673 K i uz vakuum od  $1,33 \cdot 10^{-6}$  -  $1,00 \cdot 10^{-7}$  kNm<sup>-2</sup>. Identifikacija i analiza sudionika u reakciji vršena je gas hromatografski uz kolonu punjenu sa Porapak S (80-100 mesh), temperatura kolone je bila 438 K.

#### REZULTATI KINETIČKIH MJERENJA

Izomerizacija 3,3-DMB-1 je ispitana na lomontitu i stilbitu i njihovim modifikacijama nastalim uvođenjem kationa Ni, Co, Fe, Mn i Cu u lomontit i Ni, Co i Fe u stilbit. Kao katalizatori poslužile su i H-forme stilbita i lomontita nastale termičkom obradom NH"-forme zeolita. Reakcija izomerizacije 3,3-DMB-1 praćena je u temperaturnom intervalu od 388 do 518 K. Kao produkti izomerizacije 3,3-DMB-1 na korištenim katalizatorima i u ovom području temperatura nastaju samo 2,3-DMB-1 i 2.3-DMB-2. Reakcija slijedi kinetiku prvoga reda.

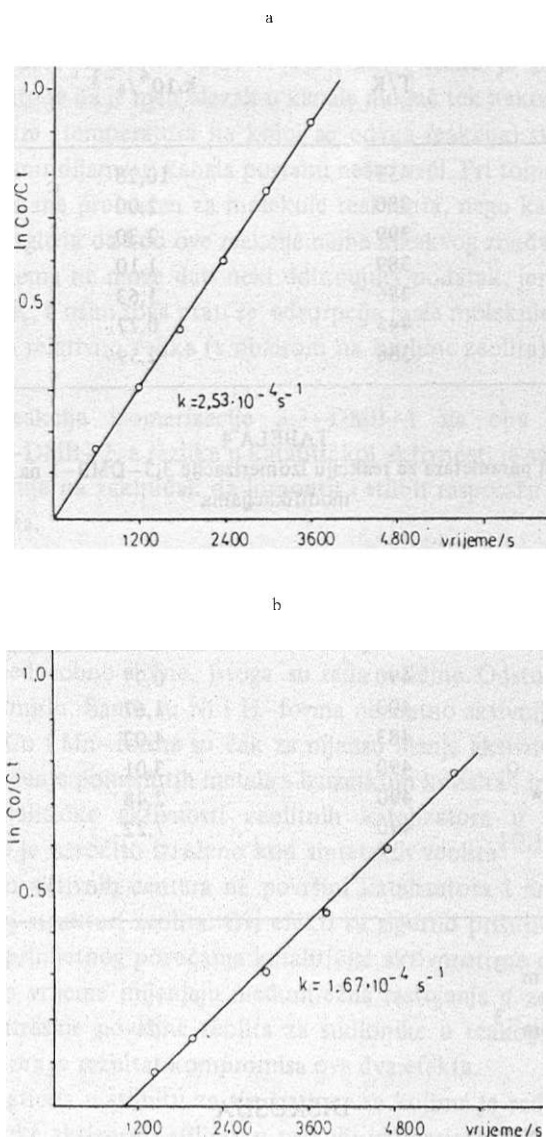
Tipičan oblik funkcionalne zavisnosti sastava reakcione smjese o vremenu dat je na primjeru reakcije izomerizacije 3,3-DMB-1 na Ni-lomontitu i Ni-stilbitu kao katalizatorima, slika 1.





Slika 1. Izomerizaciji 3,3-dimetilbutena-1.  
a) Katalizator Ni-lomontit.  $T = 391\text{K}$   
b) Katalizator Ni-stilbit.  $T = 403\text{K}$

Logaritam  $C_0/C_t$  kao funkcija vremena može poslužiti i za grafičko određivanje konstante brzine reakcije, a dobivena linearna zavisnost je i dokaz da se radi o reakciji prvoga reda. Ova funkcionalna zavisnost za istu reakciju i za iste katalizatore data je na slici 2, kao predstavnik ovog načina prikazivanja rezultata.



Slika 2. Izomerizacija 3,3-dimetilbutena-1.

a) Katalizator Ni-lomontit.  $T = 391\text{K}$

b) Katalizator Ni-stilbit.  $T = 403\text{K}$

Pregled kinetičkih parametara u reakciji izomerizacije 3,3-DMB-1 na lomontitima nalazi se u tabeli 3, a na stilbitima u tabeli 4.

TABELA 3  
Pregled kinetičkih parametara za reakciju izomerizacije 3,3-DMB-1 na lomontitu i njegovim modifikacijama

katalizator	T/K	$k \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k^{-1} 10^4 / \text{s}^{-1}$ T= 391K
lomontit	451	10,28	2,04
Ni - lomontit	380	2,00	2,53
Co - lomontit	399	2,30	1,96
Fe - lomontit	389	1,10	1,15
Mn - lomontit	386	1,63	1,81
Cu - lomontit	445	0,77	0,29
Ni <sub>4</sub> -lomontit	388	2,59	2,76

TABELA 4  
Pregled kinetičkih parametara za reakciju izomerizacije 3,3-DMB-1 na stilbitu i njegovim modifikacijama

katalizator	T/K	$k \cdot 10^4 / \text{s}^{-1}$	$k^{-1} 10^4 / \text{s}^{-1}$ T= 518K
stilbit	490	0,97	1,07
Ni - stilbit	403	1,67	249,67
Co - stilbit	483	4,02	130,65
Fe - stilbit (I)*	490	3,01	3,30
Fe - stilbit (II)**	490	2,48	2,72
NH <sub>4</sub> -stilbit	490	7,22	7,90
lomontit			25,44

\*  $C_{p_e s 0 4} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$

\*\*  $C_{p_e s 0 4} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

#### DISKUSIJA

Ukoliko bi predviđanje katalitičke aktivnosti lomontita i stilbita za reakciju izomerizacije 3,3-DMB-1 zasnivali na razlikama u njihovom hemijskom sastavu, onda bi stilbit morao biti aktivniji, jer ima veći odnos Si/Al. Eksperiment međutim pokazuje

upravo obrnuto. Objašnjenje za ovakvo ponašanje moguće je potražiti u činjenici daje kod lomontita unutrašnja površina zeolita mnogo pristupačnija nego kod stilbita. Promjeri kanala koji vode u unutrašnju strukturu zeolita kod lomontita i stilbita idealnog sastava (od kationa prisutan samo kalcij) i na običnoj temperaturi su takvi da bi unutrašnja struktura zeolita ostala nepristupačna molekulama reaktanta. Lomontit naime raspolaže samo sa jednim tipom kanala promjera  $0,46 \times 0,63$  nm, a stilbit sa dva tipa kanala sa promjerima  $0,41 \times 0,62$  i  $0,27 \times 0,57$  nm<sup>5</sup>. Kako je promjer 3,3-DMB-1  $0,47 \times 0,66$  nm očito je daje njen ulazak u kanale moguć tek nakon što se pod uticajem povišene temperature (temperatura na kojoj se odvija reakcija) struktura zeolita malo "deformira", odnosno dijometri kanala postanu nešto veći. Pri tome nešto širi kanal kod lomontita prije postane prohodan za molekule reaktanta, nego kanali kod stilbita. Uži kanal kod stilbita izgleda da kod ove reakcije nema nikakvog značaja. Specifična površina kod ovog problema ne može dati neki odlučujući podatak, jer se mjerenje po BET metodi vrši kod 77K, a osim toga prati se adsorpcija male molekule, azota. Nasuprot tome 3,3-DMB-1 je relativno velika (s obzirom na šupljine zeolita) i k tome još i razgrnata molekula.

Produkti reakcije izomerizacije 3,3-DMB-1 na oba prirodna zeolita su 2,3-DMB-1 i 2,3-DMB-2, a razlika u katalitičkoj aktivnosti je samo u brzini nestanka reaktanta. To upućuje na zaključak da lomontit i stilbit raspolažu samo sa relativno slabim kiselim centrima.

Nakon uvođenja novih kationa u lomontit ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i NHJ) i stilbit ( $\text{Ni}$ ,  $\text{CoA}$ ,  $\text{FeA}$  i  $\text{NH}_4$ ) dobiju se katalizatori koji se međusobno po ponašanju malo razlikuju. Katalizatori dobiveni zamjenom kationa u lomontitu imaju aktivnosti koje su međusobno slične, istoga su reda veličine. Odstupajedino Cu—forma i to u negativnom smislu. Samo su Ni i H—forma neznatno aktivnije od nesupstituiranog lomontita, a Fe, Co i Mn—forma su čak za nijansu manje aktivne od izvornog zeolita. Poznato je da uvođenje pomenutih metala s izuzetkom kobaltaA ima za posljedicu osjetno povećanje katalitičke aktivnosti zeolitnih katalizatora u reakciji izomerizacije 3,3-DMB-1, a to je naročito izraženo kod sintetskih zeolitaA<sup>11</sup>. To su efekti povezani sa migracijom aktivnih centara na površini katalizatora i načinom kompenzacije naboja u kristalnoj strukturi zeolita. Ovi efekti su sigurno prisutni i kod supstituiranih lomontita, ali do primjetnog povećanja katalitičke aktivnosti ne dolazi, vjerovatno radi toga, što se u isto vrijeme mijenjaju međumrežna rastojanja u zeolitu<sup>12</sup>, mijenja se pristupačnost unutrašnje površine zeolita za sudionike u reakciji i dobivena aktivnost zeolitnog katalizatora je rezultat kompromisa ova dva efekta.

Zamjena kationa u stilbitu za sve katione sa kojima je rađeno ima za posljedicu povećanje katalitičke aktivnosti stilbita u reakciji izomerizacije 3,3-DMB-1. Međutim sada je efekat koji izazovu pojedini kationi različit. Željezo i NHA-forma ubrzaju izomerizaciju relativno malo, 3 do 8 puta, a kobalt i niki jako 130 do 250 puta. Opšti trend porasta katalitičke aktivnosti može se objasniti kao i kod lomontita. Za naglašenu razli-

ku u aktivnosti za različite katione izgleda da treba uzeti u obzir barem još jedan efekat. Premda su detalji strukture dehidriranog stilbita nedovoljno istraženi, pretpostavlja se da pri dehidrataciji stilbita u kanalima mogu zaostati neki od kationa i na taj način do različitog stepena blokirati otvore. Poznato je npr. daje Ca koji koordinira sa molekulama vode često lociran u šupljinama koje nastaju na presjecima kanala<sup>131A1</sup>. Može se pretpostaviti da niz supstituiranih stilbita, a svi iz opisanih razloga znatno su aktivniji od prirodnog stilbita, promjenom kationa i njegove lokacije u kanalima, mijenjaju dostupnost reaktanta na unutrašnje površine pa da se na taj način znatnije mijenja i katalitička aktivnost za izomerizaciju 3,3-DMB-1.

Različit stepen zamjene željeza u stilbitu, 39,2 i 12,8% dao je očekivani rezultat, odnosno sa porastom sadržaja željeza u zeolitu rasla je i njegova katalitička aktivnost u reakciji izomerizacije 3,3-DMB—1.

Tip kiselili mjesta na površini supstituiranih stilbita ostaje isti kao i kod lomontita i kod nesupstituiranog stilbita što se može konstatovati na osnovu činjenice da su produkti izomerizacije ponovo samo 2,3-DMB-1 i 2,3-DMB-2.

#### ZAHVALE

Zahvaljujemo se SIZ-u nauke BiH uz čiju finansijsku pomoć je ovaj rad obraden.

Zahvaljujemo se doc. dr Galibi Sijarić i dr Miri Studen-Sibenik koje su nam stavile na raspolaganje uzorke prirodnog lomontita i stilbita.

#### LITERATURA

1. F. Trube lja, M. Šibenik - Studen, G. Sijarić, Geol. glasnik, 21 (1976) 95.
2. M. Šibenik - Studen, G. Sijarić, Glasnik zemaJ. muzeja Sarajevo, N.S. sv. XVI (1977) 13.
3. M. Šibenik - Studen, G. Sijarić, D. Vujnović, Glasnik Zemalj. muzeja Sarajevo, N.S. sv. XVII (1978) 85.
4. M. Šibenik - Studen, G. Sijarić, Glasnik Zemalj. muzeja Sarajevo, N.S. sv. - XX (1980/81) 5.
5. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Wiley - Interscience (1974).
6. M. S. Currell, B. W. Noller, C. Kember, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72 (1976) 2512.
7. W.O. Haag, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 2471.
8. W.O. Haag, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 2488.
9. H. Hoser, S. Krzyzanowski, J. Catal., 38 (1975) 366.

10. C. K e m b a l l, H. F. L e a c h, B. W. M o l l e r, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 69 (1973) 624.
11. J. P e n a v i n, B. Š k u n d r i ć, Rad u štampi.
12. B. Š k u n d r i ć, G. S i j a r i ć, Rad pripremljen za štampu.
13. M. S l a u g h t e r, Amer. Mineral., 55 (1970) 387.
14. B. G a l i i, Acta Crystallogr. B., 27 (1971) 833.

## SUMMARY

THE ISOMERIZATION OF 3,3-DIMETHYLBUT—1-ENE OVER  
LAUMONTITES AND STILBITES

J. Penavin, B. Skundrić

The catalytic properties of natural laumontite and stilbite (from Višegrad surroundings with  $\text{SiO}^{\wedge}/\text{Al}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}$  ratio 2.26 and 3.27 respectively) were studied and also of modified Ni, Co, Mn, Fe, Cu and H-laumontites and Ni, Co, Fe and H-stilbites prepared from the original samples. The experiments of isomerization of 3,3-dimethylbut-1-ene were carried out in static system with the kinetic data resulting from gaschromatographic analysis of reaction mixtures. The natural laumontite was much more active than the natural stilbite in spite of lower  $\text{SiO}^{\wedge}/\text{Al}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}$  ratio. The introduction of metal cations had no significant effect upon the catalytic activity but Co- and Ni-stilbite are more active than original natural stilbite. The rate of isomerization of 3,3-dimethylbut-1-ene on Co- and Ni-stilbite samples was accelerated 130 and 250 times. Kinetic course of the reaction of isomerization 3,3-dimethylbut-1-ene and distribution of products indicate presence of weak acid centers on the zeolite surface.

FACULTY OF TECHNOLOGY  
UNIVERSITY OF BANJA LUKA,  
BANJA LUKA, YUGOSLAVIA

Received May 16. 1986.

DEHIDROGENIZACIJA NA  $UO_2-7A1_2O_3$ , KATALIZATORU

B. Škundrić i T. Ribar

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

Primljeno 10. oktobra 1985.

Praćena je konverzija izopropanola u aceton na  $UO_2-A_2O_3$  katalizatoru, kao jedna od paralelnih reakcija koje se odvijaju na ovom katalizatoru kada je reaktant izopropanol. Reakcija je praćena u integralnom, protočnom reaktoru kod temperature od 693 K i uz pritisak od 101,325 kPa. Reakcioni produkt je određivan refraktometrijski. Katalizator je periodično regeneriran oksidacijom u struji vazduha kod 773 K. Radi visokog sadržaja volatilnih produkata iskorištenje na aceton je dosta nisko, ali sadržaj acetona u kondenzatu može porasti i na 95%. Nastanak acetona je praćen i kao funkcija protoka, čije vrijednosti su tako odabrane daje uhvaćen prelaz iz područja gdje je reakcija limitirana aktivnošću katalizatora u područje gdje tu ulogu preuzima protok reaktanta. Diskutiran je i proces regeneracije katalizatora, sa posebnim osvrtom na ulogu vodonika u procesu starenja katalizatora.

Katalitička dehidratacija nižih alifatskih alkohola kao što je izopropanol na aluminijum oksidu, bila je predmet mnogih istraživanja. Glavni produkti dehidratacije su eter i propen. Uporedo sa dehidratacijom, odvija se u prilično manjoj mjeri i dehidrogenizacija izopropanola, dajući aceton. Nanošenjem metalnih oksida, a specijalno oksida VI podgrupe periodnog sistema na aluminijev oksid, često unosi specifičnost u ponašanje takvog katalizatora. U literaturi nema mnogo podataka o katalitičkoj aktivnosti uranovih oksida. Oksidni uranski katalizatori spominju se kod reakcija izotopske razmjene, polimerizacije<sup>1</sup>, razlaganja<sup>2</sup>, oksidacije<sup>3</sup>, pa i kod reakcija dehidrogenizacije. Pretpostavili smo da će doći do povećane konverzije izopropanola u aceton korištenjem  $UO_2-TAIAQA$  katalizatora.

## EKSPERIMENTALNI DIO

Nosač katalizatora je uvijek bio  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i pripremanje na način koji je već bio opisan. Nosač je bio u formi tableta promjera 0,8 cm i prosječne težine od cca 0,29 g. UAOg je nanošen na  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tako što su tablete potapane u 1% otopinu  $\text{UO}_2$  u koncentrovanj azotnoj kiselini (1% s obzirom na čisti uran) i nakon 24 sata stajanja tečna faza je pažljivo otparena. Sušenje je vršeno na 373 K uz blagi vakuum u toku 3 do 5 sati, a nakon toga je žarenjem na 723 K do žute, odnosno narandžaste boje,  $\text{UO}_2$  preveden u UOA. Sadaje temperatura žarenja povećana na 1173-1273 K u trajanju od 10-12 sati, pri čemu je UOA trebao da pređe u UAOg (odnos ILAAOA bio je 1:100).  $\text{MoO}_3\text{—SiO}_2$  je takode nanošen na isti nosač katalizatora,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a polazilo se od svježe pripravljene (3-silikomolibdenske kiselina. Čista čvrsta /3-silikomolibdenska kiselina se otopi u malo vode i u ovaj rastvor potope tablete nosača. Ponovo je vođeno računa da odnos, sada  $\text{Mo/AAOA}$  bude 1:100. Nakon 24 sata se pažljivo suši 1,5 sati na 323 K uz blagi vakuum, a nakon toga 2 sata žari na 623 K, takode uz blagi vakuum. Ovim tretmanom izazove se raspad /3-silikomolibdenske kiselina na  $\text{MoO}_3$  i  $\text{SiO}_2$ .

Konverzija izopropanola je praćena u integralnom, protoćnom reaktoru. Rađeno je sa slojem katalizatora od 8 cm ili cca 20 g, a ispred i iza sloja katalizatora bilo je još po 8 cm staklenih perli. Reakcioni produkti čije vrelište je iznad 273 K, hvatani su nakon što je smjesa hlađena, prvo vodom u hladilu, a zatim smjesom vode i leda. Analizaje vršena refraktometrijski.

Regeneracija katalizatora je vršena tako da je preko katalizatora u reaktoru prođuvan vazduh na temperaturi od 773 K. u trajanju od 10 sati.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Većina eksperimenata je rađeno sa UAOg na  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru. Na osnovu rezultata navedenih u tabelama 1 i 3 može se registrovati relativno malo molsko iskorišćenje nastanka acetona iz izopropanola na ovom katalizatoru. Osnovni razlog za ovo je reakcija nastanka gasovitog propena i etera koja se odvija paralelno sa ovom reakcijom. Međutim težište interesa ovog rada bilo je samo na reakciji nastanka acetona koja se odigrava istovremeno sa pomenutim reakcijama. Sa druge strane postotak acetona u kondenzatu, u zavisnosti od uslova vođenja eksperimenata; može biti veoma visoko (ćak 95%).

Kod izbora temperature eksperimenata trebalo je uzeti u obzir cijeli niz faktora. Bez obzira šta je katalizator, suviše visoka temperatura pomjerila bi paralelnu reakciju potpuno u stranu nastanka propena, a suviše niska, prema nastanku etera. Radi toga je odabrana temperatura od 693 K koja je još uvijek u optimalnom podrućju za katalizator a daje pogodan odnos produkata paralelnih reakcija.

Na UAOg na  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru znatan dio reaktanta pređe u gasovite produkte (uglavnom propen), pa se postotak reakcione smješe u tećnoj fazi, nakon reakcije uz protok od 3 ml/h, kreće od 25 do 40%. U isto vrijeme, uz isti protok reaktanta, procenat acetona u tećnoj fazi se kreće od 35 do 95% i rijetko pada ispod 50%.



Tabela 1

Molsko iskorištenje i stepen konverzije izopropanola u aceton na UjOg-TAAOj katalizatoru. Jedan eksperiment traje 1 sat, protok izopropanolaje 3 ml/h, T = 693 K

Broj eksperim- rimenta	Težina kondenza- ta u gramima	Volumen konden- zata u mililitrima	Procenat acetona u kondenzatu	Molsko iskorištenje u %
1	0,8570	0,70	95,0	36,0
2	1,0630	0,75	80,1	37,6
3	1,1085	0,85	75,2	36,8
4	0,9625	0,90	74,0	32,0
5	0,9590	1,10	83,5	35,2
6	0,9385	1,10	62,3	25,7
7	0,8640	1,00	53,5	20,4
8	0,9095	1,10	54,7	21,7
9	0,9610	1,10	55,5	23,6
10	0,7755	0,90	36,3	12,5

Dva osnovna parametra koji imaju za posledicu smanjenje aktivnosti katalizatora i koji su kontrolisani u ovom radu su povećanje protoka reaktanta i starenje katalizatora. Prvi je bilo moguće kontrolisano mijenjati, a drugi se je mogao samo registrirati. Veoma je interesantno posmatrati uticaj protoka na sadržaj acetona u kondenzatu i na molsko iskorištenje.

Tabela 2

Molsko iskorištenje i stepen konverzije izopropanola u aceton na MoOA-SiCA-TAAOA katalizatoru. Jedan eksperiment traje 1 sat, protok izopropanolaje 6 ml/h, T = 693 K

Broj eksperim- rimenta	Težina kondenza- ta u gramima	Volumen konden- zata u mililitrima	Procenat acetona u kondenzatu	Molsko iskorištenje u %
1	1,1304	1,44	18,2	4,5
2	1,1932	1,52	30,4	8,8
3	1,0414	1,34	37,6	8,6
4	1,2167	1,55	48,0	12,8
5	1,1225	1,43	64,5	15,9
6	1,0362	1,32	54,0	12,2
7	1,3816	1,76	72,5	22,0
8	1,2324	1,57	81,0	21,9
9	1,4208	1,81	81,3	25,3
10	1,2089	1,54	100,0	26,4

Tabela 3

Sumarno molsko iskorištenje i stepen konverzije izopropanola u aceton. Seriju čine 10 eksperimenata od po 1 sat, T = 693 K

Katalizator	Broj serije	Protok u ml/h	Težina kondenzata u gramima	Volumen kondenzata u mililitrima	Procenat acetona u kondenzatu	Molsko iskorištenje u %
U <sup>3</sup> O <sub>8</sub> na 7-A12O <sub>3</sub>	1 <sup>x</sup>	3	9,3985	9,5	66,8	28,1
	2	3	8,6930	9,3	53,8	20,7
	3 <sup>xx</sup>	3	9,7112	9,6	61,3	27,1
	4	3	10,4448	10,3	46,1	21,8
	5 <sup>x</sup>	6	15,2473	15,9	67,1	22,1
	6	6	11,5909	11,8	57,5	14,8
		6	20,5464	24,2	61,3	27,6
	8	6	21,9641	23,6	33,5	15,2
	9 <sup>x</sup>	9	33,0819	36,3	42,3	19,3
	10 <sup>xx</sup>	9	33,9245	35,8	40,1	19,7
	11 <sup>x</sup>	12	45,1570	44,7	28,4	14,5
	12 <sup>xx</sup>	12	42,9165	45,3	28,4	12,9
MoO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> na <u>7<sup>A</sup>1<sup>2</sup>3</u>	13 <sup>x</sup> V Y	6	11,9841	15,3	58,7	15,8
	14	6	9,9029	12,7	51,7	11,0

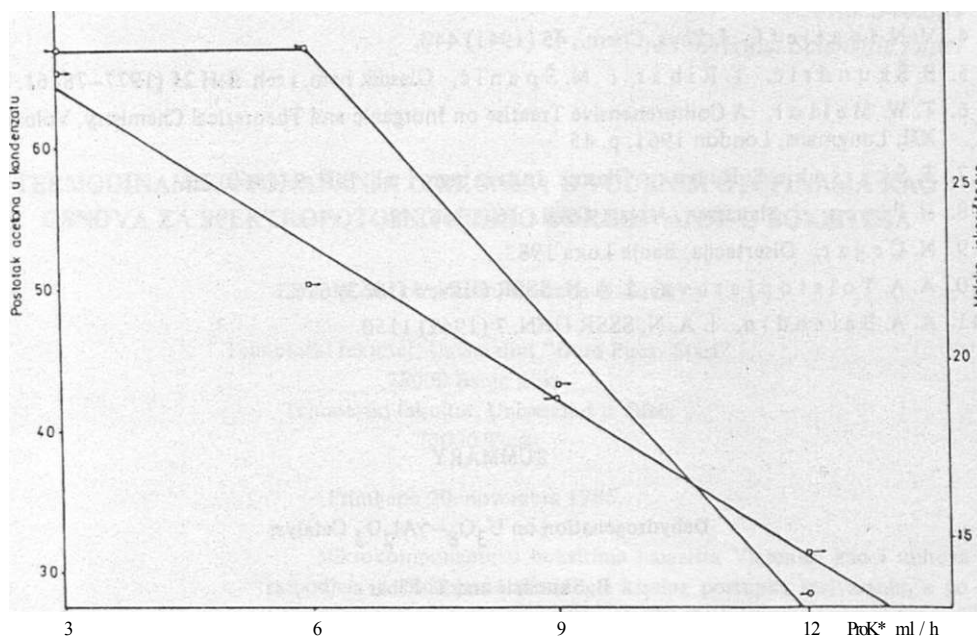
x Svježe pripremljen katalizator

xx Regeneriran katalizator

Sve do protoka od 6 ml na sat, sadržaj acetona je konstantan i iznosi 67%. Nakon ovog protoka, sadržaj acetona u kondenzatu linearno opada sa protokom (sve do 12 ml/h). Ovo pokazuje da kod malog protoka (do 6 ml/h), nastanak acetona određuje aktivnost katalizatora koja očito nije naročito velika, da tek poslije toga, limitirajući faktor je postala brzina protoka alkohola. U isto vrijeme, u istom području protoka reaktanata, molsko iskorištenje opada linearno, a razlog je u tome što na molsko iskorištenje acetona utiču jednovremeno i protok i nastanak drugih produkata.

Gruba predstava o starenju U<sup>A</sup>O<sub>3</sub> katalizatora može se dobiti na osnovu tabela 1 i 3. Treba obratiti pažnju i na činjenicu da se regeneracijom aktivnost katalizatora dovede skoro na nivo svježe pripremljenog uzorka. Ovo bi moglo značiti da u toku reakcije ne dolazi do bilo kakvih ireverzibilnih promjena, odnosno da se ne mijenja struktura katalizatora, nego vjerovatno samo valentno stanje urana u reakciji sa nastalim vodikom i mehanička zagađenost površine aktivnog materijala produktima npr. krekinga, koji se takođe odvija u malom obimu. U prilog ovom govori činjenica daje za regeneraciju do-

voljno preko katalizatora na 773 K provoditi vazduh. Očito je da se pri ovoj operaciji niži oksidi urana prevedu ponovo u  $U_3O_8$ , a nataloženi ugljik izgori u struji vazduha.



Slika 1. Zavisnost molskog iskorištenja i sadržaja acetona u kondenzatu od brzine protoka izopropilnola. Katalizator je  $U_3O_8-7Al_2O_3$ .  $T = 693$  K. Podaci se odnose na svježe pripremljen katalizator i prosječnu vrijednost serije mjerenja (10 eksperimenata po 1 sat).

Uloga u reakciji nastalog vodonika, odnosno njegova redukciona moć, s obzirom na katalizator, lijepo se može vidjeti kod eksperimenata sa MOOA-SKA-TAAOA katalizatorom. (tabela 2). MoO<sub>3</sub> je katalizator efikasan za reakcije dehidratacije i on izopro-

10

panoi vodi u propilen, a ne u aceton. Sa druge strane MOO<sub>2</sub> je efikasan katalizator za dehidrogenizaciju i vodi gore pomenutu reakciju do acetona<sup>11</sup>. Da bi se postigli isti uslovi kao i kod uranskih katalizatora, temperatura eksperimenta je bila 693 K, premda su oba molibdenska katalizatora efikasna i na znatno nižim temperaturama (cca 473 i 573 K). Kada se reakcija počne na praktično čistom MOO<sub>3</sub> katalizatoru (sa SKA i na TAAOA) reakcije uglavnom ide prema propilenu i dobija se samo malo iskorištenje na aceton. Međutim kako se reakcija odvija i nastali vodik prevodi MOO<sub>3</sub> u MOO<sub>2</sub>, iskorištenje na aceton se sve više povećava, pa se nakon deset eksperimenata od po jedan sat i pri protoku od šest ml alkohola na sat u kondenzatu dobije čisti aceton. Praktično ista slika se dobije kada se MOO<sub>9</sub> u struji vazduha na povišenoj temperaturi, ponovo prevede u MOO<sub>3</sub> i katalitička reakcija ponovi.

## LITERATURA

1. A. Clark, Ind. Eng. Chem., 45 (1953) 1476.
2. M. Kurokawa, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 44 (1941) 4513.
3. J. J. Jofe, D. A. N. SSSR, 118 (1958) 747.
4. V. N. Ipat'eff, J. Phys. Chem., 45 (1941) 440.
5. B. Skundrić, T. Ribarić, M. Spanić, Glasnik hem. i teh. BiH 25 (1977-78) 61.
6. T. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Volume XII, Longmans, London 1961, p. 45
7. T. Škerlak, T. Ribar, Glasnik društva hem. i teh. BiH, 9 (1960) 23.
8. H. Pines, J. Manassen, Advan. Catal., 16 (1966) 49.
9. N. Čegar, Disertacija, Banja Luka 1983.
10. A. A. Tolstopjatova, I. A. N. SSSR OZhN, 4 (1963) 616.
11. A. A. Balandin, I. A. N. SSSR OZhN, 7 (1962) 1150.

## SUMMARY

Dehydrogenation on  $UO_2-Al_2O_3$  Catalyst

B. Skundrić and T. Ribar

The dehydrogenation of isopropanol to acetone has been studied in flowing reactor over catalyst based at  $UO_2-Al_2O_3$ . The catalyst was prepared starting from  $UO_2$ . The yield of acetone is 20 mol %. The regeneration of catalyst has been carried out in the air flow at 773 K.

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

Received October 10, 1985.

**TERMODINAMIKA PONAŠANJA CIRKONIJA U VODENIM OTOPINAMA KAO  
OSNOVA ZA SPEKTROFOTOMETRUSKO ODREĐIVANJE U BOKSITIMA**

Zlata M. Šilek-Pavlović, Radmila O. Savić

Tehnološki fakultet, Univerzitet "Đuro Pucar Stari"  
78000 Banja Luka  
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli  
75000 Tuzla

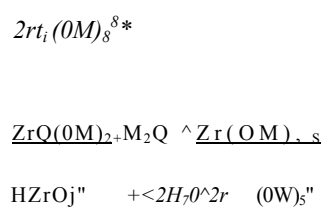
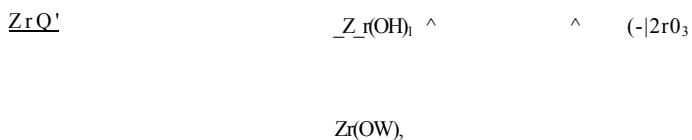
Primljeno 20. novembra 1986.

Mikrokomponente u boksitima nalazišta Vlasenica kao i njihova raspodjela u frakcijama alkalnog i kiselog postupka rastvaranja, a po grupacijama prema sadržaju  $\text{SiO}_2$  (1-30 %) ispitivane su spektrografski<sup>1</sup>. Cirkonij je detektiran uvijek direktno u uzorcima boksita i karakterističnim frakcijama navedenih postupaka obrade uzoraka. Ponašanje cirkonija i njegova raspodjela u frakcijama razmatram su teoretski sa stanovišta elektrokemijske termodinamike, u svrhu objašnjenja kemizma kod pripreme uzoraka boksita i kod spektrofotometrijskog određivanja.

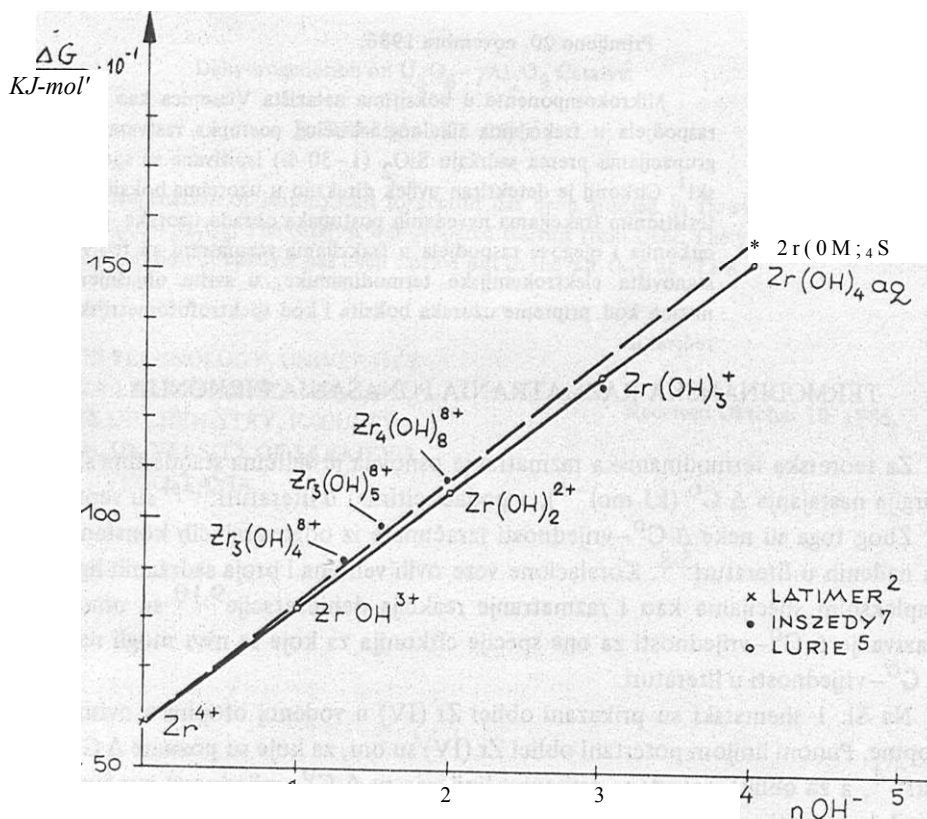
**TERMODINAMSKA RAZMATRANJA PONAŠANJA CIRKONIJA**

Za teoretska termodinamska razmatranja osnovna je veličina standardna slobodna energija nastajanja  $\Delta G^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>), a podaci citirani u literaturi<sup>1</sup> su veoma oskudni. Zbog toga su neke  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti izračunate iz odgovarajućih konstanti ravnoteža nađenih u literaturi<sup>1</sup>. Korelacione veze ovih veličina i broja sadržanih liganada u kompleksnim specijama kao i razmatranje reakcija dehidratacije<sup>2,3</sup> su omogućile pretskazivanje  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti za one specije cirkonija za koje se nisu mogli naći podaci  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti u literaturi.

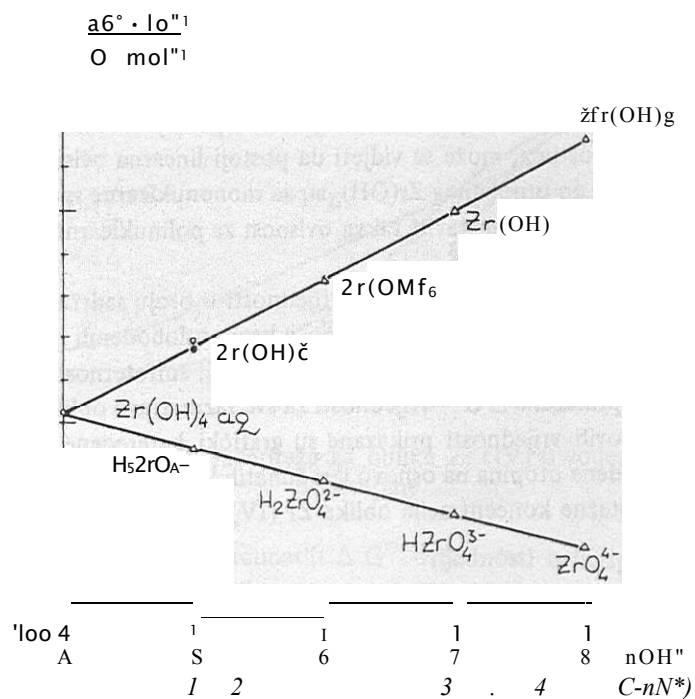
Na Sl. 1 shematski su prikazani oblici Zr (IV) u vodenoj otopini u ovisnosti o pH otopine. Punom linijom potertani oblici Zr (IV) su oni, za koje su poznate  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti<sup>4</sup>, a za oblike potertane crtkanim linijama su  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti izračunate iz dostupnih konstanti ravnoteža<sup>1</sup>.



Slika 1. Shematski prikaz Zr (IV) specije u vodenoj otopini u ovisnosti o pH-otopine

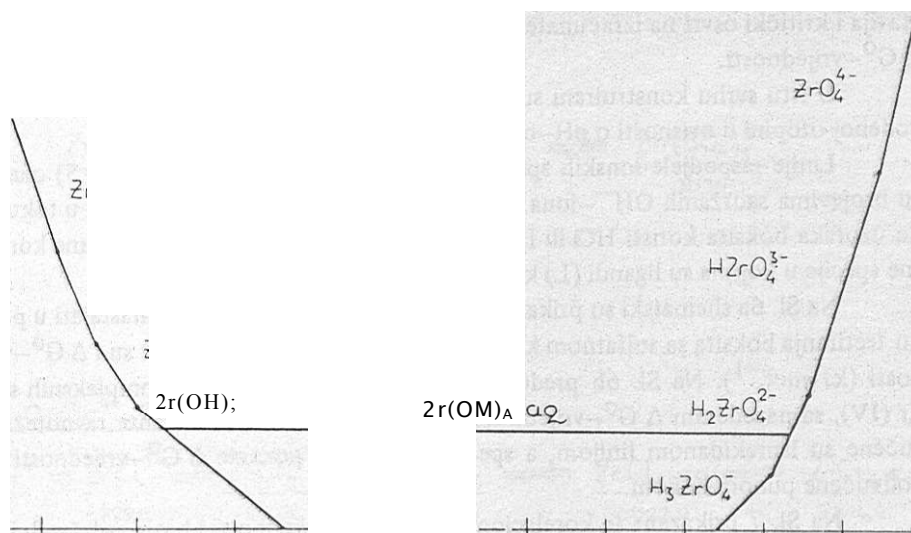


Slika 2. A G° - nL dijagram za ZrLn specije



Slika 3. A  $G^\circ - nOH \sim (nli^+)$  dijagram specija Zr(IV) u sistemu  $Zr(OH)_4(s)$  - alkalna otopina

p 3



Slika 4. Dijagram heterogenih ravnoteža za sistem  $Zr(OH)_4(s)$  - vodena otopina

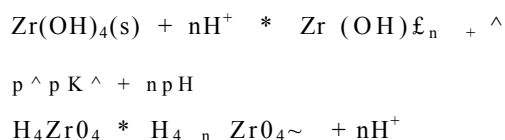
Na osnovu ranijih razmatranja korelacione veze  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti za kompleksne specije o broju sadržanih liganada i zakonitosti uočenih kod toga <sup>g i 9</sup>, izvršeno je analogno razmatranje za Zr (IV). Na SI. 2 prikazanje dijagram  $\Delta G^\circ$ -nOH<sup>-</sup> (n=0—4) za mono- i polinuklearne hidroksokompleksne specije. Iako postoje određene razlike u izračunatim  $\Delta G^\circ$ -vrijednostima, može se vidjeti da postoji linearna ovisnost promatranih veličina od Zr<sup>4+</sup> (n=0) do otopljenog Zr(OH)<sub>4</sub>aq za mononuklearne specije.

Analogno se može pretpostaviti takva ovisnost za polinuklearne specije (svedene na 1 atom Zr (IV) do Zr (OH)<sub>4</sub>(s)<sup>13</sup>.

Na SI. 3 prikazana je ovisnost  $\Delta G^\circ$ —vrijednosti o broju sadržanih OH<sup>-</sup>-iona u stvaranju hidroksokompleksnih specija, odnosno o broju oslobođenih H<sup>+</sup>-iona u procesu "kisele jonizacije" Zr (OH)<sub>4</sub>aq, a prema klasičnoj teoriji amfoternosti.

U tabeli 1 su prikazane  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti za sve razmatrane oblike Zr (IV).

Korištenjem ovih vrijednosti prikazane su grafički heterogene ravnoteže za sistem Zr (OH)<sub>4</sub>(s)-vodena otopina na osnovu izračunatih konstanti ravnoteža i odgovarajućih izraza za ravnotežne koncentracije oblika Zr (IV) predočene kao pl, a na osnovu reakcija i izraza:



Na SI. 4 prikazan pI-pH dijagram za kiselu i baznu sredinu<sup>14</sup> istovremeno predstavlja i kritički osvrt na izračunate konstante ravnoteže na osnovu grafički pretskazanih  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti.

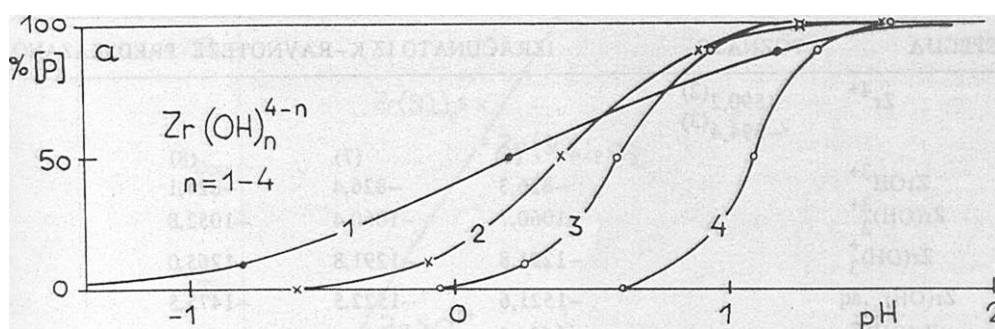
U istu svrhu konstruirani su dijagrami homogenih ravnoteža za oblike Zr (IV) u vodenoj otopini u ovisnosti o pH-otopine (SI. 5) na poznati način<sup>15</sup>.

Linije raspodjele ionskih specija za produkte hidrolize Zr (IV) (SI. 5) označene su brojevima sadržanih OH<sup>-</sup>-iona prema podacima J. Kragtena<sup>16</sup>. Kako se u toku obrade uzoraka boksita koristi HCl ili H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to su na analogan način razmatrane kompleksne specije u kojima su ligandi (L) kloridni i sulfatni ioni.

Na SI. 6a shematski su prikazane specije Zr (IV) koje bi mogle nastajati u postupku tretiranja boksita sa sulfatnom kisleinom. Na istoj shemi predočene su i  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti (kJ mol<sup>-1</sup>). Na SI. 6b predočen je shematski pregled klorokompleksnih specija Zr (IV), sa navedenim  $\Delta G^\circ$ —vrijednostima i to: izračunate iz konstanti ravnoteža podvučene su isprekidanom linijom, a specije za koje su poznate  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti<sup>13</sup> su podvučene punom linijom.

Na SI. 7 prikazana je korelaciona veza  $\Delta G^\circ$ —vrijednosti i broja sadržanih liganada, ti. ovisnost  $\Delta G^\circ$ — sulfatokompleksa cirkonija odnosno klorokompleksnih specija i broja sadržanih liganada (L = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

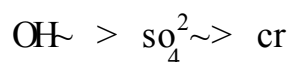




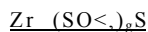
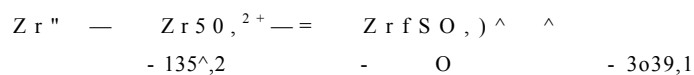
Slika 5. Dijagram homogenih ravnoteža za oblike Zr (IV) u vodenoj otopini ovisno o pH otopine

Kritičko razmatranje izračunatih  $\Delta G^\circ$ -vrijednosti ovih specija izvršeno je na isti način razmatranjem homogenih ravnoteža tj. distribucije ovih specija u vodenim otopinama ovisno o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  odnosno  $\text{SO}_4^{2-}$ -iona.

Na osnovu prikazanih dijagrama na Sl. 5 i Sl. 8 moguće je sagledati sposobnost davanja elektronskog para liganada akceptoru tj. Zr (IV) -ionu što se može predočiti redosljedom

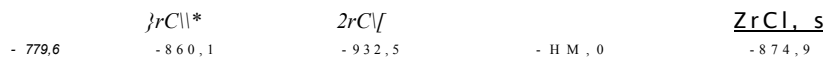


a)  $\text{H}_2\text{O}-\text{Zr}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}$



- 2255,8

b)  $\text{H}_2\text{O}-\text{Zr}^{4+}-\text{Cl}^-$



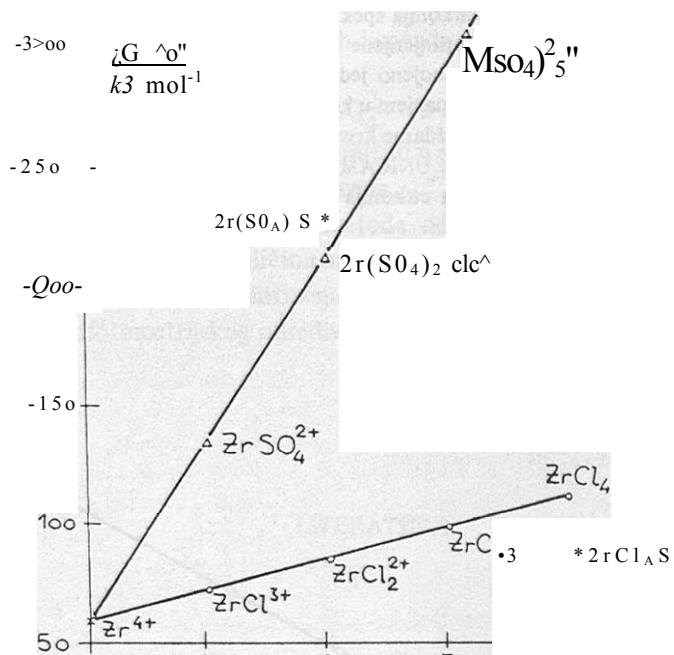
Slika 6. Shematski prikaz sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{Zr}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}$  (a) i  $\text{H}_2\text{O}-\text{Zr}^{4+}-\text{Cl}^-$  (b) kao i  $\Delta G^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>) za prikazane specije

Tabela 1.  
Standardna slobodna energija nastajanja  $AG^\circ$  za Zr (IV) specije

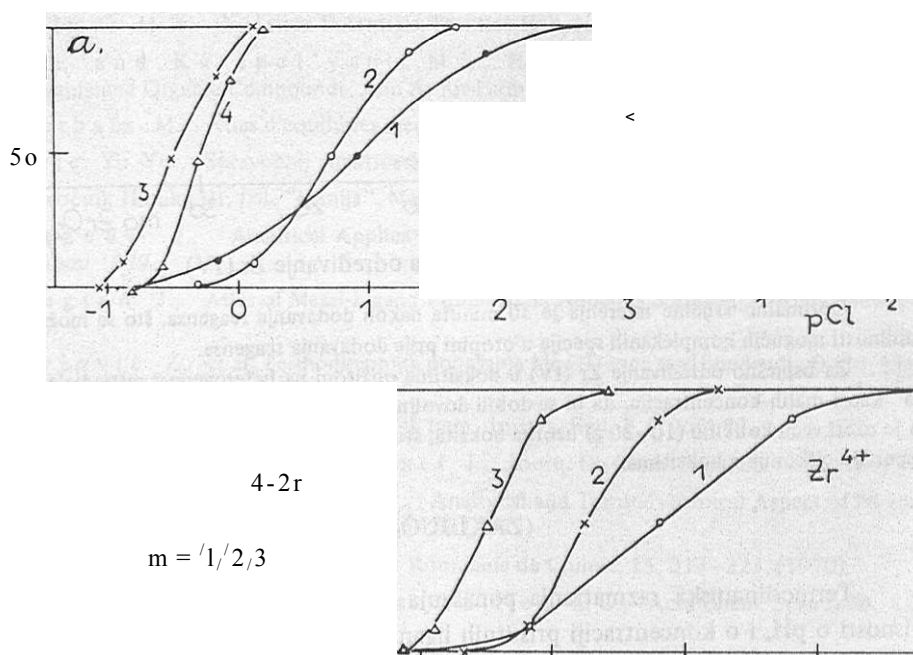
SPECIJA	POZNATO	IZRAČUNATO IZ K-RAVNOTEŽE PREDSKAZANO		
		(6)	(7)	(8)
Zr <sup>4+</sup>	-590,2 <sup>(2)</sup> -594,4 <sup>(3)</sup>			
ZrOH		-826,3	-826,4	-824,1
Zr(OH) <sup>2+</sup>		-1060,7	-1060,4	-1052,8
Zr(OH)3		-1291,8	-1291,8	-1265,0
Zr(OH) <sub>4</sub> aq		-1521,6	-1522,5	-1475,5
Zr(OH)~		-1694,1	-	-1679,7
Zr(OH) <sub>4</sub> s	-154,8 <sup>(2)</sup>			
Zr <sub>3</sub> (OH) <sup>⊕+</sup>				-2761,6
Zr <sub>3</sub> (OH) <sup>^+</sup>				-2988,4
Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>g</sub>				-4305,1
ZrO <sub>2</sub> s	-1023,05 <sup>(2)</sup>			
ZrO(OH) <sub>2</sub> (s)	-1303,9 <sup>(2,3)</sup>			
HZrO <sup>^</sup>	-1204 <sup>(2,3)</sup>			(1)
H <sub>3</sub> ZrO <sub>4</sub>				-1440.
H <sub>2</sub> ZrO <sup>2~</sup>				-1365.
HZrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				-1289.
ZrO <sub>4</sub> <sup>~</sup>				-1214.
Zr(OH)~		-1694,1	-	-1679,7
Zr(OH) <sub>6</sub> <sup>2~</sup>				-1842.
Zr(OH) <sup>3-</sup>				-2009.
Zr(OH) <sup>4"</sup>				-2173.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Cirkonij je stalno prisutna mikro komponenta u boksitima ležišta Vlasenica, koji se mogao direktno odrediti spektrografski u svim uzorcima 140) boksita bez obzira na sadržaj SiO<sub>2</sub> koji varira od 1-30%. Spektrografski je praćena raspodjela cirkonija u izdvojenim frakcijama pri alkalnom raščinjavanju boksita kao i kod otapanja boksita sulfatnom kiselinom. Ustanovljeno je da se kod alkalnog raščinjavanja sav cirkonij nalazi u prvoj frakciji tj. u istaloženom Fe (III)-hidroksidu ili "crvenom mulju". Kod "kiselog otapanja" boksita cirkonij je spektrografski detektiran u "prvoj frakciji" tj. u zaostalom talogu, kao i u smjesi istaloženih hidroksida kontroliranim taloženjem.

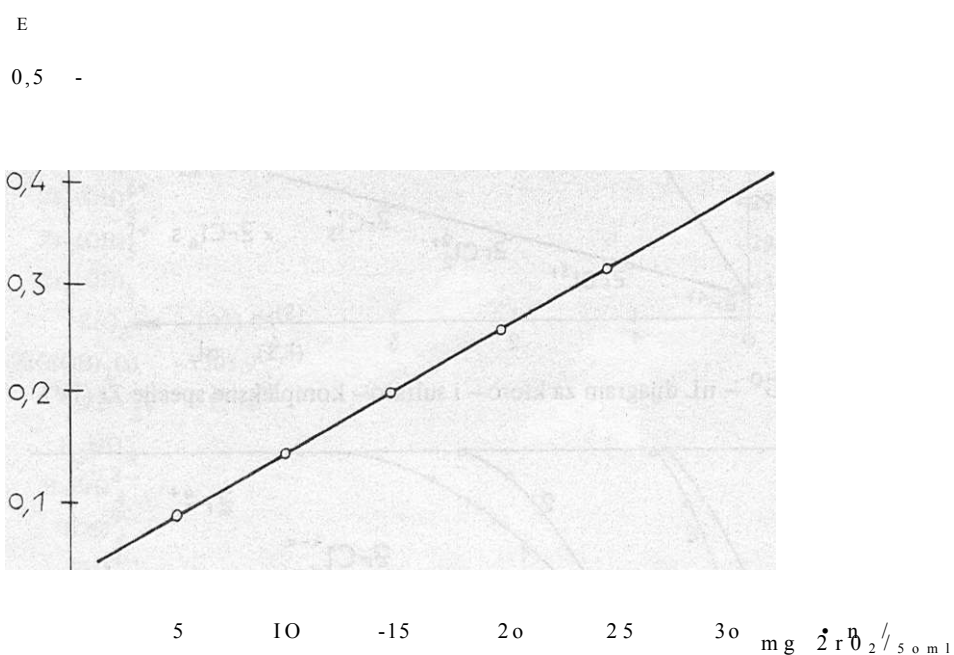


Slika 7. A G° - nL dijagram za kloro- i sulfato- kompleksne specije Zr (IV)



Slika 8. Raspodjela kloro- i sulfato- kompleksa cirkonija u ovisnosti i koncentracij Cl⁻ i SO₄²⁻ iona

Zatim je vršeno određivanje cirkonija spektrofotometrijski u uzorcima boksita, koristeći pirokatehol kao reagens ur. ispitivanje primjenjene metode tj. optimalnih uslova određivanja. Pirokatehol daje u prisustvu cirkonija plavo obojeno jedinjenje. Snimanje baždarne krivulje vršeno je sa otopinom 100 mg  $ZrO_2$  (p.a.Merck) otapanjem u konc.  $H_2SO_4$  p.a. a kao pufer korištena je otopina  $CH_3COOH + NH_4OH$ . Prije snimanja baždarne krivulje ispitivani su optimalni uslovi spektrofotometrijskog određivanja na spektrofotometru UNICAM tip 1700 tj. optimalna valna dužina (625 nm), i pH (5,3), kao i optimalna koncentracija cirkonija i reagensa. Tako je snimljena baždarna krivulja (Sl. 9).



Slika 9. Baždarna krivulja za određivanje Zr (IV)

Optimalno vrijeme mjerenja je 30 minuta nakon dodavanja reagensa, što se može pripisati stabilnosti mogućih kompleksnih specija u otopini prije dodavanja reagensa.

Za uspješno određivanje Zr (IV) u boksitima obzirom na heterogenost raspodjele u boksitima kao i malih koncentracija, da bi se dobili dovoljno sigurni rezultati o prisutnoj količini, potrebno je uzeti veću količinu (10-20 g) uzorka boksita, što ima određene prednosti obzirom na geološku disperziju cirkonija u boksitima.

#### ZAKLJUČAK

Termodinamska razmatranja ponašanja Zr (IV)—iona u vodenim otopinama u ovisnosti o pH, i o koncentraciji prisutnih liganada ( $L = SO_4^{2-}$  i  $Cl^-$ ) omogućuju sagledavanje reakcija i oblika cirkonija u toku obrade uzoraka boksita za analizu. Kompetitiv-

no kompleksirajuće djelovanje razmatranih liganada može se za kompleksiranje Zr (IV) predočiti redosljedom



Ova razmatranja imaju korisnu primjenu u postupku analitičkog određivanja cirkonija i u drugim uzorcima mineralnih sirovina.

Ispitivana spektrofotometrijska metoda određivanja Zr (IV) uslovljena je kod analize boksita potrebom većih količina uzoraka boksita, zbog neravnomjerne respodjele cirkonija u boksitu i malim koncentracijama. U ispitivanim uzorcima postignuto je dobro slaganje spektrofotometrijskog određivanja cirkonija i spektrografski dobivenih rezultata.

#### LITERATURA

1. Pavlović Z., Mudrinić O., Savić R. et al Analitička određivanja komponenta boksita sa gledišta iskorištenja rude na rijetke metale, Projekt za RZNR SR BiH Sarajevo 1969.
2. Latimer M. W. Oxidation Potentials, Prentice Hall, New York 1953.
3. K. Kh. and Karapet'yants M. L., Handbook of Thermodynamic Constants of inorganic and Organic Compounds, Ann Arbor-Humphrey sci.publ. London 1970.
4. Pourbaix M., Atlas d'équilibres électrochimique a 25°, Gauthier-Wilars Paris, 1963.
5. Lurie Yu. Yu., Spravočnij analitičeskoj himii, Izd. "Hinvija" Moskva, 1965.
6. Spravočnik Himika III, Izd. "Himija", Moskva 1965.
7. Inszedy J., Analytical Applications of Complex Equilibria, E. Horwood, J. Wilwy, Budapest 1979.
8. Kratzen J., Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution, J. Wiley, New York 1978.
9. Pavlović Z. et al, Termodinamika ponašanja Me (II)-iona u pH-području 0-14, Elaborat za RZNR BiH Sarajevo, 1968.
10. Pavlović Z., Dodig D., Glasnik hem. društva, Bgd, 2, (1966) 73.
11. Dodig D., Pavlović Z., Brenet J., Journ. De Chim. Phys, bb 7-8 (1969).
12. Pavlović Z. and Savić R., Analytical and Thermodynamical Aspect of Ni-corrosion in Aqueous Solution, Nace, Houston 203 (1972).
13. Pavlović Z., Savić R., Revue Roumaine de Chimie, 15, 313-323, (1970).
14. Bilinski H., Braniča M., and Silien L. G., Acta Chem. Scand. 20, 853—861 (1966).
15. Bulahov M.J., Kalinkin j. P., Praktičeskoe rukovodstvo po fotokolorimetričeskim i spektrofotometričeskim metodom analiza, Moskva "Himija" 1976.

## SUMMARY

THERMODYNAMICS OF ZIRCONIUM-BEHAVIOUR IN AQUEOUS SOLUTIONS  
AS A BASIS FOR ITS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION IN BAUXITEZlata M. Šilek-Pavlović  
Radmila O. Savić

Zirconium being always present as a microcomponent in bauxites of Vlasenica was determined spectrophotographically examining about 140 samples. Since the content of  $\text{SiO}_2$  varied from 1-30%, samples were divided in five groups. The distribution of zirconium was observed depending on the treatment of bauxites: by fusion with NaOH and by dissolving in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In each case of the treatment, several fractions were selected in order to see the distribution of zirconium which was determined spectrographically. For this reason the behaviour of zirconium was considered from the standpoint of electrochemical thermodynamics including: free energy of formation  $\Delta G^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) for possible species of zirconium and homogeneous and heterogeneous equilibria which were interesting because of the mentioned treatments of bauxites. Factors affecting complex formation depending upon pH and the concentration of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions has been taken into account. Further, an intention to determine zirconium spectrophotometrically and directly in bauxites was made, using the pyrocatechol as a reagent. The results obtained spectrographically were in a good accordance with thermodynamic considerations and the predicted  $\Delta G^\circ$ -values might be taken as probable ones and thermodynamically possible. As for directly determination of zirconium in bauxites is considered, more than 10 grams of samples should be taken for spectrophotometric determination in order to get reliable results.

FACULTY OF TECHNOLOGY, UNIVERSITY  
"DURO PUCAR START" OF BANJA LUKA  
FACULTY OF TECHNOLOGY.  
UNIVERSITY OF TUZLA

Received November 20. 1986.

**STANDARDNA SLOBODNA ENERGIJA NASTAJANJA  $\Delta G^\circ$   
HIDROKSO-, AMINO- I KORO- KOMPLEKSNIH SPECIJA NIKLA (II)**

Z. Pavlovič, S. Oruč-Čustović, R. Savić

TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET "ĐURO PUCAR STARI" BANJA LUKA  
EKONOMSKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO  
TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET TUZLA

Primljeno 20. novembra 1986.

Elektrokemijska termodinamika, koja izučava primjenu zakona termodinamike na kemijske i fizikalno-kemijske procese, među najvažnija razmatranja uključuje proračune kemijskih ravnoteža. Izučavanje zakona kojima podliježu te ravnoteže omogućava određivanje uslova pri kojima određeni proces postaje moguć, kao i utvrđivanje stabilnosti ispitivanih komponenata u određenim uslovima.

Termodinamska razmatranja hemijskih sistema vrše se preko osnovne termodinamske veličine - standardne slobodne energije nastajanja  $\Delta G^\circ$ .

Za kompleksne specije nikla u kojima su ligandi  $\text{NH}_3$  — molekule,  $\text{OH}^-$  — ili  $\text{Cl}^-$  - ioni, termodinamski su podaci u literaturi veoma oskudni. Zbog toga su izvršena razmatranja sa stanovišta elektrohemijske termodinamike za  $\text{Ni}(\text{OH})_2^{2-n}$  ( $n=1-4$ ) specije, čije nastajanje u vodenoj otopini  $\text{Ni}(\text{II})$ —iona ovisi o pH vrijednosti otopine, zatim kompleksnih specija, koje mogu nastajati u vodenoj otopini  $\text{Ni}^{2+}$  —iona uz prisustvo  $\text{NH}_4^+$  - iona, tj.  $\text{N}^k\text{H}^{7+k}$  ( $k=1-6$ ), ovisno o pH vrijednosti otopine i koncentraciji amonijum soli koja ne sadrži kompleksirajuće anione, kao i za  $\text{NiCl}_m^{2-n}$  ( $m=1-4$ ) specije u otopini  $\text{Cl}^-$  - iona bez kompleksirajućih kationa. U otopini  $\text{NaCl}$  nastajanje kloro-kompleksa ovisi samo o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  — iona, jer je kation aproitičan i ne uzrokuje promjenu pH vrijednosti otopine. Konačno je razmatrano nastajanje ovih kompleksnih specija u otopini koja sadrži oba kompleksirajuća iona, tj. u otopini  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ovisno o koncentraciji soli i pH vrijednosti otopine. Ova razmatranja uključuju, dakle konkurirajuće djelovanje u otopini prisutnih liganada  $\text{NH}_3$  molekula, čija koncentracija ovisi o pH vrijednosti otopine, kao i  $\text{OH}^-$  i  $\text{Cl}^-$  — iona u otopini.

HIDROKSOKOMPLEKSNE SPECIJE NIKLA,  $\text{Ni}(\text{OH})^{2-n}$  ( $n=1-4$ )

Vrijednosti standardne slobodne energije nastajanja  $\Delta G^\circ$  za ove specije mogu se samo djelimično naći u literaturi<sup>2</sup> te su zato izračunate iz poznatih konstanti nestabilnosti  $K_{\text{nesi}}$  zatim iz konstanti stabilnosti (3<sup>5,6</sup> ali i iz veličina  $\log K$  ( $n=1-4$ ) (kao i za polinuklearne specije  $\text{Ni}_0\text{OH}^{3+}$  i  $\text{Ni}_A(\text{OH})\text{I}^+$ ) prema J. Kragtenu<sup>7</sup>.

Vrijednosti  $\Delta G^\circ$  računane su na poznat način ( $\Delta G^\circ = RT \ln K$ ) prikazane u tabeli 1. ovisno o izvoru podataka konstanti ravnoteža.

Tabela 1.

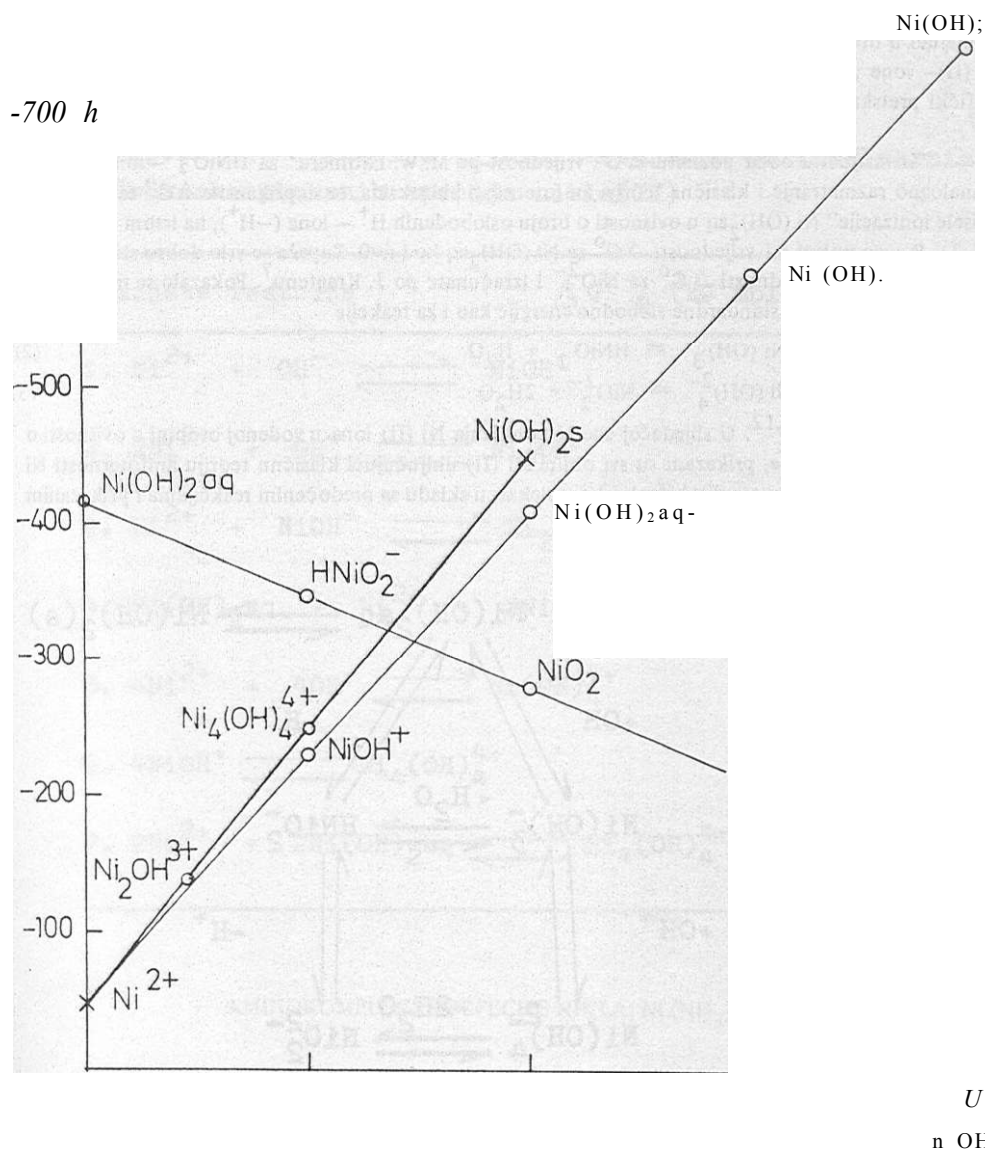
Standardna slobodna energija nastajanja  $\Delta G^\circ$  hidrokso-nikl(II) kompleksa

Formula	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )				
	1,2	3,4	5,6	7	8
$\text{Ni}^{2+}$	- $\zeta \pm 8,2?$				
$\text{NiOH}^+$		-234,06	-231,95	<b>-237,68</b>	
$\text{Ni}(\text{OH})_2\text{aq}$		-411,90		-412,28	-410,31
$\text{Ni}(\text{OH})''$		-585,98		-578,96	-581,96
$\text{Ni}(\text{OH})^{\wedge-}$				-746,59	-749,44
$\text{Ni}_2\text{OH}^{5+}$				-273,94	
$\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{s})$				-463,48	
$\text{HttiO}''$	-349,43		-348,63	-351,61	-344,57
$\text{NiO}_2''$				-271,89	-267,15
				-986,70	

Iz tabele se vidi da se vrijednosti  $\Delta G^\circ$  međusobno nešto razlikuju ovisno o uslovima određivanja konstanti ravnoteža. Razmatrana je korelacija ovih vrijednosti za  $\text{Ni}(\text{OH})^{2-n}$  specije i broja sadržanih liganada  $n$ , što je grafički prikazano na slici 1.

^Iz prikazanog grafa može se uočiti da postoji određena linearna ovisnost, što je već ranije uočeno ' ' ^ polazeći od  $\Delta G^\circ$  za  $\text{Ni}^{2+}$  - ione kod  $n=0$ . Mononuklearni kompleksi ili produkt hidrolize  $\text{Ni}''$  -iona tj.  $\text{NiOH}$  leži na pravcu koji se dobije spajanjem početne tačke i  $\Delta G^\circ$   $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{aq}$  ( $n=2$ ).





Sl. 1 - Ovisnost  $\Delta G^\circ$  za  $\text{Ni}(\text{OH})_2^n$  specije o broju sadržanih liganada  $n \text{ OH}$

Polinuklearni produkti hidrolize leže na pravcu koji se dobije spajanjem  $AG^\circ$  za  $Ni^{2+}$  -ione ( $n=0$ ) i  $AG^\circ$  za  $Ni(OH)_2(s)$  kod  $n=2$ , ako se nanose  $AG^\circ$  - vrijednosti svedene na jedan atom nikla.

Analogna pojava uočena je kod svih  $Me(II)$  iona i to ne samo kod hidroksokompleksa, već i kod drugih kompleksnih specija<sup>®</sup>.

Takođe se može zaključiti i o spontanosti reakcije



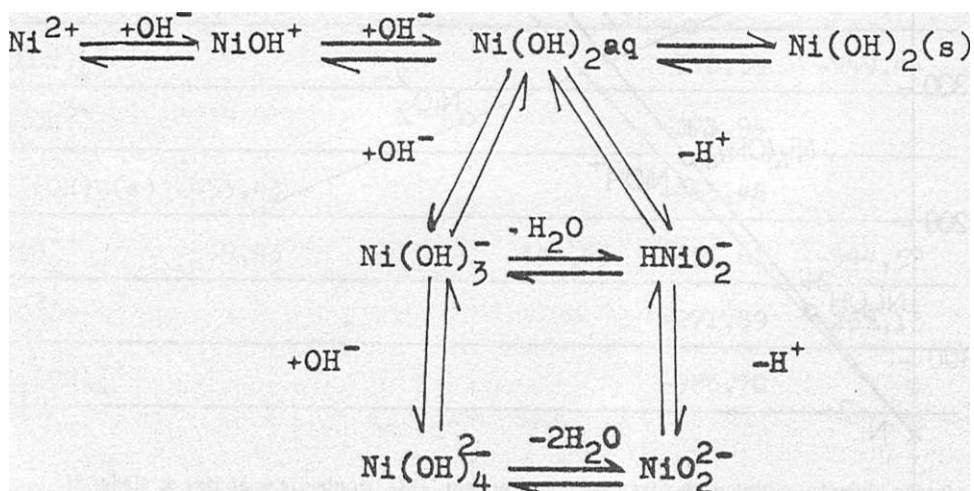
uzimajući u obzir vrijednosti  $AG^\circ$  svih oblika (tabela 1.). Veličine  $AG^\circ$  za tri- i tetrahidroksonike-lat (II)- ione ukazuju na analognu linearnu korelaciju i tili dviju veličina. Uočava se dobro slaganje grafički pretskazane vrijednosti  $AG^\circ$  za  $Ni(OH)_2(aq)$  i izračunatom vrijednosti po J. Kragtenu<sup>7</sup>.

Uzimajući u obzir poznatu  $AG^\circ$  vrijednost po M. W. Latimeru<sup>1</sup> za  $HNiO_2^-$  - ione, uzeta je u analogno razmatranje i klasična teorija amfoternosti hidroksida, te su prikazane  $AG^\circ$  za produkte "kisele ionizacije"  $Ni(OH)_2(aq)$  u ovisnosti o broju oslobođenih  $H^+$  - iona ( $\sim H^+$ ), na istom dijagramu (Sl. 1). Pravac polazi od vrijednosti  $AG^\circ$  za  $Ni(OH)_2(aq)$  kod  $n=0$ . Zapaža se vrlo dobro slaganje grafički predskazane vrijednosti  $AG^\circ$  za  $NiO$  i izračunate po J. Kragtenu<sup>7</sup>. Pokazalo se na mnogim  $Me(II)$  da je promjena standardne slobodne energije kao i za reakcije

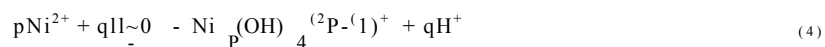


9 1112

zanemarljivo mala ' ' . U slijedećoj shemi ponašanja  $Ni(II)$  iona u vodenoj otopini u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine, prikazani su svi oblici  $Ni(II)$  uključujući klasičnu teoriju amfoternosti  $Ni(II)$ -hidroksida i noviju teoriju hidroksokompleksa, u skladu sa predloženim reakcijama i prikazanim dijagramom.



U pogledu nastajanja polinuklearnih hidroksokompleksa za koje su vrijednosti  $AG^\circ$  izračunate iz nadenih ravnoteža reakcija, može se pretpostaviti da se nastajanje tih vrsta ne odvija isključivo prema reakciji molekula vode i  $Ni(II)$  - iona,



već da iste mogu nastajati i interakcijom jednostavnih produkata hidrolize, kako je to shematski i prikazano, tim više što je i uočeno nastajanje polinuklearnih specija neposredno prije pojave taloga u ispitivanom sistemu<sup>^</sup>.

U tabeli 2. prikazane su neke od mogućih interakcija reakcija nastajanja polinuklearnih hidrosokompleksa i vrijednosti  $\Delta G^\circ$  reakcija, koje upućuju na termodinamsku mogućnost spontanog odvijanja tih reakcija.

**Tabela 2.**

**Promjena reakcija nastajanja polinuklearnih hidrosokompleksnih specija nikla(II)**

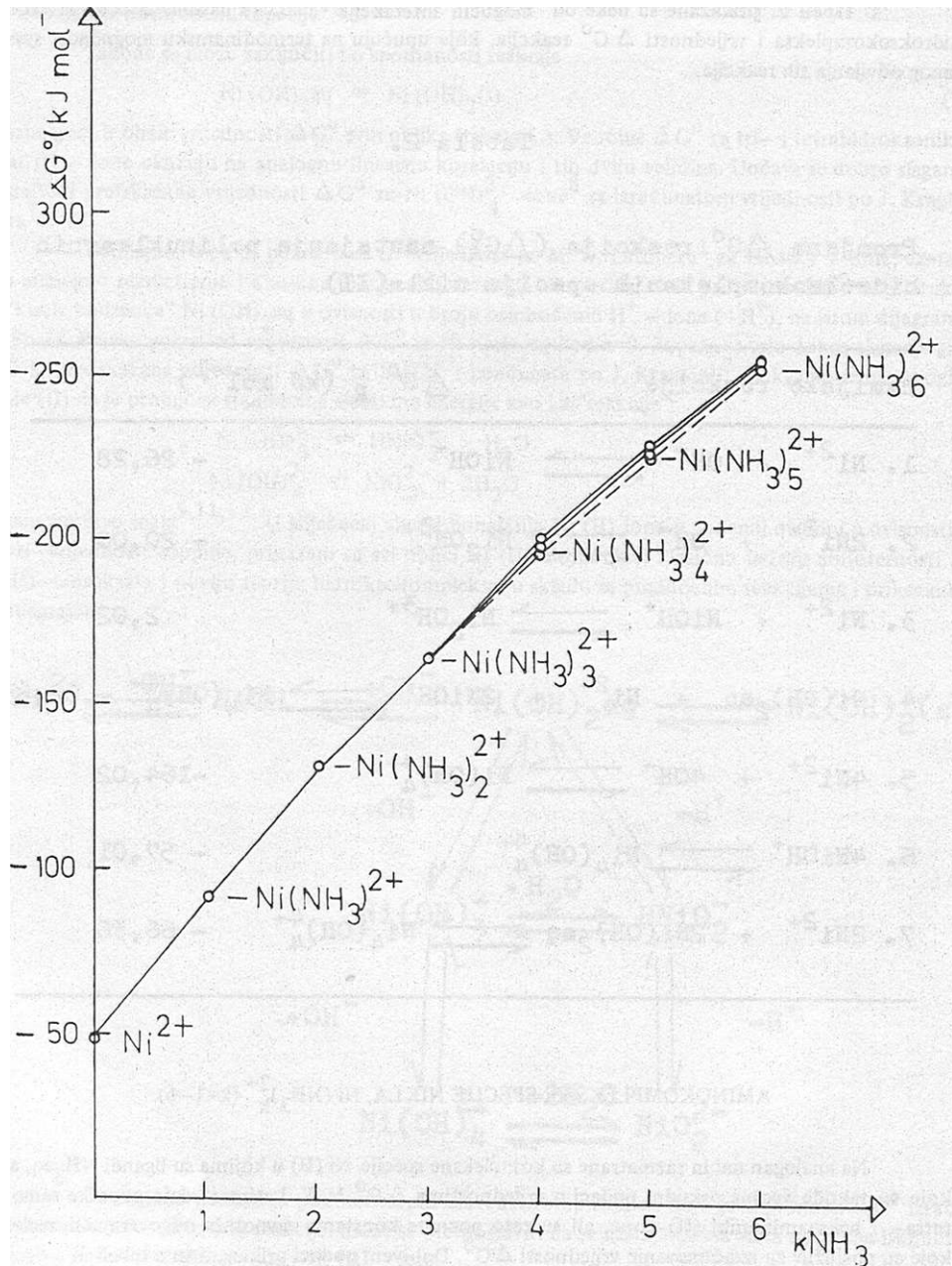
Hemijske reakcije	$\Delta G^\circ_R$	mol <sup>-1</sup> )
1. $\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}^+$		- 26,28
2. $2\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{OH}^{5+}$		- 20,00
3. $\text{Ni}^{2+} + \text{NiOH}^* \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{OH}^{5+}$		2,02
$\text{Ni}(\text{OH})_2\text{aq} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{NiOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}_3(\text{COH})^+$		- 62,83
5. $4\text{Ni}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{OH})^+$		-164,02
6. $4\text{NiOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{COH})^+$		- 57,01
7. $2\text{Ni}^{2+} + 2\text{Ni}(\text{OH})_2\text{aq} \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{OH})^+$		- 66,36

AMINOKOMPLEKSNE SPECIJE NIKLA,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_k$  (k=1-6)

Na analogan način razmatrane su kompleksne specije Ni (II) u kojima su ligandi  $\text{NH}_3$ , a za koje su takođe veoma oskudni podaci o vrijednostima  $\Delta G^\circ$ . M.W. Latimer\* daje podatke samo za tetra- i heksaaminonikl (II)-ione, ali su zato poznate konstante ravnoteža odgovarajućih reakcija koje su poslužile za izračunavanje vrijednosti  $\Delta G^\circ$ . Dobiveni podaci prikazani su u tabeli 3.

Vrijednosti  $\Delta G^\circ$  međusobno se nešto razlikuju ovisno o izvoru podataka. Korelacija  $\Delta G^\circ$  vrijednosti i broja sadržanih liganada grafički je prikazana na slici 2.

Postoji analogija u tim odnosima sa istim specijama Cu (II) koji su i doveli do toga da je  $\Delta G^\circ$   $\text{Cu}_4(\text{NH}_3)_4$  citirana po M.W. Latimeru<sup>1</sup> morala biti korigirana<sup>10,11</sup>. Uočljiva je linearna ovisnost  $\Delta G^\circ$  i broja liganada, samo je različito izražena za komplekse do koordinativnog broja 4, od



Sl. 2 – Ovisnost  $\Delta G^\circ$  za  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_k^{2+}$  ionske specije o broju sadržanih liganada  $k \text{ NH}_3$  ( $k = 1-6$ )

Tabela 3.

Standardna slobodna energija nastajanja A z a kompleksne specije  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_k^{2+}$  ( $k=1-6$ )

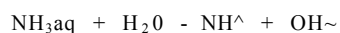
Formula	A G° (kJ mol <sup>-1</sup> )				
	1,2	3	4	5	7
	-48,27				
$\text{NH}_3^{\text{aq}}$	-26,62				
$\text{NH}_4^+$	-79,55				
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	-90,85	-90,18	-90,39	-92,03	
	-130,25	-128,95	-129,79	-132,93	
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	-166,38	-164,71	-166,09	-167,09	
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	-196,36	-200,21	-197,45	-199,29	-200,38
	-231,07	-227,05	-229,98	-230,52	
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	-251,62	-257,86	-253,22	-256,52	-257,15

one za komplekse sa koordinativnim brojem 4-6. Iz toga se može zaključiti da se peti i šesti liganad vežu na različiti način od liganada do koordinacionog broja 4, sasvim analogno kao kod amino-kompleksa bakra.<sup>14</sup>

U vodenoj otopini  $\text{Ni}^{2+}$  i u prisustvu  $\text{NH}_3$  - iona doći će do nastajanja aminokompleksnih specija ovisno o koncentraciji  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{NH}_3$  -iona i pH vrijednosti otopine, jer pH uslovljava postojanje liganada  $\text{NH}_3^{\text{aq}}$ , a što se može zaključiti iz reakcije



odnosno



Uzevši u obzir daje  $\text{pK}_a = 9,2$  zbog čega otopina  $\text{NH}_4^+$ -soli djeluje u vodenoj otopini kiselo, jasno je da će u otopini kod  $\text{pH} > 9,2$  prevladati  $\text{NH}_3^{\text{aq}}$  u odnosu na  $\text{NH}_4^+$  ione, i da će se stvarati aminokompleksi. Međutim, treba imati na umu da je u tim uslovima moguće nastajanje i hidrokso-kompleksnih specija  $\text{Ni}(\text{OH})_n$  ( $n=2-3$ ), što se može predočiti grafički raspodjelom ionskih vrsta u

ovisnosti o pH vrijednosti otopine, kako za hidrosokompleksne i aminokompleksne specije kod određene koncentracije  $\text{NH}^+$ -iona, tako i za Ugande  $\text{NH}_3\text{aq}$ . Konkurirajuće djelovanje liganada  $\text{OH}^-$  i  $\text{NH}_3\text{aq}$  dolazi do izražaja, što uslovljava nastajanje pomenutih kompleksnih specija.

#### KLOROKOMPLEKSNE SPECIJE NIKLA, $\text{NiCl}_m^{2-m}$ (m=1-4)

Za ovu vrstu kompleksa ima izrazito malo podataka, kako u pogledu  $\Delta G^\circ$  vrijednosti tako i konstanti ravnoteža<sup>1,17</sup> što se vidi iz tabele 4.

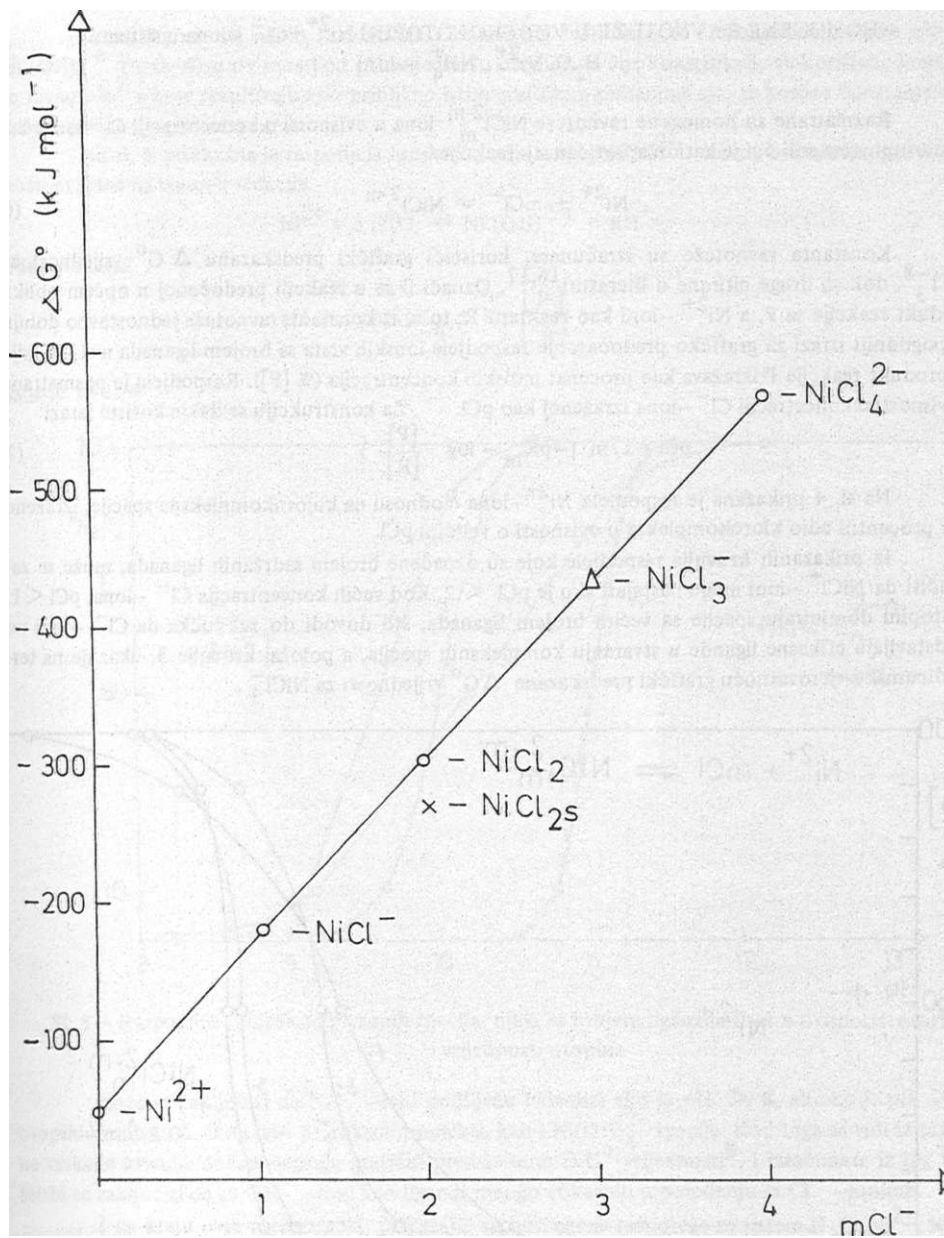
M.W. Latimer<sup>1</sup> daje podatak samo za  $\Delta G^\circ \text{NiCl}_3^-$ , pa su ostale vrijednosti izračunate iz konstanti nestabilnosti, a vrijednost  $\Delta G^\circ$  za trikloronikelat (II)-ione je grafički predskazana, jer podatak za konstantu ravnoteže nije bio dostupan. Na slici 3. prikazana je ovisnost  $\Delta G^\circ$  za klorokompleksne specije nikla o broju liganada. Pošto je uočena linearna ovisnost  $\Delta G^\circ$  o broju sadržanih liganada, to je  $\Delta G^\circ \text{NiCl}_3^-$  grafički predskazana sa prikazanog pravca kod n=3, i iznosi

$$\Delta G^\circ \text{NiCl}_3^- = -437 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

Tabela 4.

Standardna slobodna energija nastajanja za klorokompleksne specije nikla -  $\text{NiCl}_m^{2-m}$  (m=1-4)

Formula	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
	1,2	16,17	8
Ni	- 48,27		
Cl <sup>o</sup>	-131,26		
NiCl <sub>2</sub> (s)	-272,56		
Ni Cl <sup>o</sup>		-182,96	
NiCl <sub>2</sub> aq		-305,63	
NiClj			-437,52
NiCl <sup>2o</sup>		-570,33	



Sl. 3 - Korelacija između  $\Delta G^\circ$  vrijednosti klorokompleksa nikla (N) i broja sadržanih liganada ( $m \text{ Cl}^-$ )

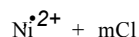
Iz prikazanog dijagrama na kome je označena i  $\Delta G^\circ$  za  $\text{NiCl}_2\text{s}$ , može se zaključiti da je  $\text{NiCl}_2$  dobro topiva sol i da se reakcija prelaženja iz otopljenog u čvrsti oblik ne odvija spontano, jer je

$$\Delta G^\circ \text{ NiCl}_2\text{aq} < \Delta G^\circ \text{ NiCl}_2\text{s}$$

dakle obrnuto, nego što je slučaj kod Ni (II)-hidroksida.

HOMOGENE RAVNOTEŽE U VODENOJ OTOPINI  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$  -iona u sistemu  
 $\text{H}_2\text{O}, \text{Ni}^{2+}, \text{NH}_4^+$  -ioni

Razmatrane su homogene ravnoteže  $\text{NiCl}_m^{2-m}$  iona u ovisnosti o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  -iona, dakle, u otopinama soli čiji je kation aprotičan, tj. reakcije

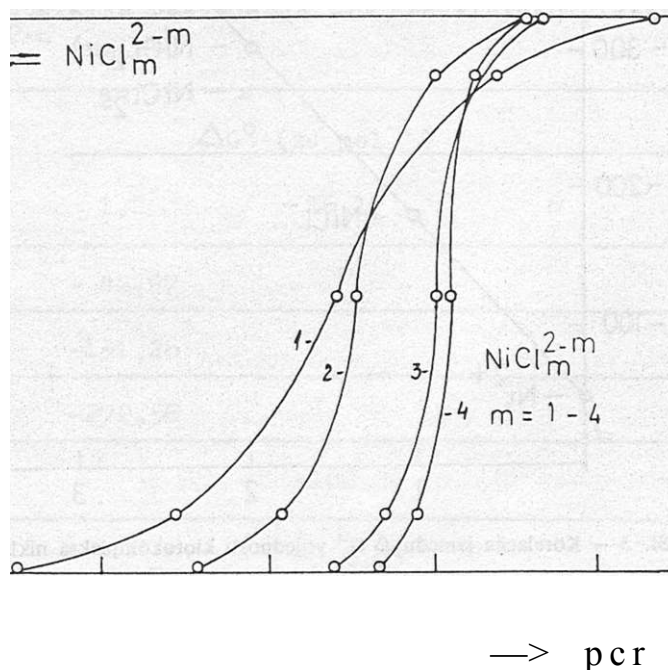


Konstante ravnoteže su izračunate, koristeći grafički predskazanu  $\Delta G^\circ$  vrijednost za  $\text{NiCl}_m^{2-m}$ , dok su druge citirane u literaturi<sup>1,17</sup>. Označi li se u reakciji predočenoj u općem obliku produkt reakcije sa P, a  $\text{Ni}^{2+}$  -ioni kao reaktant R, to se iz konstanti ravnoteža jednostavno dobiju najpogodniji izrazi za grafičko predočavanje raspodjele ionskih vrsta sa brojem liganada  $n=1-4$ , gdje se produkt reakcije P izražava kao procenat molskih koncentracija (% [P]). Raspodjela je posmatrana u ovisnosti o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  -iona izraženoj kao  $p\text{Cl}$ . Za konstrukciju se dakle koriste izrazi

$$p\text{Cl} = 1/m \cdot (-\log K_m - 10g)$$

Na si. 4 prikazana je raspodjela  $\text{Ni}^{2+}$  -iona u odnosu na klorokompleksne specije, izražene kao procentni udio klorokompleksa u ovisnosti o veličini  $p\text{Cl}$ .

Iz prikazanih krivulja raspodjele koje su označene brojem sadržanih liganada, može se zaključiti da  $\text{NiCl}_m^{2-m}$  -ioni mogu nastajati ako je  $p\text{Cl} < 2$ . Kod većih koncentracija  $\text{Cl}^-$  -iona,  $p\text{Cl} < 1$ , u otopini dominiraju specije sa većim brojem liganada, što dovodi do zaključka da  $\text{Cl}^-$  -ioni ne predstavljaju efikasne ligande u stvaranju kompleksnih specija, a položaj krivulje 3. ukazuje na termodinamsku vjerovatnoću grafički predskazane  $\Delta G^\circ$  vrijednosti za  $\text{NiCl}_3^-$ .

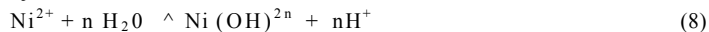


SI. 4 - Raspodjela ionskih specija klorokompleksa nikla (N) (%  $\text{NiCl}_m^{2-m}$ ) u ovisnosti i koncentraciji  $\text{Cl}^-$  -iona ( $p\text{Cl}$ )



Zatim su na isti način razmatrane i homogene ravnoteže za hidroksokompleksne specije  $\text{Ni}(\text{OH})^{2-n}$  ( $n=0-4$ ) u ovisnosti od pH vrijednosti otopine za čije konstrukcije su korištene konstante ravnoteža<sup>7</sup> a koje rezultiraju vrlo približno istim grafičkim prikazima ako se koriste konstante ravnoteža prema drugim autorima.

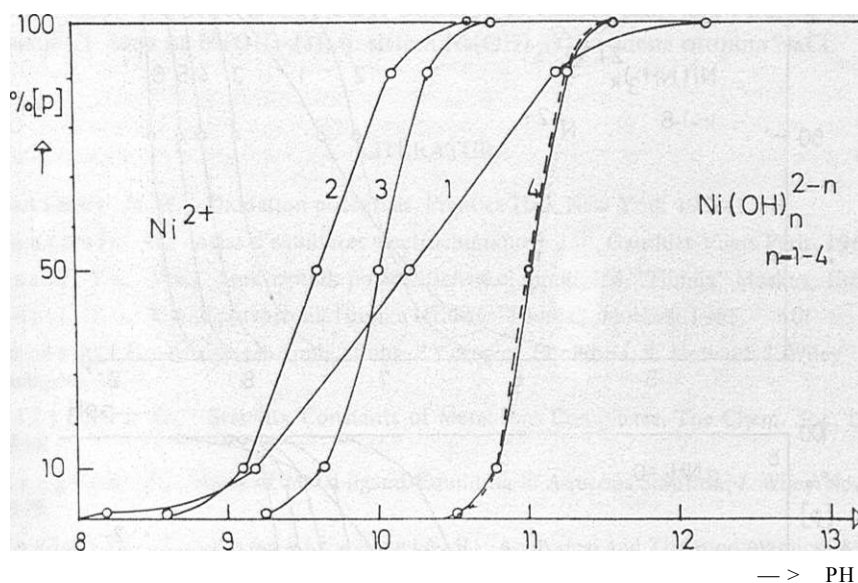
Na si. 5 prikazana je raspodjela ionskih specija u otopini  $\text{Ni}^{2+}$ -iona u ovisnosti o pH vrijednosti otopine na osnovu reakcije



odnosno izraz

$$\text{pH} = 1/n (\text{p}K + \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{OH})^{2-n}]})$$

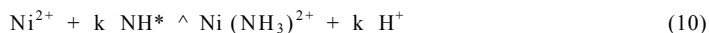
gdje je  $n=0-4$



Sl. 5 - Raspodjela hidrokompleksnih specija nikla sa brojem liganada 0-4 u ovisnosti o pH vrijednosti otopine

Može se zaključiti da  $\text{Ni}^{2+}$ -ioni podliježu hidrolizi ako je  $\text{pH} > 8$ , ali ako je  $\text{pH} > 9$  u otopini dominiraju di- i tri- hidroksokompleksi, kao i  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  specije. Kod toga se vidi iz prikazane crtkane krivulje dobro slaganje grafički predskazane  $\Delta G^\circ$  vrijednosti<sup>8</sup>, i izračunate iz  $\log K$ . Može se zaključiti da su  $\text{OH}^-$ -ioni kao ligandi mnogo efikasniji u poređenju sa  $\text{Cl}^-$ -ionima.

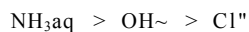
I na kraju ovih razmatranja, prikazane su homogene ravnoteže za sistem  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  u ovisnosti o pH vrijednosti otopine kod koncentracije  $\text{NH}_4^+$ -iona 1 odnosno  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  kod čega je osnov reakcija



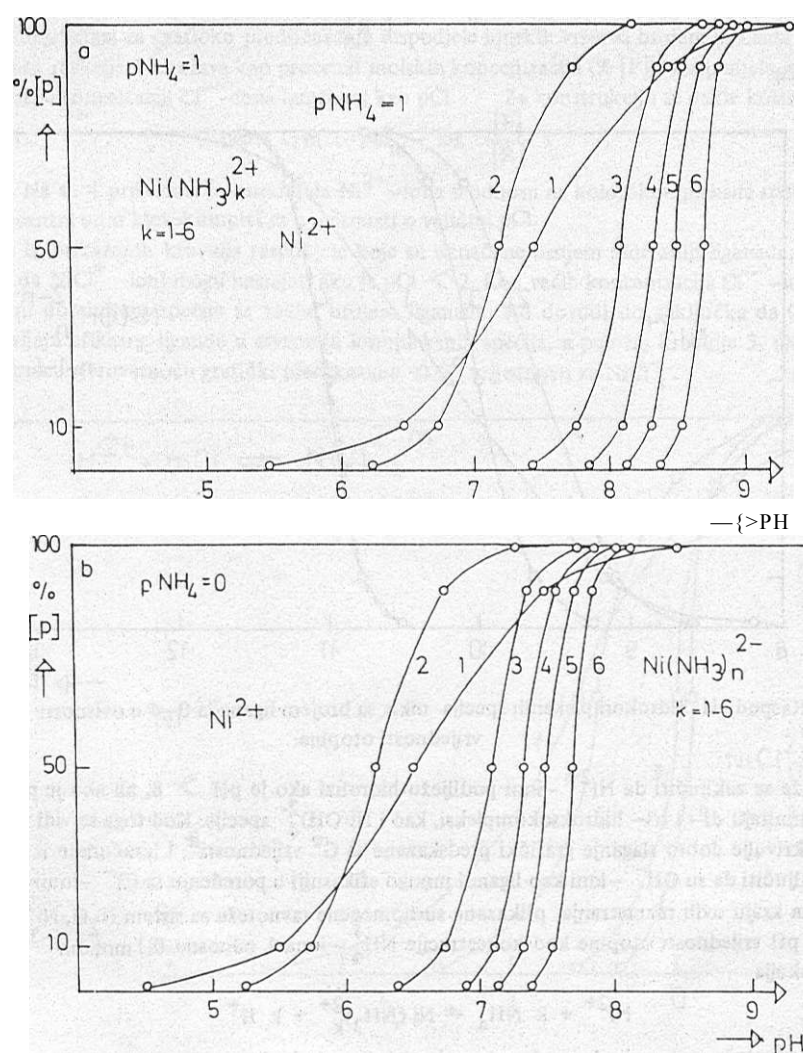
Konstante ravnoteže ovih reakcija izračunate su koristeći podatke iz predočene tabele 3., a dijagrami su konstruisani na osnovu izraza u općem obliku

$$\log [P] = \log K_k + k \text{pH} + k \log [\text{NH}_4^+] \quad (11)$$

Na osnovu prikazanih dijagrama može se zaključiti da porast koncentracije  $\text{NH}^+$ -iona uzrokuje nastajanje amino-kompleksnih specija sa većim brojem liganada kod nižih pH vrijednosti otopine. Porast pH otopine uslovljava nastajanje aminokompleksnih specija sa rastućim brojem liganada. U otopini  $\text{NH}^+\text{Cl}$  u ovisnosti o pH otopine moglo bi se konkurirajuće djelovanje liganada u otopini, predložiti raspodjelom



Ipak treba imati na umu i međusobno djelovanje  $\text{NH}^+$  i  $\text{OH}^-$  iona kao i volatilitet amonijaka, što smanjuje koncentraciju tog efikasnog liganada.



Sl. 6 - Grafički prikaz raspodjele aminokompleksnih specija u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine kod  $\text{pNH}_4=1$  (a) i  $\text{pNH}_4=0$  (b)

## ZAKUOČCI

Dobro slaganje grafički predskazane vrijednosti  $\Delta G^\circ$  za tetrahidroksonikelat-ig-  
ne sa vrijednosti izračunatom prema literaturnim podacima iz  $\log^*$  za  $\text{Ni}(\text{OH})_9^{+}$   
-ione, potvrđuje da postoji linearna korelaciona veza između  $\Delta G^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) i broja  
sadržanih liganada. Iz grafičkog prikaza homogenih ravnoteža za klorokompleksne spe-  
cije, može se zaključiti da je grafički predskazana  $\Delta G^\circ$  za  $\text{NiCl}_9^{+}$  specije vjerovatna i ter-  
modinamski moguća kao i linearni odnos promatranih veličina kod klorokompleksnih  
specija. Kompetitivno djelovanje mogućih liganada u otopini  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ -iona u ovis-  
nosti o pH vrijednosti otopine, kao i koncentraciji otopljenе soli  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , tj.  $\text{NH}_4^+$ ,  
 $\text{OH}^-$  i  $\text{Cl}^-$ , ukazuju na potrebu ispitivanja heterogenog sistema  $\text{Ni}(\text{OH})_9(\text{s})$  —vodena  
otopina  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , odnosno  $(\text{NH}_4^+ \text{SO}_4^{2-})$ , na čemu se takođe radi, kao i kompleksirajuće  
djelovanje  $\text{Cl}^-$ -iona na  $\text{NiCOH}^+(\text{s})$ , tj. sistem  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$  -vodena otopina  $\text{NaCl}$ .

## LITERATURA

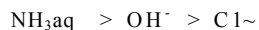
1. Latimer M. W., Oxidation potentials, Prentice Hall, New York 1953.
2. Pourbaix M., Atlas d'équilibres électrochimique a 25°, Gauthier-Vilars Paris, 1963.
3. Lurie Yu. Yu., Spravochnik po analitičkoj himiji, Izd. "Hirnija" Moskva, 1965.
4. Lurie Yu. Yu., Spravochnik Himika III, Izd. "Hirnija", Moskva, 1965.
5. Inszedy J., Analytical Applications of Complex Equilibria, E. Horwood, J. Wiley  
Budapest, 1979.
6. Silen L. G., Stability Constants of Metal-Ions Complexes, The Chem. Soc. London,  
1964.
7. Kragten J., Atlas of Metal-ligand Equilibria in Aqueous Solution, J. Wiley New York,  
1978.
8. Pavlović Z., Popović — Savić R., Analytical and Thermodynamical Aspect of  
Ni-Corrosion in Aqueous Solution, Nace, Houston 203 (1972).
9. Pavlović Z., et al, Termodinamika ponašanja Me (II)-iona u pH-području 0-14, RZNR  
SR BiH, Sarajevo 1968.
10. Pavlović Z., Thermodynamische Betrachtungen über Kupfer-Komplexes, 16. CITCE  
Meeting, Budapest sept. 1965.
11. Pavlović Z., Popović R., Revue Roumaine de Chim. 15, 313-323 (1970).
12. Marković T., Pavlović Z., Werkstoffe u. Korrosion, 17, 957 (1965).
13. Pavlović Z. Dodig D., Bull.Soc.Chim. Belgrade, 31,73, (1966).
14. Brenet J., Pavlović Z., Journ, de Chim. Phys. 64 1713 (1967).
15. Ahlberg I., Acta Chem.Scand., 16, 887, (1962).
16. Kiseleva E. V., Hodeeva S. M., Kompleksnie soedinjenia iona nikelja s ionima  
hlora, Izd. "Nauka", Moskva 1966.
17. Peškova V. M., Savostima V. M. Analitičeskaja himija nikelja, Izd. "Nauka" Moskva,  
1966.

## SUMMARY

STANDARD FREE ENERGY OF FORMATION  $\Delta G^0$  OF  
AMMINO-, HYDROXO- AND CHLORO- NICKEL COMPLEXES

Zlata M. Silek-Pavlovic, Saliha S. Oru5-Custovic, Radmila O. Savic

The behaviour of Ni (II)-ions in aqueous solution depending upon pH-values was considered, i.e. the formation of hydroxo-complexes  $\text{Ni}(\text{OH})^{2-n}$  ( $n=0-4$ ), than of ammino-complexes  $\text{Ni}(\text{NH}_2)_k^+$  ( $k=0-6$ ), as well as chloro-complexes  $\text{NiCl}_m^{2-m}$  ( $m=0-4$ ), from the standpoint of electrochemical thermodynamics. First of all the correlation between the  $\Delta G^0$ -values and the number of consisting ligands was observed. Because of the lack of the data relating to  $\Delta G^0$ -values, most of them were calculated from the adequate equilibrium constants cited in the literature. There were no data for  $\text{NiCl}^+$ -ions, and this value was graphically predicted according to our previous considerations for many metal complexes. In order to check their probability, the homogeneous equilibria were considered and graphically represented in the known way, which was at the same time a critical review of cited equilibrium constants. It might be concluded that the graphically predicted  $\Delta G^0$ -value for  $\text{NiCl}_3^-$  ions can be taken as a reliable and thermodynamically possible one. As the competitive action of ligands, being present in the same aqueous solution of Ni (II)-ions, is considered they can be lined up as follows:



FACULTY OF TECHNOLOGY, THE "ĐURO PUCAR STARI"  
UNIVERSITY YU—7800 BANJA LUKA, YUGOSLAVIA  
FACULTY OF ECONOMICS, UNIVERSITY OF SARAJEVO,  
7100 SARAJEVO

FACULTY OF TECHNOLOGY, UNIVERSITY OF  
TUZLA 7500 TUZLA

Received November 20. 1986.

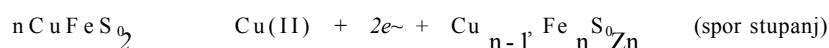
**MEHANIZAM I KINETIKA ANODNE OKSIDACIJE HALKOPIRITA  
 U KISELOM HLORIDNOM SISTEMU**

Z. D. Stanković

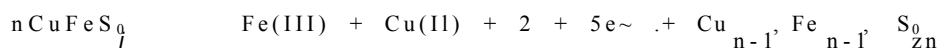
TEHNIČKI FAKULTET BOR, UNIVERZITET U BEOGRADU,  
 19210 BOR, JNA 12.

Primljeno 22. januara 1986.

Korišćenjem galvanostatske metode jednostavnog pulsa, određeni su: Tafelov koeficijent, koeficijent prenosa, gustina struje izmene i brojevi elektrona koji učestvuju u reakciji anodne oksidacije prirodnog polikristalnog minerala halkopirita u kiselom hloridnom sistemu. Na osnovu dobijenih dijagnostičkih kriterijuma predložen je sledeći mehanizam anodne oksidacije halkopirita u kiselom hloridnom sistemu:



sa ukupnom reakcijom:



UVOD

Činjenica da sulfidi metala provode električnu struju ukazuje na mogućnost da se pri anodnoj polarizaciji sulfida metala odigrava sledeća reakcija<sup>^</sup>:



Odgovarajuća anodna gustina struje može se prikazati izrazom:

$$j_a = i_0 (1 - \theta)^{z_s} \exp \left( - \frac{z_s F}{RT} \eta \right) \quad (2)$$

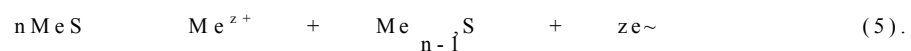
gde je:  $\theta$  - površinska pokrivenost elektrode elementarnim sumporom,  
 $a_a$  - anodni koeficijent prenosa, koji je za slučaj složenog mehanizma, kakav se najverovatnije ima pri anodnoj oksidaciji sulfida metala, dat relacijom Despicá^:

$$a_a = 0 - \beta) z_s^+ \quad \&$$

ili relacijom Bockris-a<sup>3</sup> :

gde je:  $\beta$  - koeficijent simetrije (za koji se najčešće uzima daje 0.5),  
 $z_g$  — broj elektrona koji se izmeni u sporom stupnju,  
 $z'$  — broj elektrona koji se izmeni pre sporog stupnja,  
 $z''$  — broj elektrona koji se izmeni posle sporog stupnja,  
 $\nu$  - stehiometrijski koeficijent koji pokazuje koliko se puta odigra spori stupanj da bi se ukupna reakcija odigrala jedanput,  
 $n$  - ukupan broj elektrona koji se izemni u reakciji,  
 $r_a^?$  — anodni nadnapon,  
 $j_0$  — gustina struje izmene.

S obzirom na tipičnu ireverzibilnost reakcije (1) termin "gustina struje izmene" je vrlo diskutabilan. Naime, korišćenje ovog termina podrazumeva reverzibilan proces na elektrodi pri kome su parcijalna anoda i parcijalna katodna gustina struje međusobno jednake. Otuda, u slučaju elektroda na bazi sulfida metala, korišćenje termina "gustina struje izmene" podrazumeva predpostavku, da i na takvim elektrodama postoji mikro reverzibilnost procesa, odnosno mogućnost prelaska metalnog jona sa elektrode u rastvor i obrnuto, kao i uspostavljanje dinamičke ravnoteže. Ta dinamička ravnoteža se može prikazati nešto opštijoin nego što je reakcija (1), odnosno reakcijom:



Po reakciji (3) po kojoj takođe dolazi do pojave viška negativnog naelektrisanja na elektrodi od sulfida metala, nije neophodno da je pri mikro reverzibilnosti procesa stvoren elementarni sumpor, već dolazi samo do "ispadanja" jona metala iz kristalne rešetke i njihovog prelaženja u rastvor i obrnuto. Račun izveden za elektrodu od metalnog srebra, koja je termodinamički definisana i na kojoj postoji reverzibilnost odvijanja elektrodne reakcije, pokazuje daje za postizanje razlike potencijala od 1 V između kugle prečnika 1 cm i rastvora, potrebno da iz rastvora pređe na kuglu samo  $10^{-10}$  mola jona

srebra<sup>^</sup>. Ravnotežni potencijal<sup>^</sup> elektroda od sulfida metala kreće se oko 0.5V u odnosu na NHE pa to ukazuje da je količina jona metala koja se izmenjuje u ovom slučaju, još i manja.

Pri malim vrednostima nadnapona, odnosno, za mala odstupanja od ravnoteže,  $i_a \approx i_0$ , pa izraz (2) postaje:

$$i_a = i_0 e^{-\alpha n F \eta} \approx i_0 \quad (6)$$

Rešavanjem izraza (6) po  $\eta_a$  dobija se Tafelova relacija:

$$\eta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log \frac{i_a}{i_0} + \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log \frac{i_0}{i_a} \quad (7)$$

U izrazu (7) predlogaritamski član je Tafelov koeficijent, tj.:

$$b_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (8)$$

odakle se može dobiti koeficijent prenosa  $\alpha_a$  ako se eksperimentalnim putem, iz zavisnosti  $\eta_a = f(\log i_a)$ , odredi

Ekstrapolacijom Tafelovih pravili, pri prikazivanju zavisnosti  $\eta_a = f(\log j_a)$ , do ravnotežnog potencijala, može se odrediti vrednost gustine struje izmene  $j_0$ .

Pri nadnaponima do oko 5 mV umesto izraza (7) koristi se linearna aproksimacija "Bulter - Volmer-ovog izraza, data relacijom:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \log \frac{i_a}{i_0} \quad (9)$$

U koordinatnom sistemu  $\eta_a = f(j_a)$ , dobija se prava linija iz čijeg se nagiba može odrediti  $j_0$ . Poređenjem ove vrednosti za  $j_0$ , sa onom, dobijenom ekstrapolacijom Tafelovih pravih do ravnotežnog napona, može se odrediti ukupan broj elektrona koji se izmenjuje u elektrodnoj reakciji.

#### EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

Rezultati su dobijeni korišćenjem galvanostatske metode jednostavnog pulsa.

Radna elektroda koja je prikazana na si. 2.1., bila je načinjena od prirodnog polikristalnog minerala halkopirita iz Borskog rudnog ležišta, zatapanjem "SIMPLEX" masom radi dobijanja definisane površine od 0.24 cm<sup>2</sup>. Električni kontakt ostvarenje uz pomoć žive i bakarne žice 0.2 mm. Ravnan platinski lim dimenzija 2x2 cm korišćen je kao pomoćna elektroda. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (SCE).

Galvanostatske krive snimane su pri jačini strujnih pulseva od 0.5 do 25 HA, sa vremenom trajanja od 40 s. Kao izvor strujnih pulseva korišćen je sklop sačinjen od generatora impulsa tip AMEL, model 566 i potencio-stat-galvanostat tip AMEL, model 551. Promena potencijala elektrode za odgovarajuće strujne pulseve, beležena je na X-Y/T pisaču tip HEWLETT PACKARD model 7040A.

Ispitivanja su izvedena korišćenjem sintetičkog elektrolita pripremanog od hemikalija Merck kvaliteta, čija je koncentracija u pogledu pojedinih komponenti navedena u Tabeli I.

Sva merenja izvedena su na temperaturi od 298 K.

TABELA 1: Zbirni rezultati anodne oksidacije minerala halkopirita

TABLE I: Kinetic parameters  $i_0$  anodic dissolution of chalcocrite in acidic chloride solutions

Rast	Pustina struje izmene $j$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )		$b_a$ (mV)
	linearna		
0.1 M HCl + 0.01 M Cu(II)			
0.01	0.009		
0.025	0.0105		
0.05	0.0105		
0.1	0.01		
10.05 M Cu(II) + 0.1 M HCl			
0.01	0.0115	0.0096	
0.05	0.0109	0.0096	
0.1	0.110	0.0096	
0.5	0.171	0.0171	

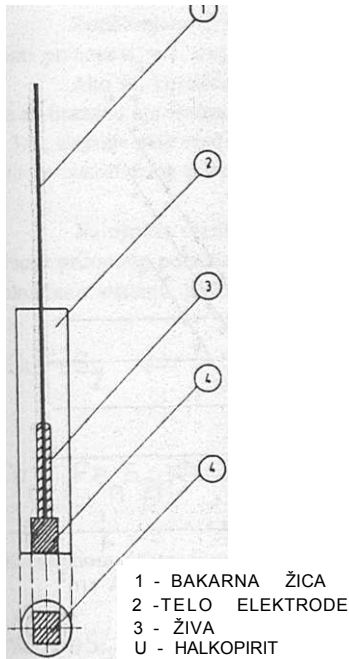
## REZULTATI I DISKUSIJA

Kvazi stacionarne vrednosti nadnapona pri različitim gustinama struje, određivane su iz galvanostatskih krivih za svaki od ispitivanih rastvora. Vrednosti nadnapona dobijene na ovaj način, davane su na vrednost ravnotežnog potencijala halkopiritne elektrode, koji je iskazivan u odnosu na potencijal zasićene kalomelove elektrode. Na taj način dobijane su vrednosti potencijala elektrode pri datim gustinama struje  $j_a$ . Ovako dobijene vrednosti potencijala, iskorišćene su za dobijanje Tafelovih zavisnosti za anodni proces, koje su prikazane na slikama 3.1., i 3.3.

Za sve ispitivane rastvore dobijeni su anodni Tafelovi koeficijenti,  $b = 60$  mV; ovaj nagib ukazuje na izmenu dva elektrona u sporom stupnju. Odgovarajući koeficijent prenosa je  $\alpha_a = 1$ . Vrednosti gustina struja izmene  $j_0$ , dobijene ekstrapolacijom Tafelovih pravih do preseka sa ravnotežnim potencijalom halkopiritne elektrode, kretale su se oko vrednosti od  $j_0 = 0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ , i malo su varirale sa promenama koncentracije kako kupri jona u rastvoru tako i hlorovodonične kiseline, kao što se može videti iz podataka prikazanih u Tabeli I.

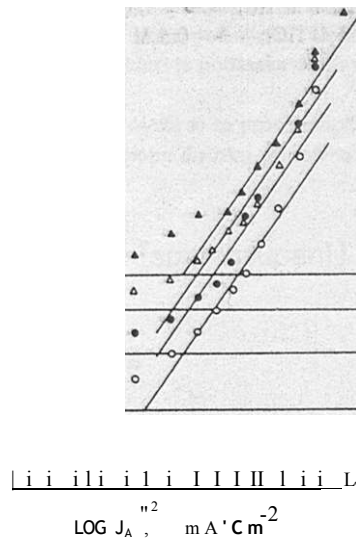
Vrednosti za gustinu struje izmene dobijene iz zavisnosti  $\eta = (j_a)$  pri nadnaponima do oko 5 mV, si. 3.2., i 3.4., bile su znatno veće od onih dobijenih ekstrapolacijom Tafelovih pravih do ravnotežnog potencijala. Ovo je ukazivalo na složen mahanizam procesa anodne oksidacije halkopirita





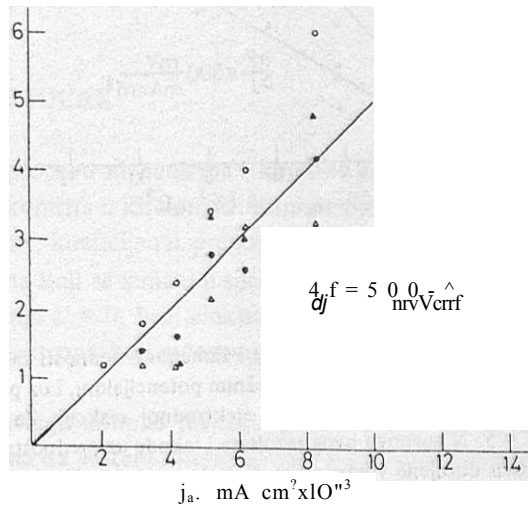
Slika 3.1. Shematski prikaz elektrode od prirodnog polikristalnog minerala halkopirita.

320  
 E



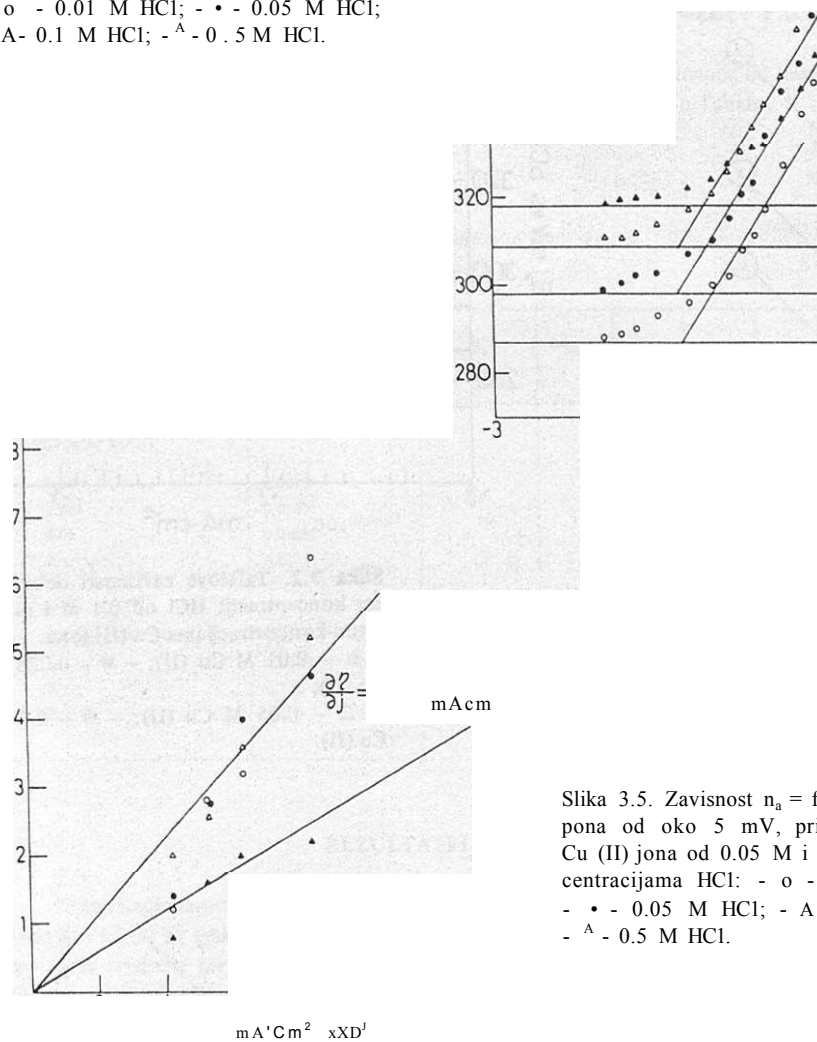
Slika 3.2. Tafelove zavisnosti dobijene pri koncentraciji HCl od 0.1 M i različitim koncentracijama Cu (II) jona:  
 - o - 0.01 M Cu (II); - • - 0.025 M Cu (II);  
 - A - 0.05 M Cu (II); - \* - 0.5 M Cu (II).

Slika 3.3. Zavisnost  $n = f(j)$  do nadnapona od oko 5 mV pri koncentraciji HCl od 0.1 M i različitim koncentracijama Cu (II) jona: - o - 0.01 M Cu (II); - • - 0.025 M Cu (II); - A - 0.05 M Cu (II); - \* - 0.5 M Cu (II).



Slika 3.4. Tafelove zavisnosti dobijene pri koncentraciji Cu (II) jona od 0.05 M i različitim koncentracijama HCl:

- o - 0.01 M HCl; - • - 0.05 M HCl;
- A - 0.1 M HCl; - ^ - 0.5 M HCl.



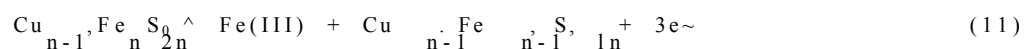
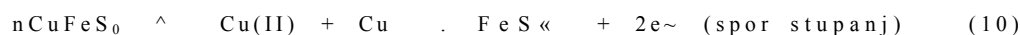
Slika 3.5. Zavisnost  $n_a = f(j_a)$  do nadnapona od oko 5 mV, pri koncentraciji Cu (II) jona od 0.05 M i različitim koncentracijama HCl: - o - 0.01 M HCl; - • - 0.05 M HCl; - A - 0.1 M HCl; - ^ - 0.5 M HCl.

pa je korišćenjem izraza (9) i zamenom vrednosti za  $j$  koja je dobijena ekstrapolacijom Tafelovili pravih do preseka sa ravnotežnim potencijalom, i uz pretpostavku da je  $\nu = 1$ , izračunat ukupan broj elektrona koji učestvuju u elektrodnoj reakciji. Za ovaj broj elektrona dobijena je vrednost od  $n = 5$ . Na osnovu ovog rezultata i takođe uz pretpostavku da je  $\nu = 1$ , korišćenjem izraza (4) a na osnovu dobijene vrednosti za  $\alpha = 1$ , izračunato je da je broj elektrona u elektrodnoj reakciji koji se izmeni pre sporog stupnja  $z' = 0$ .

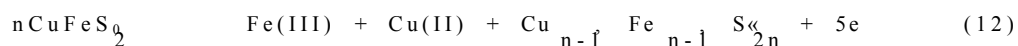
Korišćenjem izraza (3) a takođe uz pretpostavku da je  $v = 1$ , dobija se iz vrednosti koeficijenta prenosa  $C_a^* = 1$ , da je broj elektrona koji se izmeni posle sporog stupnja  $z'' = 3$ .

Ako se, korišćenjem ukupnog broja elektrona  $n = 5$ , sračunaju gustine struje izmene iz izraza za linearnu aproksimaciju (9) a na osnovu eksperimentalnih podataka prikazanih na slikama 3.2., i 3.4., slaganje ovih vrednosti gustina struje izmene sa onim dobijenim ekstrapolacijom Tafelovih pravih do ravnotežnog potencijala, više su nego dobra, kao što se može videti iz podataka datih u Tabeli I.

Na osnovu rezultata koji su sumarno predstavljeni u Tabeli I, može se za proces anodne oksidacije prirodnog polikristalnog minerala halkopirita, za oblast nadnapona do oko 60 mV u kiselom hloridnom sistemu, postaviti sledeći verovatni reakcioni mehanizam:



sa ukupnom elektrodnom reakcijom:



Navedeni reakcioni mehanizam koji je izveden uz samo jednu pretpostavku da je  $v = 1$ , u potpunosti je saglasnosti sa dijagnostičkim kriterijumima navedenim u Tabeli I.

Na reakciju (12) kao mogući reakcioni mehanizam anodne oksidacije ukazali su i Bertram i Ili<sup>5</sup>.

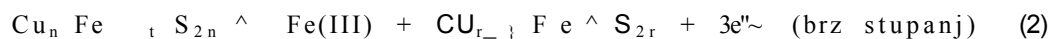
Prisustvo feri jona kao reakcionog proizvoda, potvrđeno je posredno hemijskom probom sa filter papirom natopljenim rastvorom kalijum-ferocijanida koji je bio smešten između elektroda od halkopirita kao anode i bakarne pločice kao katode. Na strani anodne površine došlo je do pojave karakteristične boje (Berlinsko plavo) koja je ukazivala na prisustvo feri jona.

## ZAKLJUČAK

Od dijagnostičkih kriterijuma za procenu mehanizma i kinetike anodne oksidacije prirodnog polikristalnog minerala halkopirita u kiselom hloridnom sistemu, dobijeni su sledeći: Tafelov koeficijent  $b_a = 60 \text{ mV}$ , koeficijent prenosa  $C_a^* = 1$ , gustina struje izmene reda  $0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ , broj elektrona koji se izmeni u sporom stupnju  $z_g = 2$ , broj elektrona koji se izmeni pre sporog stupnja  $z' = 0$ , broj elektrona koji se izmeni posle sporog stupnja  $z'' = 3$  i ukupan broj elektrona koji učestvuje u elektrodnoj reakciji  $n = 5$ .

Uz pretpostavku da se za odigravanje ukupne reakcije spori stupanj mora da odigra jedanput, koja je ravna pretpostavci daje stehiometrijski broj  $v = 1$ , predložen je sledeći stupnjevit reakcioni mehanizam anodne oksidacije prirodnog polikristalnog mi-

nerala halkopirita u kiselom hloridnom sistemu do nadnapona od oko 60 mV kao najverovatniji:



sa ukupnom reakcijom:



Napomena: Ovaj rad bio je izlagan na Savetovanju Srpskog hemijskog društva u Beogradu, januara 1982. god., u sekciji za elektrohemiju.

#### ZAHVALNOST

Autor koristi priliku da se zahvali koleginići Mr M. Rajčić-Vujasinović i kolegi Dr V. Zlatkoviću na korisnim diskusijama u toku izrade ovog rada, a Natici Stojadinović na tehničkoj pomoći oko pripreme za štampu ovog rada.

#### LITERATURA

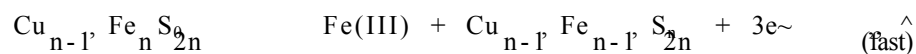
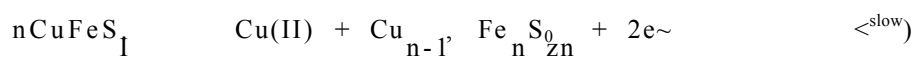
1. F. Habashi, Minerals Sci. Engng., 3.3.3. (1971).
2. J. O. M. Bockris, A. R. Despić, The Mechanism of Deposition and Dissolution of Metals, Chpt. 7., p. 628., in Physical Chemistry, Ed., Eyring H., Academic Press, New York, 1970.
3. J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 2., p. 1007., Plenum-Rosetta Editions, New-York, 1973.
4. A. R. Despić, D. Dražić, O. Tatić - Janjić, Osnovi elektrohemije, N. K., Beograd, 1970., st. 160.
5. R. Bertram, H. Uli, Chem. Ing. Tech., 48, 141 (1976).
6. M. Sato, Economic Geology, 55, 1202-1231 (1960).

## SUMMARY

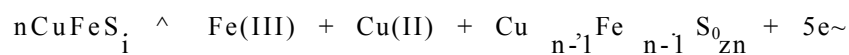
MECHANISM AND KINETICS OF ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION  
OF CHALCOPYRITE IN THE HYDROCHLORIC ACID MEDIA

Z. D. Stanković

Using galvanostatic single pulse method, Tafel coefficient, transfer coefficient, exchange current density and number of electrons involving in reaction of anodic dissolution of polycrystalline natural chalcopyrite in acidic chloride media were determined. On the bases of these results the probably reaction mechanism of the anodic dissolution of chalcopyrite is proposed as following:



and



FACULTY OF ENGINEERING BOR,  
UNIVERSITY OF BELGRADE,  
19210 BOR, JNA 12

Received January 22, 1986.

**RASTVORLJIVOST JODA U MJEŠOVITOM RASTVARAČU  
DIMETILSULFOKSID - VODA**

A. Papo

INSTITUT ZA HEMIJU PRIRODNO-MATEMATICKOG FAKULTETA,  
UNIVERZITET U SARAJEVU, BOSNA I HERCEGOVINA  
JUGOSLAVIJA

Primljeno 26. februara 1986.

Određena je rastvorljivost joda u nizu različitih kompozicija mješovitog rastvarača dimetilsulfoksid (DMSO) — voda. Najveće odstupanje izmjerene rastvorljivosti od izračunate "idealne" rastvorljivosti nađeno je u mješovitom rastvaraču koji sadrži 30 mol. % dimetilsulfoksida.

Dimetilsulfoksid (DMSO) je veoma dobar rastvarač za mnoge anorganske tvari mada je njihova rastvorljivost obično niža nego u vodi\*. Jedna od rijetkih tvari čija je rastvorljivost u DMSO veća nego u vodi je jod. Uslijed jakog kompleksiranja, DMSO predstavlja najbolji organski rastvarač za jod.

0 rastvorljivosti anorganskih tvari u mješovitom rastvaraču DMSO—voda relativ-  
9 3 4  
no je malo literaturnih podataka i to pretežno o rastvorljivosti elektrolita. Rastvorljivost molekularnih tvari kao što je jod u mješovitom rastvaraču određuje interakcija supstrata i rastvarača. Kako se jod kao nepolarna i neionska tvar slabo topi u vodi, a zbog jakog kompleksiranja sa prenosom naboja, veoma dobro u DMSO, njegova rastvorljivost će biti u korelaciji sa kompozicijom mješovitog rastvarača. Za mješoviti rastvarač DMSO—voda karakteristična je snažna međusobna interakcija rastvarača koja se nužno odražava i na rastvorljivost supstrata u ovom rastvaračkom mediju.

**EKSPERIMENTALNI DIO**

Dimetilsulfoksid, p.a. (Merck) sa 0,1% vode i resublimirani jod, p.a. (Merck) korišteni su bez daljeg prečišćavanja. Zasićeni rastvori joda u mješovitom rastvaraču dobijeni su miješanjem joda u mješovitom rastvaraču u toku više sati u nešto modifikovanoj aparaturi prema A. Cesaru<sup>5</sup>. Sve smjese mješovitog rastvarača pripravljene su vaganjem. Konstantna temperatura od 25°C održavana je sa

tačnošću od  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Podaci o rastvorljivosti joda dobijeni su titracijom alikvota zasićenog rastvora sa standardnim rastvorom natrijum-tiosulfata. Rastvorljivost je određena za više različitih kompozicija mješovitog rastvarača uključujući i čiste rastvarače. Rastvorljivost joda u čistom DMSO na  $25^\circ\text{C}$  u dobroj je suglasnosti sa literaturnim podacima

## REZULTATI I DISKUSIJA

Zasićeni rastvori joda u mješovitom rastvaraču DMSO—voda čine izotermni trokomponentni sistem od jedne čvrste komponente i dviju tečnosti koje se miješaju u svim omjerima i koji ne stvaraju definirano hemijsko jedinjenje. Rastvorljivost joda izražena u mol  $\text{kg}^{-1}$  u funkciji sastava mješovitog rastvarača data je u Tabeli 1.

Tabela 1.  
Rastvorljivost joda u mješovitom rastvaraču DMSO-voda na  $25^\circ\text{C}$

$x_{\text{DMSO}}$	Rastvorljivost mol $\text{kg}^{-1}$
0	$1,3 \cdot 10^{-3}$
0,027	0,021
0,048	0,026
0,097	0,068
0,139	0,106
0,171	0,262
0,200	0,359
0,273	0,982
0,370	3,08
0,503	5,90
0,692	10,43
1	17,06

U mješovitom rastvaraču DMSO-voda rastvorljivost joda kontinuirano raste sa povećanjem koncentracije DMSO u mješovitom rastvaraču. Pri tome rastvorljivost blago raste kod nižih koncentracija DMSO, a u oblasti koncentracija viših od 30 mol % DMSO raste znatno brže. Promjena nagiba krive rastvorljivosti može biti posljedica dvaju odvojenih zakonitosti u rastvaranju joda kao što je pokazano kod određivanja rastvorljivosti NaCl u istom rastvaračkom mediju<sup>^</sup>. Činjenica daje rastvorljivost joda manja od rastvorljivosti koja se očekuje na osnovu sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču kod svih kompozicija mješovitog rastvarača govori da rastvorljivost bitno ovisi od uzajamne interakcije rastvarača koji međusobno čine jače komplekse.

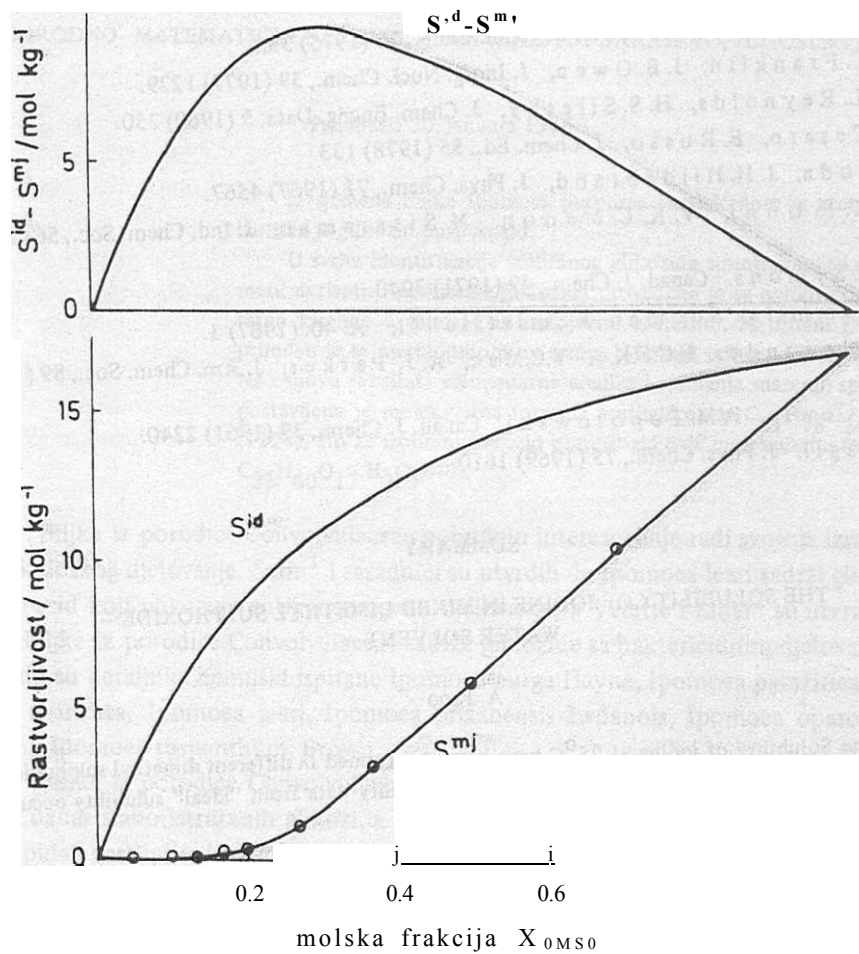
Interakcija molekula rastvarača i njen uticaj na rastvorljivost može se registrovati poređenjem eksperimentalno određenih rastvorljivosti i očekivane "idealne" rastvorlji-

vosti. Idealna rastvorljivost u ovom slučaju definisana je kao suma rastvorljivosti joda u odvojenim čistim rastvaračima za određeni sastav mješovitog rastvarača:

$$S_{id} = w_{DMSO} S_{DMSO} + w_{H_2O} S_{H_2O}$$

gdje su  $w_i$  i  $Q$  maseni udjeli DMSO i vode kod definisane kompozicije mješovitog rastvarača, a  $S_j$  i  $S_j^0$  rastvorljivosti joda u odvojenim čistim rastvaračima.

Izračunate "idealne" rastvorljivosti uporedo sa eksperimentalnim podacima pokazane su na slici 1. Najveće odstupanje eksperimentalne od idealne rastvorljivosti u području sastava rastvarača  $X_{DMSO} = 0,30 \pm 0,05$  ukazuje daje u tom području interakcija između molekula rastvarača najveća. Taj sastav rastvarača odgovara stvaranju ja-



Slika i.



kih kompleksa DMSO-2H<sub>2</sub>O i DMSO-3 H<sub>2</sub>O<sup>8,9</sup>. Takvi kompleksi rastvarača smanjuju solvataciju supstrata, a time i rastvorljivost, pa se i na ovaj posredan način, mjerenjem rastvorljivosti, registruje postojanje kompleksa rastvarača DMSO-2H<sub>2</sub>O i DMSO3H<sub>2</sub>O koji su i ranije utvrđeni mjerenjem različitih fizičko-hemijskih karakteristika sistema DMSO - voda<sup>10,11,12</sup>. U rastvaračkom sistemu koji je bogatiji DMSO od navedenog graničnog sastava, može se pretpostaviti da postoji slobodan DMSO, jer rastvorljivost joda u tom području raste gotovo linearno sa porastom koncentracije DMSO u mješovitom rastvaraču.

## LITERATURA

1. D. Martin, H. G. Hauthal, Dimethyl Sulphoxide, Academic Verlag, Berlin 1971, p. 157.
2. G. Ferroni, M. Villetard, Ann. Chim., **10** (1975) 33.
3. T. C. Franklin, J. B. Owen, J. Inorg. Nucl. Chem., **39** (1977) 1229.
4. W. L. Reynolds, H. S. Silesky, J. Chem. Engng. Data, **5** (1960) 250.
5. A. Cesaro, E. Russo, J. Chem. Ed., **55** (1978) 133.
6. T. Soda, J. H. Hildebrand, J. Phys. Chem., **71** (1967) 4567.
7. A. K. R. Unni, V. K. C. Menon, N. Sitaraman, J. Ind. Chem. Soc., **56** (1979) 888.
8. E. A. Symons, Canad. J. Chem., **49** (1971) 3940.
9. E. Tommila, Suomen Kemistilehti, **A. 40** (1967) 3.
10. R. Alexander, E. C. F. Ko, Y. C. Mac, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc., **89** (1967) 3703.
11. J. H. Cowie, P. M. Toporowski, Canad. J. Chem., **39** (1961) 2240.
12. G. Yagil, J. Phys. Chem., **75** (1969) 1610.

## SUMMARY

## THE SOLUBILITY OF IODINE IN MIXED DIMETHYL SULPHOXIDE - WATER SOLVENT

A. Papo

The Solubility of iodine at 25°C have been determined in different dimethyl sulphoxide - water composite solvents. The maximum deviation solubility data from "ideal" solubility occurs at 30 ± 5 mol % DMSO.

INSTITUTE OF CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE  
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO  
Bosnia and Herzegovina, YUGOSLAVIA

Received February 26\_ 1966

## IZOLACIJA GLIKOZIDA PURPUROZID A IZ BILJKE IPOMOEAE PURPUREAE

M. Janković, A. Nikolin

PRIRODNO-MATEMATICKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO, JUGOSLAVIJA

Primljeno 30. januara 1986.

Iz sjemena biljke *Ipomoea purpurea* ekstrakcijom sa acetonom, izoliranje glikozid purpurozid.

U svrhu identifikacije izoliranog glikozida sintetizirani su acetil i metil derivati. Acetiliranje glikozida provedeno je sa anhidridom acetatne kiseline u piridinu ili natrijevim acetatom. Metilirani glikozid priređen je sa metiljodidom uz srebro-(I)-oksid odnosno natrij-hidrid. Na osnovu rezultata elementarne analize i snimanja masenih spektara postavljena je molekularna formula acetilglikozida  $C_{51}H_{90}O_{23} \cdot H_2O$  (1124), što za izolirani glikozid purpurozid daje molekularnu formulu  $C_{33}H_{60}O_{17} \cdot H_2O$  (746).

Biljke iz porodice Convolvulaceae pobuđuju interesovanje radi svojega izrazitog farmakološkog djelovanja. Sarin\* i saradnici su utvrdili da *Ipomoea leari* sadrži glikozid ipolearozid koji pokazuje antikancerogeno djelovanje, a Valette i Liber<sup>^</sup> su utvrdili da razne biljke iz porodice Convolvulaceae sadrže glikozide sa baktericidnim djelovanjem. Do sada su detaljnije hemijski ispitane *Ipomoea purga* Hayne, *Ipomoea parasitica*, *Ipomoea muricata*, *Ipomoea leari*, *Ipomoea orizabensis* Ledanois, *Ipomoea operculata*, Martin i *Ipomoea turpenthum*, Brown.

Biljke iz porodice Convolvulaceae<sup>^</sup> uz fiziološki aktivne alkaloidne sadrže grupu do danas slabo istraženih glikozida. Po svom sastavu ovi glikozidi spadaju u grupu glikolipida i zastupljeni su u svim dijelovima biljke. Iako se glikozidi iz sjemena Convolvulaceae razlikuju po hemijskom sastavu, posjeduju niz zajedničkih osobina. Tako po pravilu alkalnom hidrolizom daju nižu masnu kiselinu i deacilirani glikozid. Kiselinom hidrolizom glikozida dobivaju se kao aglikoni mono ili dihidroksi više masne kiseline sa C14 - C18 kao: 11-hidroksiheksadekanova kiselina (jalapinska kiselina),

11-hidroksitetradekanova kiselina (konvolvulinska kiselina kao i dihidroksi derivati tetradekanove, heksadekanove i oktadekanove kiseline.

Šećerni dio glikozida sastavljen je od D-glukoze, L-ramnoze, D-fruktoze, 6-dezoksi-D-glukoze, fukoze ili kvinoze.

Glikozid ipolearozid koji je Sarin\* izolirao iz *Ipomoea leari* Paxt. dao je kiselinskom hidrolizom u metanolu kao aglikon metilni ester 3,11-dihidroksiheksadekanove kiseline, a kao šećerni dio glukozu, ramnozu i fukozu. Etanolni ekstrakt biljke pokazao je značajnu aktivnost na Walkerov karcinosarkom 256 kod pacova.<sup>6</sup>

Smith i saradnici<sup>7</sup> izolirali su iz sjemena *Ipomoea parastica* smjesu glikozida nepoznate strukture za koju su utvrdili da kao aglikon sadrže 11-hidroksiheksadekanovu kiselinu. Kiselinskom hidrolizom dobivena je D-fukoza, 6-dezoksi-D-glukoza i 6-dezoksiguloza.

7

Iz sjemena *Ipomoea muricata*, Misra i Tewari izolirali su glikozide koje su nazvali muricatin A i muricatin B. Za glikozid muricatin A, dobiven ekstrakcijom sjemena *Ipomoea muricata*, Klianna i Gupta su prepostavili daje 14-O-diglukozid-etil-4,14-dihidroksistearat, dok je muricatin B 4-O-a-L-ramnopiranozil-a-L-ramnopiranozid-11-hidroksiheksadekanove kiseline.

Iz sjemena *Rive corumbose*<sup>9</sup> ekstrahiran je glikozid molekularne formule  $C_{22}H_{36}O_7$  (241 °C). Hidrolizom pomoću emulzinadobivena je glukozna aglukon molekularne formule  $C_{22}H_{36}O_7$  (T.t. 166-68°C).

Singh i Stacey<sup>10</sup> izolirali su iz korijena *Ipomoea purga* glikozid kvinozid. Sumirajući rezultate perijodne oksidacije, henijskih i spektroskopskih istraživanja zaključeno je da je u izoliranom glikozidu 6-dezoksi-D-glukoza (D-kvinoza) glikozidno vezana na metil-ester-11-hidroksitetradekanove kiseline.

Iz sjemena *Ipomoea fistuloza* Legier\* \* je izolirao glikozid po osobinama sličan kvinozidu koji sadrži 6-dezoksi-D-glukozu vezanu na 7-hidroksidekanovu kiselinu.

Prilikom izolacije fiziološki aktivnih klavin i ergot alkaloida iz sjemena *Ipomoea purpurea* primjetili smo prisustvo spojeva glikozidnog karaktera. Rezultati preliminarnih istraživanja pokazali su da se radi o smjesi nepoznatih glikozida i njihovih razgradnili produkata.

U prvoj fazi rada iz sjemena *Ipomoea purpurea* izolirali smo novi glikozid koji smo nazvali ipopurpurozid. Rezultati kiselinske i enzimatske razgradnje, kombinovani sa spektroskopskim istraživanjima pokazali su da se ipopurpuzid  $C_{42}H_{74}O_{17}$  (859) sastoji od glukozne, ramnoze i 6-dezoksi-D-glukoze, glikozidno vezane na ricinoleinsku kiselinu. Acilna komponenta dobivena alkalnom hidrolizom identificirana je kao metilbuterna kiselina. Nakon sprovedene strukturne analize ipopurpurozida ispitivanja su nastavljena na izdvajanju, prečišćavanju i određivanju strukture pratećeg glikozida, kojeg smo nazvali purpuzozid.

## EKSPERIMENTALNI DIO

Za izolaciju je korišteno sjeme *Ipomoea purpurea* DEI-246 koje potiče sa plantaže Mikulja u okolini Smederevske Palanke.

Maseni spektri snimani su na DS 50 MASS spektrometru. Infracrveni spektri snimani su na Perkin Elmer 337 Grating Infrared spektrofotometru tehnikom KBr pločice. Tankoslojna hromatografija provedena je na pločama sa slikagelom, a papirna hromatografija na Schleicher Schull No 2043 liromatografskom papiru. Tačke topljenja određivane su na Koffler aparatu.

## Izolacija purpurozida

Za ekstrakciju sjeme *Ipomoea purpurea* (1.500 g) je oprano, osušeno na 40°C, samljeveno u prah. Odmaščivanje je provedeno sa petroleterom (40—70°C) 3.000 ml, zatim sa hloroformom (2.000 ml). Ekstrakcija sa acetonom (2.000 ml) provedena je u toku deset sati u Sokslet aparaturi. Vakuum destilacijom (rotavapor 40°C) uklonjen je aceton, a zaostali svjetlosmedi prah obrađen je sa heksanom (2 x 200 ml) i eterom (4 x 200 ml). Sirovi glikozid (T.t. 120-25°C) dobiven je u prinosu od 4 g (0,26%). Čišćenje glikozida vršeno je na koloni (Kieselgel 734 Merck) uz upotrebu eluenta hloroformmetanol, 3:2. Dobiveni svjetlosmedi higroskopni prah otopljen je u malo metanola i precipitiran sa eterom. Tako prečišćen glikozid je amorfan prah (T.t. 132-5°C), gorko kiselog ukusa, iritira sluznicu, dobro je topiv u vodi, etanolu, metanolu, acetonu, a slabo topiv u hloroformu, heksanu, eteru i petroleteru. Izolirani purpurozid daje pozitivan hidroksamski test što ukazuje da je glikozid esterificiran. Ispitivanje homogenosti glikozida provedeno je tankoslojnom hromatografijom na silikagelu G u slijedećim sistemima:

n-butanol - acetatna kiselina - voda, 3:2:2 ( $R^f$  0,51)

etilacetat - metiletilketon - metanska kiselina, 3:3:1 ( $R^f$  0,41)

etilacetat - izopropanol, 6,5:3,5 ( $R^f$  0,24)

Detekcija: 7%  $H_2SO_4$  u etanolu.

Infracrveni spektri: 3500 - 3200 (-OH), 2930-2855 ( $-C\overset{\wedge}{H}$ ), 1740 (COOCH<sub>3</sub>),  
1150 - 1050 (-OH) i 906  $cm^{-1}$  ( $\beta$  - glikozidni vez.)

Elementarna analiza:

Rač: C 53,07%, H 8,36%

Nađ: C 52,62%, H 7,97%

na molekularnu formulu  $C_{17}H_{17}O_4 \cdot H_2O$  (746).

## Acetiliranje purpurozida

Acetil-glikozid sintetiziranje na slijedeća dva načina:

- Glikozid (500 mg) otopljen je u suhom piridinu (20 ml), dodan je anhidrid acetatne kiseline (30 ml). Reakciona smjesa se grije uz povratno hladilo na vodenoj kupelji jedan sat, hladi i ulije u ledenu vodu, pri čemu se izdvaja bijeli amorfni prah. Acetil-glikozid prekrystalisan je iz etanola. Iskorištenje 80%.
- Glikozid (500 mg) otopi se u anhidridu acetatne kiseline (20 ml) te se doda anhidrovanog natrijevog acetata (1 g). Nakon grijanja od jednog sata uz povratno hladilo iz ledene vode izdvaja se acetil-glikozid kao bijeli talog. Iskorištenje 85%.

Acetil-puipurozid je bijeli prah (T.t. 92-6°C) dobro topiv u etanolu, metanolu, netopiv u vodi i eteru.

Papirna hromatografija:

etilacetat - acetatna kiselina - voda, 9:2:2 ( $R_f$  0,96)

butanol - acetatna kiselina - voda, 4:1:5 ( $R_f$  0,94)

Detekcija: 2%-tna butanolna otopina anilin-hidrogen-ftalata.

Infracrveni spektri: 3500 - 3200 (slaba), 2960 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1745 (COOCH<sub>3</sub>) jaka traka, 1080 - 1035 i 903 cm<sup>-1</sup>.

Mas spektri: m/e M<sup>+</sup> 1124.

Elementarna analiza:

Rač: C 54,44%, H 7,14%

Nad: C 54,13%, H 6,75%

Acetilne grupe:

Rač: CH<sub>3</sub>CO 34,46%

Nad: CH<sub>3</sub>CO 34,93%

na molekularnu formulu C<sub>51</sub>H<sub>78</sub>O<sub>26</sub> -H-OC(=O)M

Metiliranje glikozida

Za sintezu metiliranog glikozida korištene su slijedeća dva postupka:

- Glikozidu (1 g) otopljenom u dimetilformamidu dodan je uz miješanje na temperaturi 23°C metiljodid (60 g). Zatim se u toku 15 minuta polagano dodaje srebro(I)-oksid (18 g). Temperatura se održava ispod 30°C. Miješanje se nastavi dok temperatura ne počne da pada (oko 40 minuta). Reakciona smjesa se ostavi da stoji 12 sati na sobnoj temperaturi. Nakon centrifugiranja ostatak se ispere sa dimetilformamidom (25 ml). Centrifugiranim i ispranim dijelovima doda se natrijev cijanid (2,5 g u 100 ml vode). Ekstrakcijom sa hloroformom (4 x 100 ml) izdvoji se svjetložuti talog metiliranog glikozida. Prekristališe se iz metanola.
- Glikozid (0,3 g) otopljen je u suhom dimetilsulfoksidu (7 ml). Uz miješanje doda se u porcijama NaH (0,7 g) u toku jednog sata. Reakcija se odvija u tami. Metiljodid (2,8 ml) se dodaje u kapima i miješanje se produži u toku 24 sata. Nakon filtriranja, filtrat je koncentrisan u vakuumu, razblažen sa vodom (20 ml) i ekstrahovan sa hloroformom (4 x 15 ml). Nakon otparavanja hloroforma u vakuumu metilirani glikozid spraćen je uz maceriranje sa metanolom. Metilirani purpurozid (T.t. 78-81°C) nije topiv u vodi. Djelimično je topiv u metanolu, a dobro topiv u hloroformu.

Papirna hromatografija:

etilacetat - piridin - voda 2:1:2 ( $R_f$  0,81)

etilacetat - acetatna kiselina - voda, 9:2:2 ( $R_f$  0,66).

Infracrveni spektri: 3500 (OH) slaha, 2960 (CHO-) jaka traka, 1745 (COOCH<sub>3</sub>), 810 cm<sup>-1</sup>.

elementarna analiza:

Rač: C 58,97%, H 9,20%  
Nad: C 55,61%, H 7,94%

za očekivanu molekularnu formulu  $C^{\wedge}H^{\wedge}gO^{\wedge}$  (854) koja slijedi iz dobivene molekularne formule za purpurozid i acetilirani purpurozid.

Zaključuje se da spoj nije u potpunosti metiliran, što se vidi i iz infracrvenog spektra jer je prisutna traka na  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

### ZAKLJUČAK

Iz sjemena *Ipoinoea purpurea* ekstrakcijom sa etanolom prema metodi J.P. »arina\* izolirana je smjesa glikozida, od kojih je jedan nazvan ipopurpurozid bio pred-<sup>19</sup>net naših ranijih istraživanja. Ekstrakcijom sa acetonom uspjeli smo iz sjemena *Ipoinoea purpurea* izolirati novi glikozid purpurozid. Prečišćavanje purpurozida vršeno je na coloni (Kieselgel 7734 Merck) uz upotrebu eluenta hloroform — metanol 3:2. U svrhu identifikacije purpurozida sintetizirani su acetilni i metilni derivati purpurozida. Acetiliranje je izvršeno sa anhidridom acetatne kiseline uz piridin ili natrijev acetat, a metiliranje sa metiljodidom uz srebrooksid odnosno natrij-hidrid.

Na osnovu rezultata elementarne analize i spektara masa postavljena je molekularna formula purpurozida  $C^{\wedge}H^{\wedge}qO^{\wedge}H^{\wedge}O$  (746) odnosno acetyl-purpurozida  $C^{\wedge}jH^{\wedge}gOo^{\wedge}.H^{\wedge}O$  (1124). Rezultati inikroanalize određivanja acetilnih grupa pokazali su da acetyl-glikozid sadrži devet OH grupa.

### LITERATURA

1. J. P. Sarin, *Phytochemistry*, **12** (1973) 2461-2468.
2. G. Valette, A. Liber, *Compt. Rend. Soc. Biol.* **128** (1938) 362.
3. A. Tschirch and E. Stock, *Die Harze*, Vol. II, part. 2, p. 1618, Gebrüder Bornträger, Berlin (1936).
4. E. J. Sheppard, *Chemist and Druggist*, **176** (1961) 219.
5. D. S. Bhakuni, *Indian J. Exp. Biol.* **7**, (1969) 250.
6. C. R. Smith, L. H. Nice, H. F. Zobeil and L. A. Wolff, *Phytochemistry*, **3** (1964) 289-299.
7. A. L. Misra and J. D. Tewari, *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, (1953) 391.
8. S. N. Khanna, P. C. Gupta, *Phytochemistry*, **17** (1967) 735.
9. W. B. Coe and W. E. Keeland, *J. of Org. Chem.*, **27** (1962) 1061.
10. S. Singh, B. E. Stacey, *Phytochemistry*, **112** (1973) 1701-1705.
11. G. Legier, *Phytochemistry*, **4** (1965) 29.
12. A. Nikolin, B. Nikolin, M. Janković, *Phytochemistry*, **17** (1978) 451-58.

## SUMMARY

## ISOLATION OF NEW GLUCOSIDE FROM IPOMOEA PURPUREA

M. Jankovii, A. Nikolin

Two new glycosides, ipopurpurosido and purpurosido, were isolated from the seeds of *Ipomoea purpurea* by extraction with ethanol. The results on structure determination of ipopurpurosido were reported in earlier study<sup>1</sup>. In our continuing investigations on components of the seeds of *Ipomoea purpurea* the glycoside purpurosido was isolated by extraction with acetone, and purified on Kieselgel 7734 Merck with chloroform-methanol. Acetylation of purpurosido yielded nonaacetate whose mass spectra indicated molecular formula  $C_{15}H_{22}O_6$  (1124).

FACULTY OF SCIENCE,  
UNIVERSITY OF SARAJEVO,  
YUGOSLAVIA

Received January 30. 1986.

GLASNIK HEMICARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, 29/30 (1982-83)  
BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG., Sarajevo  
(Yugoslavia) 29/30 (1982-83)

GHTBH 100

YU ISSN 0367.4444  
547.918:5434

*Original Scientific Paper*

### ODREĐIVANJE STRUKTURE GLIKOZIDA PURPUROZIDA IZ SJEMENA IPOMOEAE PURPUREAE

M. Janković, A. Nikolin, M. Lekić

PRIRODNO-MATEMATICKI FAKULTET, UNIVERZITET SARAJEVO, JUGOSLAVIJA

Primljeno 30. januara 1986.

Iz sjemena biljke *Ipomoea purpurea* izoliran je novi glikozid purpurozid\*<sup>1</sup>. Glikozid purpurozid molekularne je formule  $C^{11}H^{20}O^6$  (746) i sadrži kao aglikon metilni ester 3,11-dihidroksitetradekanske kiseline glikozidno vezan za trisaharid (glukoza-ramnoza-ramnoza).

Biljke iz porodice Convolvulaceae sadrže glikozide koji spadaju u grupu glikolipida<sup>2,3</sup>. Kada se provede kiselinska hidroliza najčešće se kao aglikoni dobivaju više masne hidroksikiseline i aldoheksoze. Alkalnom hidrolizom daju kratki lanac alifatskih kiselina. Aglikoni i šećeri najčešće prisutni u glikozidima Convolvulaceae su 11-hidroksiheksadekanska kiselina<sup>4</sup>, dihidroksiderivati tetradekanske kiseline<sup>5</sup>, heksadekanska kiselina<sup>6</sup>, oktadekanska kiselina<sup>7</sup>, glukoza, ramnoza, fukoza i 6-deoksi-D-glukoza.

Iz sjemena *ipomoea purpurea* izolirali smo dvokomponentnu smjesu glikozida. Glikozid koji smo nazvali ipopurpurozid dobiven je ekstrakcijom etanolom. Rezultati kiselinske hidrolize ipopurpurozida kombinovani sa rezultatima hemijskih i spektroskopskih istraživanja pokazali su da glikozid sadrži glukoza, ramnoza i 6-dezoksi-D-glukoza vezanu na ricinolensku kiselinu. Acilna komponenta dobivena alkalnom hidrolizom identifikovana je kao metilbuterna kiselina. Karboksilna grupa ipopurpurozida je esterificirana. U nastavku ovih istraživanja ekstrakcijom acetonom iz sjemena *Ipomoea purpurea* izoliran je glikozid koji smo nazvali purpurozid\*. U ovom radu bavimo se problemom određivanja strukture purpurozida.



## EKSPERIMENTALNI DIO

Infracrveni spektri snimani su na Perkin Elmer 337 Grating Infrared spektrophotometru tehnikom KBr pločice. Maseni spektri snimani su na mas spektrometru VG Analytical 7070E i MS-CEC-21-1108. Tankoslojna hromatografija provedena je na pločama sa slika gelom. Za papirnu hromatografiju korišten je Schleicher Schull No 2043 hromatografski papir. Tačke topljenja određivane su na Koffler aparatu.

## Hidroliza purpurozida

## I. Kiselinska hidroliza purpurozida

Glikozid (3 g) grijan je pod povratnim hladilom sa 10%-tnom hlorovodoničnom kiselinom u metanolu (30 ml) na 100°C u toku četiri sata. Hidrolizat je razblažen vodom (30 ml), a metanol oddestiliran u vakuumu. Zaostala vodena otopina je hladena, a zatim je provedena ekstrakcija eterom (4 x 30 ml). Kombinovani eterski ekstrakti isprani su vodom, sušeni (anh. Na<sup>+</sup>O<sup>-</sup>), a eter otparen. Dobiven je sirovi smeđi ostatak aglikon A<sup>+</sup> u prinosu 0,63 g. Vodeni sloj poslužio je za ispitivanje šećerne komponente. Obradom sirovog aglikona vrelim heksanom (4 x 20 ml), te prekrizacijom petroleterom (t.k. 40-80°C) dobiven je bijeli prah t.t. 67-9°C u prinosu 0,05 g (proces ponavljan pet puta).

## Tankoslojna hromatografija:

hloroform-metanol (93:7) (R<sub>f</sub> 0,60)

benzen-eter-mravlja kiselina (30:15:1) (R<sup>+</sup> 0,36)

Detekcija: 0,25%-tna etanolna otopina metilervenog

## Elementarna analiza:

<sup>15</sup>H<sup>30</sup>O<sup>4</sup> · 1/2H<sub>2</sub>O(284) rač: C 63,60% H 11,02%

nađ: C 63,72% H 11,13%

Infracrveni spektri:  $\lambda_{max}^{3380-3320(OH)^+}$ , 2925,2844(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) 1735(OCOCH<sub>3</sub>),  
1455,1280,1120,1050,950,855,840,740 cm<sup>-1</sup>

Mas spektri: m/e 274(M<sup>+</sup>-1(2 H<sub>2</sub>O)), 231,213,181,103,85,71,74,73,59,31

## II. Enzimatska hidroliza purpurozida

6

Glikozid (3 g) otopljen je u 8 ml pufera (93,8 ml 0,1 mol/dm limunske kiseline i 6,2 ml 0,2 mol/dm Na<sup>+</sup>HPO<sup>-</sup>, pH pufera 2,4) uz dodatak 0,2g beta glukozidaze. Reakciona smjesa se termostatira na 37°C u toku tri dana. Talog se odfiltrira, a filtrat obrađuje eterom i benzenom. Nakon otparavanja ekstrakcionih sredstava zaostaje smeđi ostatak u kome je sadržan aglikon (0,3g). Iz vodenog sloja ekstrakcijom etilacetatom izdvojena je šećerna komponenta, glukoza.

Eterski ekstrakt dobiven nakon enzimatske hidrolize sadržavao je degradirani glikozid. Degradirani purpurozid, nastao kao rezultat parcijelne hidrolize, podvrgnut je drastičnoj kiselinskoj hidrolizi (10%-tna hlorovodonična kiselina u metanolu). Nakon ekstrakcije eterom izdvojen je aglikon, koji je nakon prekrizacije u petroleteru bio identičan sa aglikonom A<sup>+</sup> dobivenim nakon kiselinske hidrolize purpurozida. Iz vodenog sloja izdvojena je druga šećerna komponenta ramnoza.



## Acetiliranje aglikona

Aglikon A<sup>^</sup> (0,92 g) otopljen je u suvom piridinu (1,15 ml) uz dodatak anhidrida acetatne kiseline (0,8 ml). Nakon stajanja na sobnoj temperaturi (24 sata) grijanje pod povratnim hladilom na 110°C jedan sat. U ohlađenu otopinu dodana je voda (10 ml), ekstrahovano je eterom (3x30 ml). Eterski sloj je ispran vodom. Nakon otparavanja etera dobiveno je viskozno ulje A<sup>^</sup>Ac (97 mg).

Infracrveni spektri: 2860, 1740 (OCOCH<sub>3</sub>-j), 1450, 1380, 1250, 1160, 1050, 980, 880, 790 cm<sup>-1</sup>.

Elementarna analiza:

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> (358) rač: C 63,65% H 9,50%  
nad: C 63,13% H 8,93%

## Maseni spektri aglikona glikozida purpurozida

U rješavanju strukture aglikona ključne podatke pružila je gas-mas spektrometrija. Frakcija aglikona A<sup>^</sup> (R<sup>^</sup> 4,63 - 95%) dala je spektar masa čiji fragmenti pregradnje molekularnog radikal kationa upućuju daje aglikon metilni ester 3,11-dihidroksitetradekanske kiseline molekularne formule C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (274).

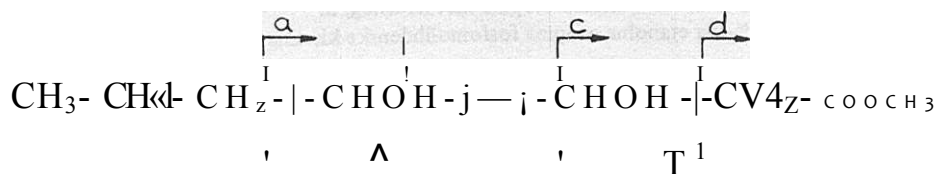


TABELA 1

m/e		ion	mje		ion
151	a	H-O-C-H-tCM <sup>^</sup> -CHOH-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	85		c-i e
	b	(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -CHOH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-OM	71		C--52
		b - "52.		d	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub>
105	c	H-O=CH-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub> (b37ni pit)	"i)	e	CH <sub>7</sub> (CCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH - 04
			59		O S C-O-CH <sup>^</sup>

U tabeh 1 su navedeni rezultati MS za aglikon A

Bazni pik je fragment m/e 103 (100%) koji je nastao cijepanjem na C-3 aglikona, tj. molekularni radikal kation C. Na osnovu rezultata ispitivanja aglikona dobivenog kiselinskom hidrolizom acetil purpurozida utvrdili smo daje aglikon metilni ester 3-acetil-11-hidroksitradekanske kiseline, molekularne formule C<sup>16</sup>H<sup>32</sup>O<sup>4</sup> vezan preko C<sup>11</sup> na ugljikohidratnu komponentu.

Alkalnom hidralizom aglikona A<sup>+</sup> (NaOH/CH<sup>3</sup>OH) dobiva se aglikon u formi slobodne kiseline, molekularne formule C<sup>16</sup>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>(260).



Formula 2.

TABELA 2

m/e		ion	m/e		ion
117	a	H-0 = CH-(CH <sub>2</sub> VOH-CH <sub>2</sub> OOH	73	e	
188	b	HCCH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> COOH	59		CH <sub>a</sub> COOH
m	c	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> -(CH <sub>2</sub> VOH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=OH	45		COOH
	d	H-0 = GH~CH <sub>a</sub> COOH			

Ispitivanje šećerne komponente

Vodeni sloj nakon kiselinske hidrolize purpurozida, a nakon odvajanja aglikona ekstrakcijom eterom, sadržavao je šećernu komponentu. Višak kiseline neutralisan je razblaženom otopinom CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>, a šećeri su ekstrahovani etilacetatom. Nakon otparavanja etilacetata u vakumu, zaostala je sirupasta masa koja je ispitivana na sadržaj šećera. Papirnom i tankoslojnom hromatografijom identificirane su dvije mrlje koje pripadaju monosaharidnim jedinicama glukozi i ramnozi.

Papirna hromatografija:

butanol-acetatna kiselina-voda (4:1:5) R<sup>f</sup> 0,20 (glukoza)  
R<sup>f</sup> 0,40 (ramnoza)

Tankoslojna hromatografija:

etilacetat-izopropanol (65:15) R<sub>f</sub> 0,12 (glukoza)  
R<sub>f</sub> 0,48 (ramnoza)

Detekcija: 2%-tna butanolna otopina anilin-hidrogen-flatata.

Nakon provedene enzimatske hidrolize, u vodenom sloju identificirana je samo glukoza. Eterski ekstrakt sadržavao je degradirani glikozid. Kiselinskom hidrolizom degradiranog glikozida u vodenom sloju nakon izdvajanja ugljikona Ap dokazano je prisustvo i druge monosaharidne komponente, koja je identificirana kao ramnoza.

### ZAKLJUČAK

Iz sjemena biljke *Ipomoea purpurea* ekstrakcijom sa acetonom izoliran je glikozid purpurozid molekularne formule  $C^{10}H^{16}O^4$ . U svrhu identifikacije i određivanja strukture provedena je kiselinska i enzimatska hidroliza glikozida i njegovog acetilnog derivata. Dobiveni aglikon i šećerna komponenta istraženi su primjenom masene spektrometrije i hromatografskih metoda. Aglikon (A<sub>1</sub>) dobiven nakon kiselinske i enzimatske hidrolize glikozida purpurozida identificiran je kao metilni ester 3,11-dihidroksitetradekanske kiseline molekularne formule  $C^{26}H^{44}O^4$ . Kiselinskom hidrolizom acetiliranog glikozida dobiven je aglikon (A<sub>2</sub>), u obliku metilnog estera 3-acetil-11-hidroksitetradekanske kiseline molekularne formule  $C^{27}H^{46}O^4$ . U svrhu potvrđivanja strukture aglikona sintetiziran je acetil derivat.

Alkalnom hidrolizom aglikona (A<sub>1</sub>) dobivena je 3,11-dihidroksitetradekanska kiselina. Na osnovu rezultata masene spektrometrije utvrdili smo da je u glikozidu aglikon u obliku metilnog estera 3,11-dihidroksitetradekanske kiseline vezan preko C-11 na trisaharid, koji u svoju strukturu uključuje ramnozu i glukoza.

Kiselinskom hidrolizom glikozida u vodenom ekstraktu nakon odvajanja aglikona utvrđeno je prisustvo glukoze i ramnoze. Enzimatskom hidrolizom glikozida u vodenom ekstraktu identificirana je samo glukoza. Kada je u eteru zaostali degradirani glikozid podvrgnut drastičnoj kiselinskoj hidrolizi, dobiven je aglikon (A<sub>2</sub>), a u vodenom sloju identificirana je ramnoza. Pošto se glukoza izdvojila nakon enzimatske hidrolize sa betaglukozidazom, pretpostavljamo da je glukoza krajnji šećer beta-glikozidno vezan za ramnozu.

Rezultati mikroanalitičkog određivanja acetilnih grupa\* pokazali su da acetilirani glikozid sadrži devet OH grupa što dokazuje gornje pretpostavke.

### LITERATURA

1. M. Janković, A. Nikolin, Glasnik hemičara i tehnologa Bili, 29-30(1982-83)
2. C. R. Smith, L. H. Niece, H. F. Zobel, L. A. Wolff, Phytochemistry, 3 (1964) 289.
3. E. J. Sheppard, Chemist Druggist, 176 (1961) 219.
4. L. A. Davies, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 1749.
5. Y. Asahina, S. Nakanishi, J. Pharm. Soc., 520 (1925) 515.

6. E. Votoček, V. Prelog, Coll. Czech, Chem. Comm, 1 (1929) 55.
7. A. L. Misra, J.D. Tehvari, J. Indian. Chem.Soc., **30** (1953) 391.
8. A. Nikolin, B. Nikolin, M. Janković, Phytochemistry, **17** (1978) 451.

## SUMMARY

## THE STRUCTURE OF GLYCOSIDE PURPUROSIDE FROM IPOMOEA PURPUREA

M. Jankovid, A. Nikolin and M. Lekid

A new glycoside, purpuroside, has been isolated from *Ipomoea purpurea*. The results of acid hydrolysis together with chemical and spectroscopic analyses have shown that purpuroside consist of trisacharide (glucose, ramnose, ramnose) glycosidically linked to methyl 3,11-dihydroxytetrade-canoat.

FACULTY OF SCIENCE,  
UNIVERSITY OF SARAJEVO, SARAJEVO YUGOSLAVIA

Received January 30. 1986.

**HEMUSKA ISPITIVANJA POST-DESTILACIONOG OSTATKA MENTE  
(*Mentha piperitae* L.)**

O. Gašić, N. Mimica-Dukić, D. Palić \*

INSTITUT ZA HEMIJU, PMF, NOVI SAD  
• INSTITUT ZA STOČARSTVO, POLJOPRIVREDNI FAKULTET, NOVI SAD

Primljeno 10. novembra 1986.

U ovom radu analiziranje post-destilacioni ostatak mente. Određivani su ukupni i rastvorljivi proteini, njihov aminokiselinski sastav, neki makro i mikro elementi, sirova celuloza, lipidi i pepeo.

Dobiveni rezultati ukazuju da bi post-destilacioni ostatak mente mogao biti potencijalna sirovina za proizvodnju stočne hrene.

U novije vreme lekovito i aromatično bilje sve više se gaji, kako zbog proizvodnje čajeva tako i za dobivanje ekstrakta koji se koriste u kozmetičkoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji.

Otpaci biljnog materijala koji zaostaju nakon industrijske ekstrakcije do danas nisu našli primenu u nas. Rezultati istraživanja post-destilacionog ostatka lavande, žalfije i kima, dobiveni od strane Ukrajskih naučnika, ukazuju da oni sadrže znatne količine proteina, esencijalnih amino kiselina, masti i mineralnih elemenata, te da bi se mogli koristiti kao kvalitetan dodatak stočnoj hrani\*.

U našim prethodnim istraživanjima određivali smo ukupna etarska ulja i mentol u uzorcima mente, gajenim na različitim staništima naše zemlje, proučavali smo kvantitativni sastav različitih genotipova mente, gajenim na oglednim parcelama Bačkog Petrovca<sup>3</sup> kao i uticaj agrotehničkih i ekoloških faktora na količinu ulja i njegov sastav<sup>4,5</sup>. Utvrdili smo da se količina etarskog ulja u uzorcima mente kreće od 1-3% i da nakon njegove destilacije zaostaju velike količine biljne mase (post-destilacioni ostatak).

Cilj ovog rada bio je da se u post-destilacionom ostatku mente odrede ukupni i rastvorljivi proteini, proteinske amino kiseline, sirova celuloza, sirovi lipidi, neki mikro

i makro elementi i pepeo, kako bi se na osnovu dobivenih rezultata utvrdilo dali post-destilacioni ostatak mente može biti potencijalna sekundarna sirovina u proizvodnji stočne hrane.

#### EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal za naša istraživanja bila su tri genotipa mente (*Mentha piperita* L), gajene na oglednim parcelama Instituta za ratarstvo, Poljoprivrednog fakulteta u Bačkom Petrovcu. Iz osušenih listova izdestilovano je etarsko ulje, a ostatak posle destilacije je osušen i samleven do konzistencije praha.

Ukupni proteini određeni su po Kjeldahlu, rastvorljivi proteini (u fosfatnom puferu pH 7,5), po Lowry-u, a proteinske amino kiseline po Speckman-u, na automatskom amino analizatoru BIO CAL BC200<sup>^</sup>. Sirovi lipidi određeni su po Soxlet-u, a sirova celuloza po Scharrer-u i Kurschner-u.

Makro i mikro elementi određeni su metodom atomske adsorpcione spektrofotometrije na aparatu PEY UNICAM SP-192<sup>8</sup>.

#### REZULTATI ISTRAŽIVANJA I DISKUSIJA

Rezultati određivanja ukupnih i rastvorljivih proteina (u fosfatnom puferu pH 7,5), sirovih lipida, celuloze i pepele, u post-destilacionom ostatku mente, dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Količine proteina, sirovih lipida, celuloze i pepela u post-destilacionom ostatku mente

Uzorak	Rastvorljivi proteini mg g S.M.	%				
		ukupni proteini	sirovi lipidi	sirova celuloza	pepeo	vlaga
I	18,20	21,55	7,00	10,80	6,47	8,29
II	22,40	27,84	6,90	10,56	5,47	8,48
III	20,60	19,66	6,20	12,30	5,13	8,02
X	20,40	23,02	6,70	11,22	5,69	8,26

Upoređivanjem dobivenih rezultata sa literaturnim podacima za lucerku i detelinu<sup>\*^</sup>, utvrdili smo da u post-destilacionom ostatku mente ima 1,27 puta više ukupnih proteina u odnosu na lucerku (18,1%) i 1,73 puta više u odnosu na detelinu (13,3%). Sirovih lipida ima 2,6 puta više u odnosu na lucerku<sup>2^</sup> i 1,4 puta više u odnosu na detelinu (4,7%).



Sirove celuloze ima dva puta manje nego u lucerki (23,08%), a 3 puta manje u odnosu na detelinu (32,5%), a pepela dva puta manje nego u lucerki (11%) i isto kao u detelini.

U tabeli 2 dati su rezultati određivanja proteinskih amino kiselina u post-destilacionom ostatku dva uzroka mente.

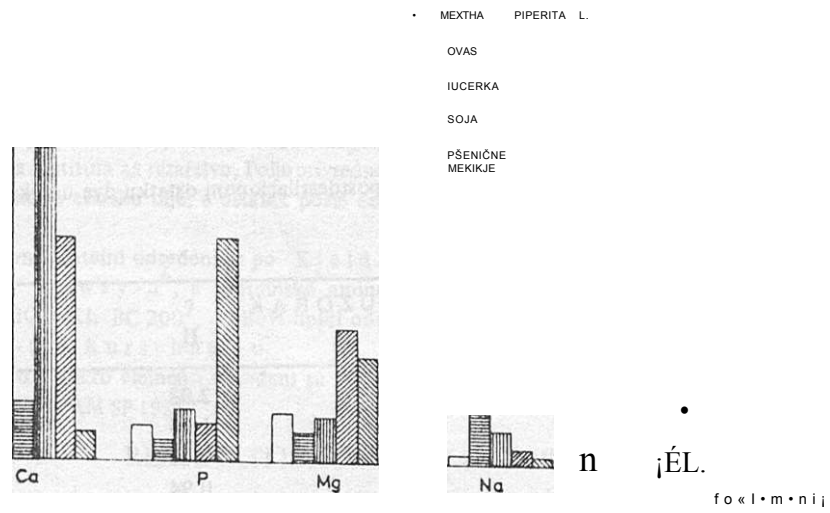
Tabela 2. Količine proteinskih aminokiselina u postdestilacionoin ostatku dva uzorka mente (date u%)

Aminokiselina	U Z O R A K		
	I	II	X
Asparaginska kiselina	2,31	2,03	2,17
Glutaminska kiselina	2,74	1,95	2,34
Trconin	0,64	0,76	0,70
Serin	0,83	0,94	0,88
Prolin	2,27	2,35	2,31
Glicin	0,85	0,93	0,89
Alanin	1,33	1,17	1,25
Valin	1,07	1,02	1,045
Cistin	0,32	0,26	0,29
Metionin	0,40	0,27	0,33
Izo-leucin	0,66	0,85	0,75
Leucin	2,04	1,91	1,97
Tirozin	0,84	0,90	0,87
Fenilalanin	1,96	1,71	1,83
Lizin	0,86	0,72	0,79
Histidin	0,32	0,37	0,34
Arginin	0,89	0,96	0,92

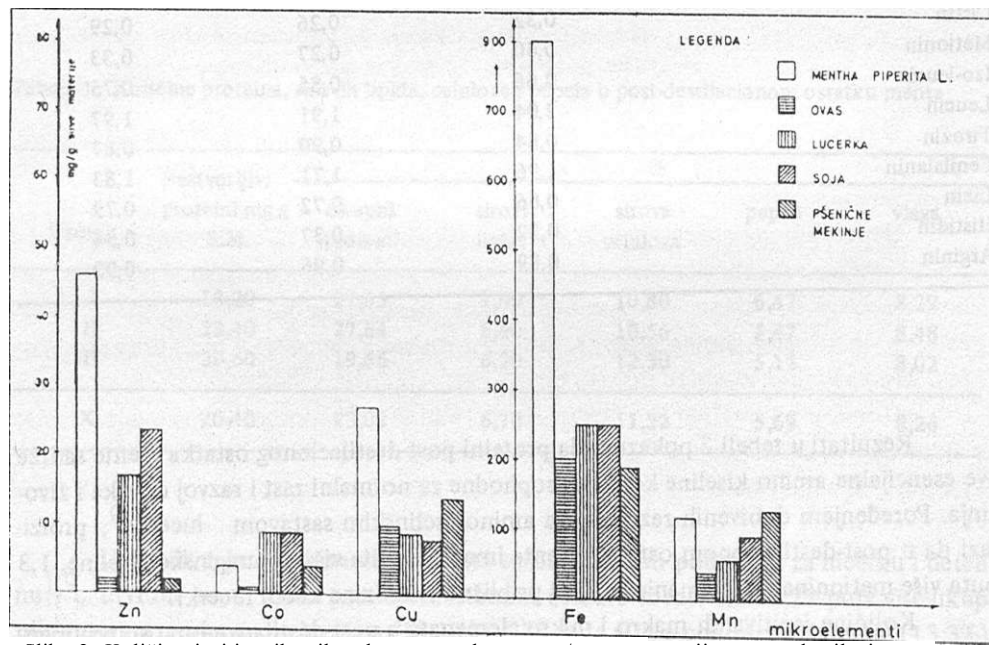
Rezultati u tabeli 2 pokazuju da proteini post-destilacionog ostatka mente sadrže sve esencijalne amino kiseline koje su neophodne za normalni rast i razvoj čoveka i životinja. Poređenjem dobivenih rezultata sa aminokiselinskim sastavom lucerke<sup>^</sup>, proizilazi da u post-destilacionom ostatku mente ima 2,89 puta više asparaginske kiseline, 1,3 puta više metionina, nešto manje valina i približno isto lizina kao u lucerki.

Količine ispitivanih makro i mikro elemenata u post-destilacionom ostatku mente i u nekim drugim hranivima (ovas,-lucerka, soja i pšenične mekinje) date su na slika-ma 1 i 2.

7.



Slika 1. Količine ispitivanih makroeiemenata, u mg/g suve materije, u post-distilacionom ostatku mente i u nekim drugim hranivima za stoku



Slika 2. Količine ispitivanih mikroelememrta, date u mg/g suve materije u post-distilacionom ostatku mente i u nekim drugim hranivima za stoku

Sa slike 1 vidi se daje post-destilacioni ostatak mente veoma bogat u Ca, da su P, Mg i Na zastupljeni u približno istim količinama kao kod drugih hraniva, dok K ima u nešto manjim količinama.

Rezultati dati na slici 2 pokazuju da se u post-destilacionom ostatku mente nalazi više Fe, Cu i Zn, približno isto Mn, a nešto manje Co u odnosu na ostala navedena hraniva za stoku.

Svi ispitivani mikro i makro elementi nalaze se u količinama neophodnim za normalni rast preživara i ne prelaze granice toksičnosti<sup>1^</sup>.

### ZAKLJUČAK

U ovom radu hemijski je analiziran post-destilacioni ostatak mente, u cilju da se utvrdi mogućnost njegove primene kao potencijalne sekundarne sirovine u proizvodnji stočne hrane. Dobiveni rezultati su poređeni sa rezultatima iz literature koji se odnose na hemijska ispitivanja lucerke i deteline, kao i neka druga važnija hraniva za stoku.

Naši rezultati su pokazali da se u post-destilacionom ostatku mente nalazi više proteina i lipida, a manje celuloze nego u lucerki i detelini.

Proteini post-destilacionog ostatka mente sadrže sve esencijalne amino kiseline, a asparaginske kiseline i metionina ima više u odnosu na lucerku.

Svi ispitivani makro i mikro elementi nalaze se u količinama potrebnim za normalni rast i razvoj preživara i ne prelaze granice toksičnosti.

Dobiveni rezultati ukazuju da se post-destilacioni ostatak mente može iskoristiti kao potencijalna sekundarna sirovina u proizvodnji stočne hrane.

### LITERATURA

1. A. M. Zadan, V. I. Hripun, *Komii ta godvlja seljsko-gospodarskih tvari*, 35 (1977) 7.
2. O. Gašić, N. Mimica-Dukić, A. Nikolić, *Zbornik za prirodne nauke Matice Srpske*, 60 (1980) 45.
3. D. Adamović, K. Borojević, A. Mijavec, O. Gašić, N. Mimica-Dukić, *Bilten za hmelj, sirak i lekovito bilje*, 39 (1982) 25.
4. D. Adamović, J. Kišgeci, S. Satnaćev, N. Mimica-Dukić, *Bilten za hmelj, sirak i lekovito bilje*, 39 (1982) 51.
5. O. Gašić, N. Mimica-Dukić, D. Adamović, K. Borojević, *pripremljeno za štampu u Biochemical Systematic and Ecology*.
6. O. Lowry, H. Rosebrough, A. Farr, R. Randall, *J. Biol. Chem.* 193(1951) 265.
7. H. Speckman, H. Stein, S. Moore, *Analytical Chem.* (1958) 30.
8. S. Allen, J. Parkinson, *Spectrovision*, 22 (1969) 2.
9. A. Leon, *Amino Acid in animal nutrition*, Published by DMS, Heerlen Holland (1966).
10. T. Čobić, S. Bačvanski, S. Vučetić, vl. Milošević, Lj. Sretenović, *Nauka u praksi*, 14 (1984) 77.

## SUMMARY

THE CHEMICAL INVESTIGATION OF THE POST-DESTILLED WASTE OF  
MENTHA PIPERITA L. LEAVES

O. GaSi6, N. Mimica-DukiC, D. Palid

The investigation of the post-distilled waste of *Mentha piperita* L. leaves, grown at the experimental fields in B. Petrovac was carried out. It was established that investigated material contained an average quantity of the total proteins 23,02%, soluble proteins 20,40 mg/g dry matter, crude lipids 6,70%, crude cellulose 11,22% and ashes 5,69%.

Proteins of post-distilled waste of *M. piperita* L. contained all proteinous amino acids and were richer in aspartic acid and methionine than alfalfa and clover. It contained a significant amount of micro and macro elements as well.

INSTITUTE OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE,  
AND FACULTY OF AGRICULTURE, UNIVERSITY OF  
NOVI SAD, NOVI SAD YUGOSLAVIA

Received November 10. 1986.

**PRILOG POZNAVANJU TANINSKIH MATERIJU U LIŠĆU OTROVNOG RUJA  
(*Rhus toxicodendron* L.)**

D. Murko, M. Jurković

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET U SARAJEVU, SARAJEVO,  
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

BOTANIČKI VRT, ZAVOD ZA BOTANIKU PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKOG  
FAKULTETA, SVEUČILIŠTE U ZAGREBU, ZAGREB, HRVATSKA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 14. maja 1985.

U okviru ovog rada izvršena su komparativna istraživanja taninskih materija sadržanih u lišću otrovnog (*Rhus toxicodendron* L.) i domaćeg ruja (*Cotinus coggygria* Scop.). Istraživanja su izvršena klasičnim postupcima taninske analitike, kao i UV-spektrofotometrijom i tankoslojnom kromatografijom.

Otrovni ruj (*Rhus toxicodendron* L.) je omanje stablo porijeklom iz Sjeverne Amerike, gdje samoniklo raste na području od Virđinije do Đorđije i Sjeverne Karoline\*. Danas se često uzgaja i po botaničkim vrtovima Širom svijeta. Ime je dobio po tome što mu lišće sadrži otrovne komponente, koje već pri dodiru izazivaju pojavu dermatitisa. I pored toga, lišće otrovnog ruja se koristi u narodnoj medicini Amerike, a uvršteno je i u farmakopeje nekih zemalja .

Imajući u vidu primjenu lišća otrovnog ruja kao adstringentne i hemostatske droge, u okviru ovog rada izvršeno je istraživanje sadržaja i kemijske prirode taninskih materija u lišću ovog ruja, kao i dinamika sadržaja tokom vegetacijskog perioda, u komparaciji sa sadržajem tanina u lišću domaćeg ruja.

**EKSPERIMENTALNI DIO**

**Materijal i metodika istraživanja**

Kao materijal za navedena istraživanja poslužilo je lišće otrovnog ruja i domaćeg ruja brano u Botaničkom vrtu, Botaničkog zavoda Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Branje lišća rujeva vršeno je krajem (23-25.) svakog navedenog mjeseca, tokom vegetacijskog perioda 1983. godine. Nakon branja, lišće je propisno osušeno, oslobođeno krajeva peteljki sa oksidiranom toksičnom smolom, te dostavljeno radi kemijskih istraživanja na Odsjek za kemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu.

Ekstrakcija taninskih materija iz usitnjenog lišća vršena je uobičajenim postupkom u ekstraktoru po Kochu, a dobiveni vodeni ekstrakti korišteni su za određivanje sadržaja tanina i njegovu izolaciju, te identifikaciju grupne pripadnosti na osnovu bojenih i taloženih reakcija, kromatografske identifikacije degradacionih spojeva<sup>^</sup> i UV-spektrofotometrije.

## REZULTATI ISTRAŽIVANJA I DISKUSIJA

Istraživanjima dinamike sadržaja tanina u lišću toksičnog i domaćeg ruja, nađeno je da tokom vegetacijskog perioda postoji određena podudarnost u dinamici sadržaja ove komponente u obje ispitivane biljke, što se i vidi iz podataka navedenih u tabeli 1.

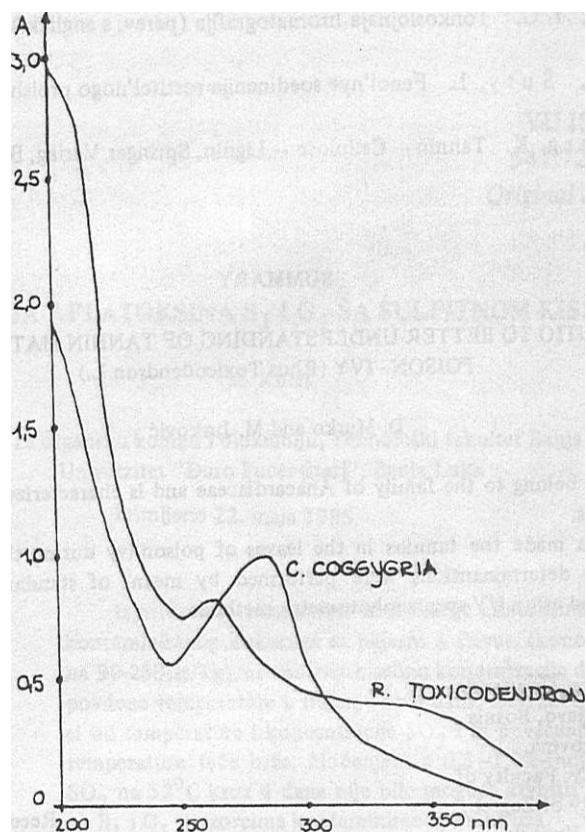
TABELA 1  
Rezultati određivanja sadržaja tanina u lišću otrovnog i domaćeg ruja,  
tokom vegetacijskog perioda 1983. godine

RUJ;	SADRŽAJ TANINA U LIŠĆU (u %) U MJESECU:					
	Maj	Juni	Juli	August	Septembar	Oktober
OTROVNI = ( <i>Rhus toxicodendron</i> L.)	13,16	16,04	21,43	23,16	22,61	20,03
DOMAĆI = ( <i>Cotinus coggygia</i> Scop.)	17,04	20,16	26,88	28,68	25,12	23,44

I pored podudarnosti dinamike sadržaja taninskih materija u listovima oba ispitivana ruja, sadržaj tanina u lišću otrovnog ruja sa područja Botaničkog vrta u Zagrebu ne dostiže vrijednosti za njihov sadržaj, koji se navode u literaturi<sup>^</sup>.

Ispitivanjem kemijske prirode tanina izoliranog iz lišća otrovnog ruja utvrđeno je da se postupkom alkalnog taljenja ovaj tanin razgrađuje na produkte koji su postupkom kromatografije na tankom sloju silikagela G<sup>^</sup> identificirani kao galna i elagna kiselina, pirogalol, fisetin i ramnoza.

Spektrofotometrijskim određivanjem apsorpcije vodene otopine izoliranog tanina iz lišća otrovnog ruja, utvrđeno je da apsorpciona kriva nema oblik koji se u literaturi navodi kao "tipičan" za galotanine<sup>^</sup>. Na slici 1. komparativno su prikazane apsorpcione krive UV-spektara vodenih otopina tanina toksičnog i domaćeg ruja. Vidljivo je da su



Slika 1. UV-spektri 0,02%-tnih vodenih otopina otrovnog (R. Toxicodendron) i domaćeg (C. coggygria) ruja

minimumi i maksimumi apsorpcije, kod tanina otrovnog ruja daleko slabije izraženi nego kod tanina domaćeg ruja.

Na osnovu ovih istraživanja može se donijeti zaključak da tanin iz lišća otrovnog ruja pripada grupi galotanina sa izvjesnim karakteristikama mješovitih tanina .

#### LITERATURA

1. B a i l e y , L. H. The Standard Cyclopedia of Horticulture, Vol. 1., The Macmillan Co., New York, 1942.
2. Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis (IV Ausg.), VI Band, Teil B (R-S), Springer Verlag, BerÜn, 1979, 124.
3. Njurko, D., D o k o v i 6, G., GLASNIK HTBiH, 27/28, 1980-81, 110.
4. K u b e l k a, V., B i n k o, I. Trisliva rostlina a jejich nahraiky, Praha, 1951, 386.

5. K i r c h n e r, J. G. Tonkoslojnaja hromatografija (perev. s anglick.), Tom 2, MIR, Moskva, 1981,243.
6. B l a t e j, A., S u t y, L. Fenol'nye socdinenija rostitel'nogo proishoidenija, MIR, Moskva 1977,137.
7. F r e u d c n b e r g, K. Tannin - Cellulose - Lignin, Springer Verlag, Berlin, 1933, 65.

## SUMMARY

CONTRIBUTE TO BETTER UNDERSTANDING OF TANNIN MATERIALS FROM  
POISON-IVY (Rhus Toxicodendron L.)

D. Murko and M. Jurkovid

Poison-ivy belong to the family of Anacardiaceae and is characterized with a high content of tanning materials.

The autors made the tannins in the leaves of poison-ivy during the vegetations periode determinated. The determinations were performed by means of standard methods of tannin analysis, by TLC and as by UV-spectrophotometry methods.

Faculty of Science, University  
of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia  
and Herzegovina,  
Institute of Botany, Faculty of  
Science, University of Zagreb,  
Zagreb, Croatia, Yugoslavia.

Received May 14. 1985.



### DEGRADACIJA AFLATOKSINA B<sub>1</sub> I G<sub>1</sub> SA SULFITNOM KISELINOM

M. Kuleš

Laboratorij za organsku kemiju i biokemiju, Tehnološki fakultet Banja Luka,  
Univerzitet "Đuro Pucar-Stari", Banja Luka

Primljeno 22. maja 1985.

Ispitivana je mogućnost inaktivacije aflatoksina B<sup>1</sup> i G<sup>1</sup> umjetno kontaminiranog kukuruza sa plijesni *A. flavus*, (koncentracija aflatoksina 90-250/(g/kg), uz sultnu kiselinu koncentracije do 1%, kao i utjecaj povišene temperature u trajanju do 4 dana. Degradacija aflatoksina zavisi od temperature i koncentracije SO<sub>2</sub> i sa povećanjem koncentracije i temperature teče brže. Močenjem u 0,5-1,0%-tnoj vodenoj otopini SO<sub>2</sub> na 52°C kroz 4 dana nije bilo moguće utvrditi prisustvo aflatoksina B<sup>1</sup> i G<sup>1</sup> u uzorcima kontaminiranog kukuruza.

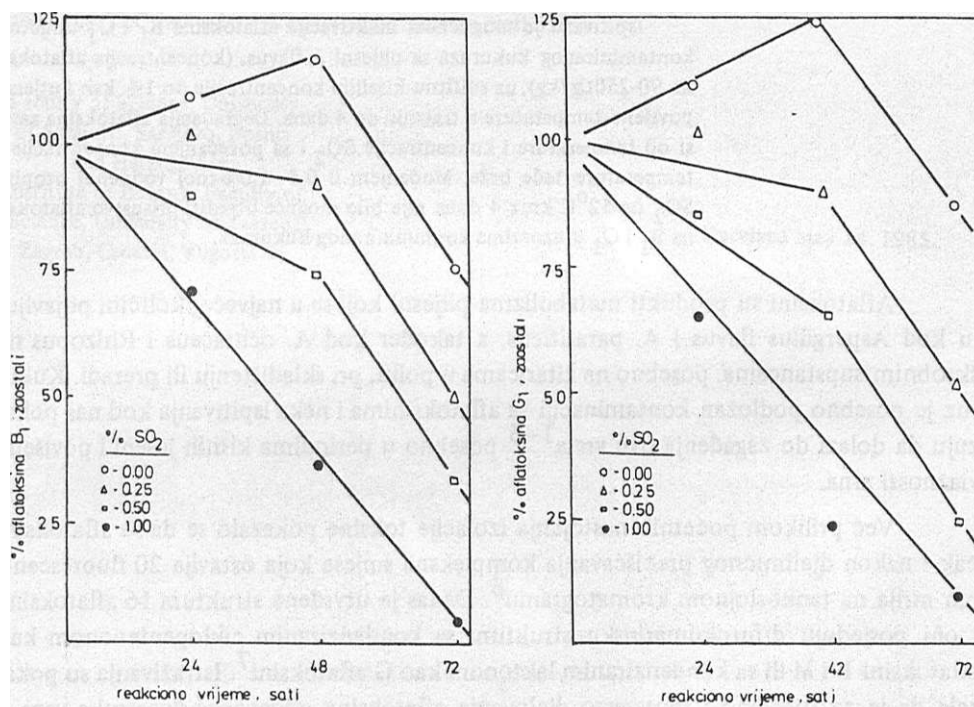
Aflatoksini su produkti metabolizma plijesni koji se u najvećoj količini pojavljuju kod *Aspergillus flavus* i *A. parasiticus*, a također kod *A. ochraceus* i *Rhizopus* na škrobnim supstancama, posebno na žitaricama u polju, pri skladištenju ili preradi. Kukuruz je posebno podložan kontaminaciji sa aflatoksinima i neka ispitivanja kod nas pokazuju da dolazi do zagađenja ove vrste posebno u periodima kišnih jeseni i povišene vlažnosti zrna.

Već prilikom početnih nastojanja izolacije toksina pokazalo se da su aflatoksini čak i nakon djelimičnog prečišćavanja kompleksna smjesa koja ostavlja 20 fluorescentnih mrlja na tankoslojnom kromatogramu. Danas je utvrđena struktura 16 aflatoksina i oni posjeduju difurokumarinsku strukturu sa kondenziranim ciklopentenonom kao aflatoksini B i M ili sa kondenziranim laktonoin kao G aflatoksini. Istraživanja su pokazala da je za toksično i mutageno djelovanje aflatoksina odgovorna dvostruka veza u

Napomena: Ovaj rad izrađen je uz materijalnu pomoć SIZ-a nauka BiH, Osnovne zajednice nauka Banja Luka

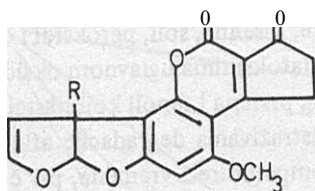
furanskom prstenu. Utvrđeno je da enzimi jetre aktiviraju dvostruku vezu u obliku epoksida koji sa nukleobazama dezoksiribonukleinske kiseline stvaraju vezu koja u stanici izaziva mutacije i na kraju izazove nezadrživo bujanje stanica - rak. Kako sve strukture aflatoksina ne posjeduju furansku dvostruku vezu, svi aflatoksini nisu jednako toksični i mutageni. Aflatoksini B<sup>1</sup> i G<sup>1</sup> najčešće se pojavljuju u prirodi u najvećoj koncentraciji i predstavljaju najštetnije aflatoksine.

Tehnološki proces kemijske prerade kukuruza započinje namakanjem kukuruza sa SC<sup>1</sup>-vodom kroz 50-60 sati na 50-53°C, pri čemu omekšava kukuruzno jezgro, omogućujući lakše odvajanje endosperma od ljuske i klice u narednim tehnološkim operacijama. Nakon odvajanja vode za kvašenje, kukuruz se grubo melje, odvaja klica; fino melje, izdvajaju se ljuske i gluten, nakon čega se dobiva škrob. Škrob se dalje prerađuje u glukozu, fruktozu, sorbitol, etilni alkohol i dr.<sup>1</sup>

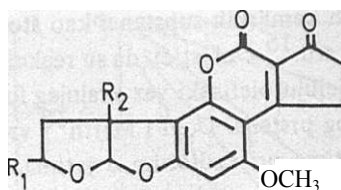


Sl.1

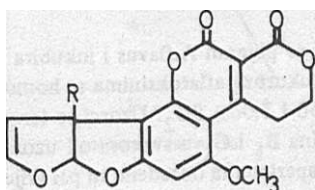
Degradacija aflatoxina B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub> u ovisnosti od koncentracije SO<sub>2</sub>/‰/ na 32°C



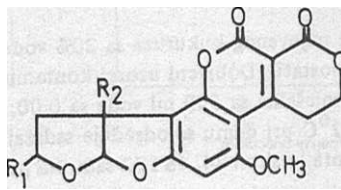
$B_1, R=H$   
 $M_1 / R=OH$



$B_2, R^1-R_2=H$   
 $B_{2A} / R_1=OH, R_2=H$   
 $M_2 / R_1=H / R_2=OH$   
 $MJ, R^1=OH, R_2=OH$



$G_1, R=H$   
 $GM_1, R=OH$



$G_2, R^1-R_2=H$   
 $G_{20} / R_1=OH, R_2=H$   
 $GM_2 / R_1=H, R_2=OH$

#### Strukture nekih alfatoksina

Yahl i sur.<sup>1</sup> izvršili su laboratorijsko istraživanje u cilju praćenja sudbine aflatoksina ukoliko bi kontaminiran kukuruz bio prerađivan ovakvim mokrim postupkom. Svaki od produkata u procesu mokre prerade kukuruza analiziran je na sadržaj aflatoksina pri čemu je utvrđeno da voda od kvašenja sadrži oko 40% od ukupne količine aflatoksina, klice 6-10%, ljuske 30—38%, gluten 17-13% dok osnovni proizvod škrob imao je niski stupanj kontaminacije oko 1% od ukupne količine aflatoksina. Ova studija pokazuje da u biti svi aflatoksini izvorno prisutni u kukuruзу završavaju u produktima mokre prerade kukuruza — hrani.

Dosadašnja istraživanja inaktivacije aflatoksina u namirnicama vršena su toplinom, zračenjem, mikroorganizmima i kemijskim supstancama.<sup>2,3,4</sup> Mann i sur.<sup>5</sup> detaljno su proučavali utjecaj topline i vlage na aflatoksine u brašnu pamučnog sjemena. Zagrijavanjem na temperaturi 60-80° smanjuje se količina aflatoksina dok je na 100° preostala količina aflatoksina detektirana samo u tragovima. Ovaj efekat se povećavao povećanjem sadržaja vlage u supstratu i dužim zagrijavanjem. Inaktivaciju aflatoksina

pomoću različitih, kemijskih supstanci kao što su baze, kiseline, soli, peroksidi i dr. ispitivali su Trager i sru. Oni ističu da su reakcije na aflatoksinima uglavnom oksidacione i da u njima sudjeluju olefinski vez krajnjeg furanskog prstena i fenoli koji nastaju otvaranjem laktonskog prstena. Doyl i Marth<sup>o</sup> vršili su istraživanja degradacije aflatoksina B<sub>j</sub> i G<sub>j</sub> sa sulfitima pri različitim uvjetima: pH, temperature i vremena, pri čemu je utvrđen utjecaj koncentracije kemikalija, pH, temperature i vremena.

Dobiveni rezultati ovih istraživanja, degradacije aflatoksina B<sub>1</sub> i G<sup>^</sup> umjetno kontaminiranog kukuruza sa plijesni A. flavus sa sulfidnom kiselinom na povišenoj temperaturi trebaju dati odgovor o inaktivaciji ovih toksina u procesu močenja kukuruza kod kemijske prerade ove važne industrijske sirovine.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

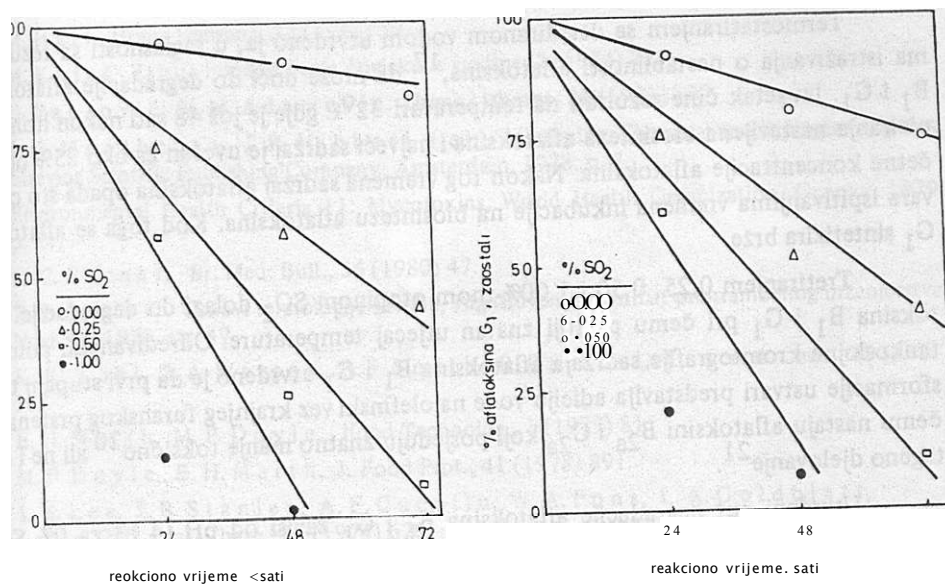
Na 4x50 g mljevenog kukuruza sa 20% vode nacijepi se plijesan A.flavus i inkubira kroz 7 dana na 32° u termostatu. Dobiveni uzorci kontaminiranog kukuruza aflatoksinima se homogeniziraju na magnetnoj mješalici sa 300 ml vode sa 0,00; 0,25; 0,50 i 1,00% S<sub>0</sub><sub>2</sub>- Uzorci se termostatiraju na 32, 42 i 52°C pri čemu se određuje sadržaj aflatoksina B<sup>^</sup> i G<sup>^</sup> u svakom od uzoraka, na početku eksperimenta i nakon 24, 48 i 72 sata. Na početku eksperimenta određene su pH vrijednosti suspenzija.

Po 50 ml homogeniziranog uzorka ekstrahira se sa 50 + 25 ml kloroforma na magnetnoj mješalici dva puta po 10 min i prenese u lijevak za odjeljivanje. Nakon odvajanja slojeva, kloroformski dio se suši i uparava pod sniženim pritiskom na 40°C do suha. Upareni ostatak se otopi u kloroformu (5+5 ml) i sadržaj aflatoksina se određuje denzitometrijski poslije kromatografiranja ekstrakta na tankom sloju.<sup>^</sup> Za tankoslojnu kromatografiju korištene su ploče sa silikagelom 60 F (Merck, dimenzije 20x20 cm, debljina odsorbensa 0,25 mm) i otapalo za razvijenje kloroform-aceton 85:15 v/v. Standardi aflatoksina B<sup>^</sup>, B<sub>2</sub>, G<sub>j</sub> i G<sub>2</sub> pripremljeni su otapanjem kristaličnih toksina (Fluka AG i Manar Cb\c?iiiialf Ité} u JAiiT/r^icetamVru'u 98.2 v/v u koncentraciji 1 /-(g/ml, a aflatoksini B<sub>2a</sub> i G<sub>2a</sub> dobiveni su obradom standarda aflatoksina B<sub>j</sub> i G<sup>^</sup> sa solnom kiselinom na 50°C iz otopine benzen-acetonitril kroz 1 sat u 75%-tnom iskorištenju.

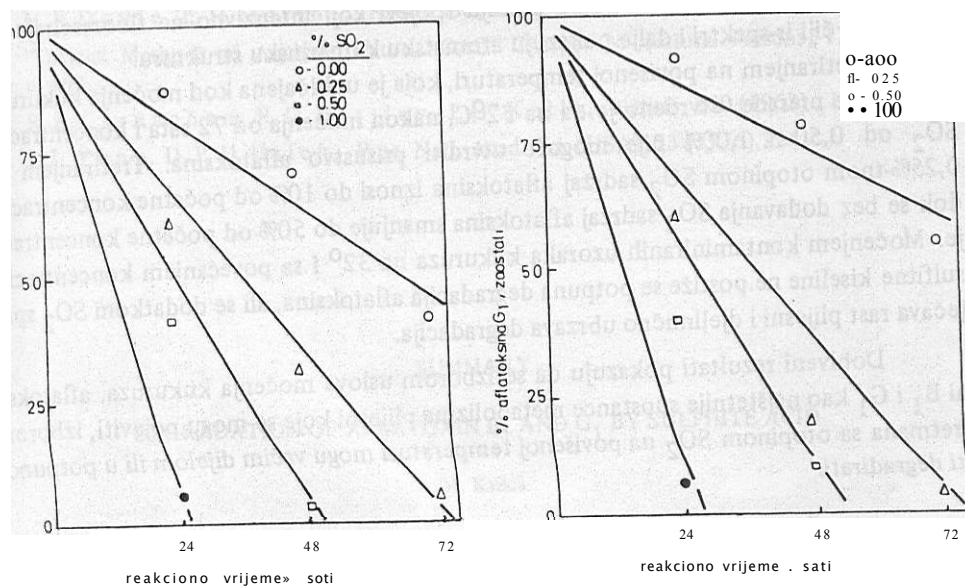
Početna koncentracija aflatoksina B<sup>^</sup> i G<sub>1</sub> kratala se od 90-250 µg po kontaminiranom uzorku i dobivene vrijednosti prikazane na slikama 1-3 rezultat su srednjih vrijednosti nakon tri određivanja.

#### REZULTATI I DISKUSIJA

Istraživanja kemijske razgradnje aflatoksina B<sub>j</sub> i G<sub>j</sub> izvršena su nakon pripreme kontaminiranih uzoraka mljevenog kukuruza sa plijesni A.flavus koji su sadržavali 90-250 fig aflatoksina B<sub>j</sub> i G<sub>j</sub> po uzorku. Homogenizirani uzorci su 300 ml vode ili sa 0,25; 0,50 i 1,00% S<sub>0</sub><sub>2</sub> pokazuju da dolazi do degradacije aflatoksina B<sub>j</sub> i G<sup>^</sup> u uzorku u zavisnosti od temperature i koncentracije S<sub>0</sub><sub>2</sub>- Na slikama 1-3 prikazani su rezultati degradacije aflatoksina B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub> u periodu do 72 sata u zavisnosti od koncentracije S<sub>0</sub> i vremena.



SI 2 Degradacija ailatoksina B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub> u ovisnosti od koncentracije SO<sub>2</sub> /'./



SI 3 Degradaciju atlatoksina B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub> u ovisnosti od koncentracije SO<sub>2</sub> /'./ na 52°C

Termostatiranjem sa destiliranom vodom utvrđeno je, u saglasnosti sa rezultatima istraživanja o nestabilnosti aflatoksina, da može doći do degradacije aflatoksina B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub>. Izuzetak čine rezultati na temperaturi 32°C gdje je još 48 sati nakon homogeniziranja nastavljena biosinteza aflatoksina i najveći sadržaj je uvećan za oko 25% od početne koncentracije aflatoksina. Nakon tog vremena sadržaj aflatoksina opada što odgovara ispitivanjima vremena inkubacije na biosintezu aflatoksina. Kod toga se aflatoksin G<sub>1</sub> sintetizira brže.

Tretiranjem 0,25; 0,50 i 1,00%-tnom otopinom SO<sub>2</sub> dolazi do degradacije aflatoksina B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub> pri čemu postoji znatan utjecaj temperature. Određivanjem pomoću tankoslojne kromatografije sadržaja aflatoksina B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub> utvrđeno je da prvi stupanj transformacije ustvari predstavlja adiciju vode na olefinski vez krajnjeg furanskog prstena pri čemu nastaju aflatoksini B<sub>2a</sub> i G<sub>2a</sub> koji posjeduju znatno manje toksično ali ne i mutageno djelovanje.

Utvrđeni put degradacije aflatoksina B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub> zavisi od pH (4,13 za 0% SO<sub>2</sub>, 2,13 za 0,25%, 1,75 za 0,50% i 1,41 za 1% SO<sub>2</sub>) i od temperature i u sva četiri eksperimenta potvrđeno je prisustvo hidroksi-derivata aflatoksina kod svih uzoraka nakon 24 sata ili kod nekih (niža koncentracija SO<sub>2</sub>) nakon 48 sati. Aflatoksini B<sub>2a</sub> i G<sub>2a</sub> dalje se razgrađuju a njihova koncentracija je znatno niža od količine degradiranih aflatoksina B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub>. Strukture drugih razgradnih produkata koji nastaju razgradnjom u sulfitnoj kiselini nisu utvrđeni, iako je izvršen eksperiment razgradnje sa ekstraktom aflatoksina u povećanoj koncentraciji pri čemu nastaju spojevi koji intenzivno ne fluoresciraju na 257 nm, a čiji ir-spektri i dalje pokazuju aromatsku kumarinsku strukturu.

Tretiranjem na povišenoj temperaturi, koja je uobičajena kod močenja kukuruza kod mokre prerade, utvrđeno je da na 52°C, nakon močenja od 72 sata i koncentracije SO<sub>2</sub> od 0,50 i 1,00% nije moguće utvrditi prisustvo aflatoksina. Tretiranjem sa 0,25%-tnom otopinom SO<sub>2</sub> sadržaj aflatoksina iznosi do 10% od početne koncentracije dok se bez dodavanja SO<sub>2</sub> sadržaj aflatoksina smanjuje do 50% od početne koncentracije. Močenjem kontaminiranih uzoraka kukuruza na 32° i sa povećanjem koncentracije sulfitne kiseline ne postiže se potpuna degradacija aflatoksina, ali se dodatkom SO<sub>2</sub> sprječava rast plijesni i djelimično ubrzava degradacija.

Dobiveni rezultati pokazuju da se izborom uslova močenja kukuruza, aflatoksini B<sub>1</sub> i G<sub>1</sub> kao najštetnije supstance metabolizma plijesni koje se mogu pojaviti, izborom tretmana sa otopinom SO<sub>2</sub> na povišenoj temperaturi mogu većim dijelom ili u potpunosti degradirati.

#### LITERATURA

1. I. Balzer, D. Bogdanić, S. Mužić, Ann.Nutr. Alim., 31 (1977) 423.
2. M. Halt, Hrana i ishrana, 22 (1981) 1 19.

3. M. H a l l, Hrana i ishrana, 22 (1981) 59.
4. M. K u l e š, Zaštita i unapređenje čovjekove sredine, 2 (1984) 22.
5. D. P a n t o v i ć, V. M. A d a m o v i ć, Hrana i ishrana, 21 (1981) 177.
6. J. G. H e a t h c o t e, J. R. H i b b e r t (red.), Aflatoxins: Chemical and Biological aspects, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978. p. 7.
7. Environmental Health Criteria 11: Mycotoxins, World Health Organization, Genova, 1979. p. 21.
8. R. C. C a m e r, Br. Med. Bull., 36 (1980) 47.
9. Ž. B o š k o v, Osnovi tehnologije škroba, Jugoslovenski institut prehranbenog inženjerstva, Novi Sad 1979. str. 47
10. K. R. Y a h l, S. A. W a t s o n, R. J. S m i t h, R. B a r a b o l a k, Cereal. Chem. 48 (1971) 385
11. E. H. M a r t h, M. P. D o y l e, Food Technolog., 1 (1979) 81
12. M. P. D o y l e, E. H. M a r t h, J. Food Prot., 41 (1978) 891.
13. L. S. L e e, J. B. S t a n l e y, A. F. C u c u l l u, W. A. P o n s, L. A. G o l d b l a 11, J. Assn. Off. Anal. Chem., 57 (1974) 626.
14. R. M a n n, H. J. R e h m, Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 163 (1977) 39.
15. W. T r a g e r, L. S t o l o f f, J. Agric. Food Chem., 15 (1967) 679.
16. M. K u l e š, M. T r k o v n i k, Savjetovanje hemičara i tehnologa BiH, Banja Luka 1983., sinopsis str. 86.
17. G. E. M a n n, H. K. G a r n e r, A. N. B o o t h, M. R. G u n b m a n n, J. Agric. Food Chem., 19 (1971) 1155.
18. M. P. D o y l e, E. H. M a r t h, J. Food Prot., 41 (1978) 774.
19. "Official Methods of Analysis of the AOAC" Chapter 26- Natural Poisons, 12 ed., 1975. p. 469.
20. R. B. C a r n a g h a n, R. D. H a r l l e y, J. O' K e l l y, Nature, 200 (1963) 1101.
21. J. J. W o n g, D. P. H s i e h, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA), 73 (1976) 2241.

## SUMMARY

DEGRADATION OF AFLATOXIN AND G<sub>1</sub> BY SULPHITE ACID

M. Kuleš

This paper investigates a possibility of aflatoxin B<sup>1</sup> and G<sup>1</sup> inactivation of artificially contaminated maize by *A. flavus* mould, by aflatoxin 90-250 µg/kg concentration, by sulphite acid of up to 1% concentration, as well as the influence of increased temperature of up to 4 days. Degradation of aflatoxin depends upon temperature and SO<sub>2</sub> concentration, and when concentration and temperature are higher it occurs faster. By soaking in 0.5-1.0% water solution of SO<sub>2</sub>, at 52°C over 4

days was not possible to establish the presence of aflatoxins B<sup>^</sup> and G<sup>^</sup> in samples of contaminated maize.

LABORATORY OF ORGANIC CHEMISTRY AND  
BIOCHEMISTRY, FACULTY OF TECHNOLOGY,  
UNIVERSITY "DURO PUCAR-STARI"  
BANJA LUKA

Received May 22. 1985.



**ODREĐIVANJE KOLIČINE ŽELJEZA I KAPACITETA ZASIĆENJA  
TRANSFERINA U SERUMU NEKIH VRSTA RIBA**

K. Dursun, T. Minić\*, M. Kekić

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET U SARAJEVU, I  
• INSTITUT ZA MEDICINSKU HEMIJU, MEDICINSKI FAKULTET,  
UNIVERZITET U SARAJEVU

Primljeno 21. februara 1985.

Odredili smo količinu željeza u serumu i koagulumu nekih vrsta riba sa područja Bosne i Hercegovine, kao i u tolstolobiku, šaranu i amuru iz uzgajališta.

Naporedno sa ovim, odredili smo i kapacitet zasićenja transferina željezom.

Ispitali smo mogućnost primjene na riblji serum nove modifikovane metode za određivanje željeza.

Željezo u ribama ulazi u sastav hemoglobina, citohroma, enzima katalaze i peroksidaze. U krvnom serumu, gotovo svo željezo je vezano na bjelančevinu transferin. Transferin predstavlja transportnu formu željeza u krvnoj plazmi. U kiseloj sredini, transferin oslobađa feri ione, ili dolazi do obrazovanja spoja sa labilno vezanim željezom. Reducirajuće supstance kao npr. cistein, askorbinska kiselina i si. prevode ferum<sup>+</sup>ione u ferum<sup>2+</sup>.

In vitro, oslobađanje željeza iz transferina postiže se njegovim obrađivanjem kiselinama. Novija istraživanja su pokazala da se ovaj proces jednostavnije postiže obradom transferina enzimom pepsinom<sup>2</sup>.

Ovaj rad je finansiran ugovorom Samoupravne interesne zajednice nauke BiH

Važan parametar za karakterizaciju transferina predstavlja praćenje količine željeza koje može da se veže na transferin, a definiše se kao totalni kapacitet zasićenja (TIBC).

Pri radu sa ribljim serumom, pretežno imamo na raspolaganju male količine uzorka. Zato smo ispitali mogućnost enzimatskog izdvajanja željeza iz transferina bez taloženja proteina.

Da bismo dobili podatke o količini željeza u krvi ispitivanih riba, vršeno je određivanje željeza i u kaogulumu.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Priredivanje uzorka seruma, ili koaguluma za određivanje željeza vršeno je:

- a) mineralizacijom uzorka mokrim putem,
- b) obradivanjem seruma hloridnom kiselinom,
- c) obradivanjem seruma pepsinom

a) Na 1 ml seruma, ili određenu količinu koaguluma, osušenog na 378 K, dodano je 15 ml konc. azotne kiseline. Kiselina se odparava na povišenoj temperaturi. Postupak se ponavlja do obrazovanja bijelog ostatka. Sui ostatak se rastvara u 2 ml vodenog rastvora HCl (1:1), prenese u normalni sud od 5 ml i dopunjava redestilovanom vodom do marke.

b) Na 1 ml seruma dodaje se 1 ml HCl ( $1 \text{ mol/dm}^3$ ). Nakon 10 minuta doda se 1 ml trihlorsirćetne kiseline ( $1,2 \text{ mol/dm}^3$ ). Bjelančevine se talože, a željezo određuje u rastvoru nakon centrifugiranja.

c) Na 0,25 ml seruma (ili odgovarajuću manju količinu) dodaje se 0,6 ml 1%-tnog rastvora pepsina u  $0,07 \text{ mol/dm}^3$  HCl. Nakon stajanja od 10 minuta, doda se 0,1 ml acetatnog pufera pH 7,74. Svježi rastvor pepsina priprema se svaki dan.

Acetatni pufer priređuje se na slijedeći način: 166 g amonijevog acetata rastvori se u 400 ml redestilovane vode, doda 38 ml NaOH ( $1 \text{ mol/dm}^3$ ) i 0,87 g askorbinske kiseline. Nakon podešavanja pH, rastvor se dopuni redestilovanom vodom do 500 ml. Rastvor je stabilan 14 dana.

Željezo se određuje rodanidnom metodom (I)<sup>3</sup>, ili sa 4,7-difenil-1,10-fenantrolin sulfanatom (batofenantrolinom) (II)\*.

(I) Kao reagens služi 27%-tni vodeni rastvor amonijum rodanida. Crveno obojeni kompleks se ekstrahira izoamilnim alkoholom. Nakon pola sata, vrši se određivanje apsorbance na 490 nm.

(II) Reakcija se provodi sa vodenim rastvorom batofenantrolina (0,5 g/100 ml). Na 1 ml uzorka doda se 0,025 ml otopine batofenantrolina, pusti da stoji 20 minuta i mjeri apsorbansa na 535 nm.

Totalni kapacitet vezivanja željeza (TIBC) u ribljem serumu određivanje na slijedeći način<sup>5</sup>:

Na 1 ml seruma dodano je 2 ml  $\text{FeCl}^{\wedge}$  ( $89,5 \text{ } \mu\text{l mol/dm}^3$ ). Serum se zasiti željezom za 5 minuta. Višak željeza se ukloni dodavanjem 0,5 g  $\text{MgCO}^{\wedge}$ . Nakon stajanja od 20 minuta, talog se odvoji, a željezo u rastvoru određuje spektrometrijskom metodom (II), nakon obradivanja prema postupku

Mjerenja su provedena na spektrofotometru "Unicam" SP 500.

Kohčina željeza je korigovana za vrijednosti željeza u reagensima i redestilovanoj vodi.

## DISKUSIJA I REZULTATI

Dokazali smo da se izdvajanje željeza iz transferina ribljeg seruma može provesti rastvorom pepsina. Ova metoda je pogodnija za rad sa ribljim serumom od izdvajanja željeza hloridnom kiselinom jer omogućava rad sa veoma malim količinama uzorka od 0,06 ml što je za rad sa ribljim serumom od velikog značaja. (Tabela 1).

Tabela 1

Upoređivanje vrijednosti količine željeza u serumu, postupak c-II i b-II

Serum tolstolobika ml	c-II Fe (pmol/dm <sup>3</sup> )	b-II Fe(A<mol/dm <sup>3</sup> )
1,0000	9,55	9,90
0,2500	9,45	9,70
0,1250	9,45	nije moguće odrediti
0,0625	9,35	

Tabela 2

Količine željeza i kapacitet zasićenja (TIBC) u serumu riba

vrsta ribe		veličina		Fe /Ltmol/dm	TIBC /Ltmol/dm <sup>3</sup>
		dužina (cm)	težina (g)		
Potočna pastrmka	(m) B	25,0	275	10,0	46
Potočna pastrmka	(ž) K	35,0	375	13,2	48
Mekousna pastrmka	(m) Bu	30,5	250	11,5	49
Mekousna pastrmka	(ž) Bu	33	300	14,0	50
Mekousna pastrmka	(ž) Bu	37	450	12,3	47
Mladica	(ž) K	63	2250	13,9	60
Mladica	(ž) K	47	800	6,5	45
Mladica	(m) B	33,0	500	11,2	48
Mladica	(m) B	39	500	8,2	44
Mladica	(ž) B	39	600	13,4	52
Lipljan	(m) B	34	450	8,9	41
Lipljan	(ž) B	32	425	14,1	49
Tolstolobik				9,5	47
Šaran				10,2	
Amur				10,9	

(ž) ženka, (m) mužjak

Mjesto ulova ribe B Bioštica - Olovo 16.06.1983. godine

Bu Buna - Mostar 10.06.1983. godine

K Kozica - Busovača 22.06.1983. godine

Količina željeza u serumu ispitivanih riba kreće se u granicama od 8,2 do 14,1  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  i po pravilu je veća kod ženki, nego kod mužjaka. (Tabela 2).

Kapacitet zasićenja transferina željezom kreće se u granicama od 41 do 60  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ . (Tabela 2).

Količina željeza u koagulumu se kreće od 32 do 89  $\text{mmol}/\text{kg}$  suhog koaguluma (Tabela 3).

Nismo našli pravilnost između količine željeza u koagulumu i serumu ispitivanih riba.

Tabela 3  
Količina željeza u koagulumu riba

vrsta ribe		dužina (cm)	veličina težina (g)	Fe ( $\text{mmol}/\text{kg}$ )
Mrena	(ž) K	26,0	150	75
Lipljan	(m) B	32,0	425	60
Lipljan	(ž) B	34	450	89
Lipljan	(m) K	20	75	71
Potočna pastrmka	(ž) K	35	375	75
Mladica	(m) B	33,0	500	44
Škobaļj	(m) K	30	275	32
Klen	(m) K	25	150	57

Uzorci krvi dobiveni su od Katedre za fiziologiju Odsjeka za biologiju PMF-a u Sarajevu, na čemu se najtoplije zahvaljujemo.

#### LITERATURA

1. H. A. H a r p e r, Pregled fiziološke hernije, Beograd 1982., str. 609.
2. M. M a r k o v i ć, B. Š t r a u s, Kongres medicinskih biohem. Jugoslvaije, Split 1983. Knjiga sinopsisa str. 78.
3. E. S a n d e l, Kolorimetričeskije metodi opredelenija sledov metalov, Moskva 1964., str. 480.
4. I. E c k m a n et al., Clin. Chem., 16 (1970) 558.
5. W.N.M. R a m s e y, Clin. Chim. Acta, 23 (1969) 512.

#### SUMMARY

#### DETERMINATION OF IRON CONTENT AND TOTAL IRON BINDING CAPACITY IN SERUMS OF SEVERAL KINDS OF FISH

K. Dursun, T. Minić, M. Kekić

It was proven that separation of iron from fish serum transferine can be done with pepsin solution. This method is more suitable for working with fish serum than the method of separation

with chloride acid, since it allows working with small quantities of sample of 0,06 ml, which is significant in case of fish serum essays (Table 1).

Iron content in the serums of investigated fish ranges between 8,2 to 14,1  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  and as a rule it is higher with females than with males (Table 2).

Total iron binding capacity ranges between 41 to 60  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  (table 2).

Iron content in coagulum is 32 to 89  $\text{mmol}/\text{dm}^3$  of dry coagulum (table 3).

FACULTY OF SCIENCE, AND MEDICAL FACULTY,  
DEPARTMENT OF MEDICAL CHEMISTRY, UNIVERSITY OF SARAJEVO,  
SARAJEVO, BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received February 21. 1985.

**UTVRĐIVANJE POTREBNE KOLIČINE LUŽINE KOD BIJELJENJA  
CELULOZE VODIKOVIM PEROKSIDOM**

Smail Beharić

SOUR UNICEP, RO INCEL-Sektor za razvoj, Banja Luka

Primljeno 10. januara 1986.

Nebjeljena sulfitna celuloza na bazi bukovine koja služi kao sirovina za kemijska vlakna u postupku Viskoze, bijeljena je otopinom  $H_2O_2$  na temperaturama  $50^\circ C$  i  $85^\circ C$  uz dodatak različitih količina NaOH. Cilj je bio da se pokuša utvrditi potrebna količina NaOH koja kod delignifikacionog bijeljenja viskozne celuloze vrši aktiviranje bijeljenja s  $H_2O_2$  i tzv. oplemenjivanje celuloze alkalnom ekstrakcijom na povišenoj temperaturi. Rezultati bijeljenja prate se preko osnovnih parametara kvaliteta viskozne celuloze (alfa-celuloza, viskozitet, Cu-broj, bjeloća), a stepen izvršene delignifikacije preko smanjenja  $KMnO_4$ -broja.

Ovisno od načina proizvodnje vlakana iz drveta i jednogodišnjih biljaka primjenjuju se dva principa bijeljenja s  $H_2O_2$  • (1) kod mehanički i kemijsko-mehanički proizvedenih vlakana cilj je da se oksidacijom samo obezboje kromoforne grupe iz drveta, i (2) da se kod kemijski proizvedene celuloze u većoj ili manjoj mjeri uklone lignin i ostali nepoželjni pratioici. Prvi princip odavno se primjenjuje i dovoljno je teoretski i praktično izučena<sup>1,2</sup>. Kod bijeljenja celuloze  $H_2O_2$  se koristi u posljednjoj fazi višestepenog bijeljenja za postizavanje visoke bjeloće i bolje stabilnosti te bjeloće, a od sedamdesetih godina čine se značajni naponi da se  $H_2O_2$ , slično bijeljenju s kisikom i ozonom, primjeni kao delignifikaciono sredstvo u fazi tzv. "Predbijeljenja"<sup>3,4,5</sup>. Kod konvencionalne sheme bijeljenja ova faza se provodi u dva stepena C-E ili C/D-E (C-kloriranje, E-alkalna ekstrakcija, C/D smjesa klora i kloridioksida). Svrha je da se klor djelomično ili potpuno ukloni iz ovog procesa, jer je poznato da su klorirani razgradni produkti lignina toksični

i da otpadne vode ove faze predstavljaju najveći dio zagađenja koje uzrokuju otpadne vode procesa bijeljenja<sup>^</sup>.

Disocijacijom  $t^{\wedge}O^{\wedge}$  nastaje hidroperoksid anion ( $HOO\sim$ ), a u sporednoj reakciji razlaganja kisik ( $O_2$ )- Na ove procese jako utiču alkalitet i temperatura. Zavisno od tih parametara razlikuju se dva tipa reakcija lignina s kisikom i peroksidom: (1) elektrofilni napad karbaniona preko molekularnog kisika (oksidacija), i (2) nukleofilna adicija hidroperoksid aniona na karbonilne- i konjugirane karbonilne strukture. Oba oksidaciona sredstva napadaju fenolne i enolne strukturne elemente lignina stvarajući međuprodukte hidroperoksidnog tipa. Cijepanjem C-C veza djelomično nastaju i epoksidni međuprodukti, a krajnji produkti razgradnje lignina su organske kiseline i hidrofilni polimerizacioni produkti<sup>^</sup>.

Ove inicijalne oksidacione reakcije mogu se odvijati paralelno. Kod bijeljenja s  $O_9$  samooksidacijom endiolnih struktura stvara se i  $H_2O_2$ , a razlaganjem  $H_9O_2$  nastaje  $O_9$ . Na osnovu njih moguće je kemijski razjasniti različite principe bijeljenja drvnih vlakana s  $H_2O_2$ - Kada se bijeli po principu uklanjanja-otapanja lignina, mehanizam reakcije je pomjeren u pravcu "bijeljenja s  $O_2$ ", a ako se ne uklanja lignin i koristi sredstvo za stabiliziranje bijeljenja mehanizam se pomjera u pravcu "peroksidnog bijeljenja".

Pored kvaliteta drvnog vlakna na proces bijeljenja s peroksidom utiču i fizičko-kemijski parametri kao što su koncentracija celuloze, temperatura i vrijeme reakcije, koncentracija kemikalija za bijeljenje, dodatak stabilizatora. Osnovni zadatak stabilizatora je inaktiviranje i/ili uklanjanje materija koje uzrokuju razlaganje  $H_2O_2$ , a to su ioni teških metala i njihovi oksidi i razna druga organska i anorganska onečišćenja<sup>^</sup>.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### Uzorak

Za rad je upotrebljena nebijeljena viskozna celuloza iz bukovine kuhana prema Ca-bisulfitnom postupku iz pogona Fabrike celuloze u Banja Luci sljedećih karakteristika:  $KMnO^{\wedge}$ -broj 19,7; sadržaj alfa-89,4, beta-7,2 i gama celuloze 2,9; bjeloća 45,2% ISO; viskozitet 30,7 mPa-s Cu-broj 1,87.

### Kemikalije

Otopina  $H_2O_2$  koncentracije 28-30 g/l, pripravljena od  $H_2O_2$  p.a. (30%)

NaOH kao 10% otopina, pripravljena od NaOH p.a.

$i^{\wedge}SOg$  koncentracije 1,5-1,7% uzeta je iz pogona RO Incel-Banja Luka

Otopine kemikalija za izvođenje potrebnih titracijskih analiza pravljene su u laboratoriju od kemikalija p.a.

### Metode analiza

Za izvođenje analiza nebijeljene i bijeljene celuloze, kemikalija za bijeljenje i neizreagiranih kemikalija korištene su standardne metode ' ' .

## Opis rada

U svim serijama bijeljenja rađeno je sa 100 g a.s. (apsolutno suhe) celuloze. Celulozna suspenzija koncentracije 10% pripravljena je toplom vodom, temperature približno jednake temperaturi na kojoj je proveden eksperiment, u koju su predhodno dodane određene količine kemikalija za bijeljenje. Intenzivno izmješana suspenzija prenešena je u čelične boce pojedinačnog volumena 1000 ml, koje su prikladno montirane na osovinu koja rotira brzinom 30/min u kupelji s poliglikolom. Radi egalizacije na temperaturi bijeljenja propisano vrijeme reakcije je uvećeno za 15 minuta. Nakon bijeljenja celuloza je prana na Buchner-lijevku, zakiseljena s  $\text{H}^+\text{SO}^-$  na pH oko 3,5 i ponovo prana. Uzorci-listovi za analize pravljani su na uobičajeni način prema propisu analize. U eksperimentalnom radu korištena je i ostala laboratorijska oprema uobičajena kod ove vrste eksperimenta.

Doziranja kemikalija su izražena u % na a.s.celulozu. Prinos bijeljene celuloze dat je kao procentualni odnos količina bijeljene i nebijeljene celuloze. Kod bijeljenja s  $\text{H}_2\text{O}_2$  nije vršeno tzv. stabiliziranje procesa bijeljenja.

## REZULTATI I ANALIZA

U eksperimentalnom radu bijeljenje s  $\text{H}_2\text{O}_2$  provedeno je na temperaturama  $50^\circ\text{C}$  i  $85^\circ\text{C}$  i uz variranu količinu NaOH, zavisno od količine  $\text{H}_2\text{O}_2$  i principa bijeljenja. Od svih faktora bijeljenja s  $\text{H}_2\text{O}_2$  najveći uticaj imaju alkalitet i temperatura, koji uglavnom određuju brzinu reakcije nastajanja karbanion struktura u ligninu i disocijacije  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a utječu i na proces razlaganja  $\text{H}_2\text{O}_2$  na vodu i kisik.

Eksperimentalni rad se može podijeliti u dva dijela. Cilj prvog dijela je da se utvrdi potrebna količina NaOH za aktiviranje procesa bijeljenja s  $\text{H}_2\text{O}_2$  « Odabrani uvjeti bijeljenja (temperatura  $50^\circ\text{C}$  i različita doziranja NaOH prema količini  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 1,0% i 1,5%) bliži su uvjetima bijeljenja po principu "zadržavanja lignina". Dobiveni rezultati dati su u tabeli 1, a na slici 1. prikazana je ovisnost bjeloće i alfa-celuloze o količini NaOH.

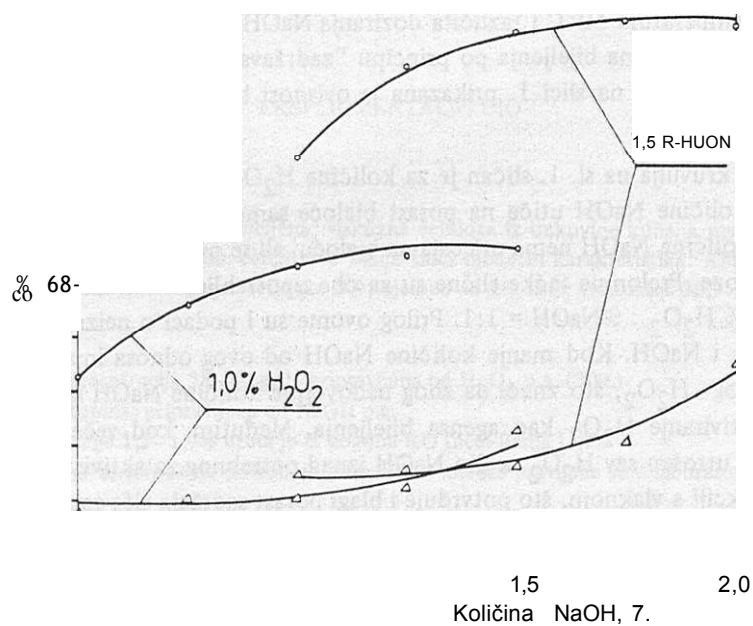
Tok krivulja na si. 1. sličan je za količine  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 1,0% i 1,5%, i pokazuje da povećanje količine NaOH utiče na porast bjeloće samo do određene količine. Daljnje povećanje količine NaOH nema utjecaja na bjeloću, ali se primjećuje blagi porast sadržaja alfa celuloze. Prelomne tačke slične su za obe upotrebene količine  $\text{H}_2\text{O}_2$ . U blizini su odnosa  $\% \text{H}_2\text{O}_2 : \% \text{NaOH} = 1:1$ . Prilog ovome su i podaci o neizreagiranim količinama  $\text{H}_2\text{O}_2$  i NaOH. Kod manje količine NaOH od ovog odnosa ima relativno dosta neizreagiranog  $\text{H}_2\text{O}_2$  (što znači da zbog nedovoljne količine NaOH nije u potpunosti izvršeno aktiviranje  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao agensa bijeljenja. Međutim, kod veće količine NaOH praktički je utrošen sav  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a dio NaOH iznad potrebnog za aktiviranje  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utrošen je u reakciji s vlaknom, što potvrđuje i blagi porast sadržaja alfa-celuloze. Optimalna količina NaOH kod bijeljenja s  $\text{H}_2\text{O}_2$  važna je iz osnovnog razloga što nedovoljna količina umanjuje efekte bijeljenja, a količina veća od potrebne može da uzrokuje i tzv. povratno požucenje vlakna. Nije je jednostavno utvrditi obzirom na mnoge faktore koji utiču na proces peroksidnog bijeljenja.



Tabela 1. Bijeljenje s KUO<sup>^</sup> na temperaturi 50°C

Serija bijeljenja	Kemikalije, %		Neizreagirane kemi- kalije, g/l		Analiza celuloze		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	KMnO <sub>4</sub> - broj	Viško zitet mPa-s	Cu- broj
P-1	1,0	0,5	0,24	0,0	16,4	29,7	1,54
P-2		0,75			15,7	30,1	
P-3		1,0	0,062	0,0	15,0	28,7	1,57
P-4		1,25			13,6	29,1	
P-5		1,5	0,0	0,17	12,7	29,8	1,51
P-6	1,5	1,0	0,18	0,0	14,6	28,1	1,48
P-7		1,25			13,7	28,6	
P-8		1,5	0,11	0,0	11,6	29,4	1,47
P-9		1,75			11,0	29,8	
P-10		2,0	0,0	0,14	10,4	30,4	1,52

Ostali uvjeti rada u P stepenu: Koncentracija celuloze 10%; vrijeme reakcije 2,0 sata



Sl. 1. Ovisnost bjeloćeioξ-celuloze o količini NaOH kod bijeljenja pri različitim količinama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na temperaturi 50°C

Kada se kod višestepenog bijeljenja viskozne celuloze želi u fazi delignifikacije Cl<sub>2</sub> zamjeniti s H<sup>2</sup>O<sub>2</sub>, onda je najbolje da se bijeljenje s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vrši u jednom stepenu zajedno s tzv. oplemenjivanjem celuloze, koje se provodi kao alkalna ekstrakcija na povišenoj temperaturi (tzv. P/E-stepen). Svrha je da se pored otapanja razgradnih produkata lignina uklone i pratioci celuloze čiji kemijski sastav odstupa od alfa-celuloze. U ovakvom integralnom stepenu bijeljenja, dozirana količina NaOH treba da pored aktivirajućeg djelovanja na bijeljenje s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> izvrši i ulogu oplemenjivanja celuloze. Radi toga je provedeno bijeljenje s H<sup>2</sup>O<sub>2</sub> u P/E stepenu u uslovima tople alkalne ekstrakcije na temperaturi 85°C. Uvjeti rada i dobiveni rezultati dati su u tabeli 2. Na slici 2. prikazana je ovisnost bjeloće, alfa-celuloze i prinosa celuloze o količini NaOH, u uvjetima koji u potpunosti odgovaraju principu bijeljenja s "uklanjanjem lignina".

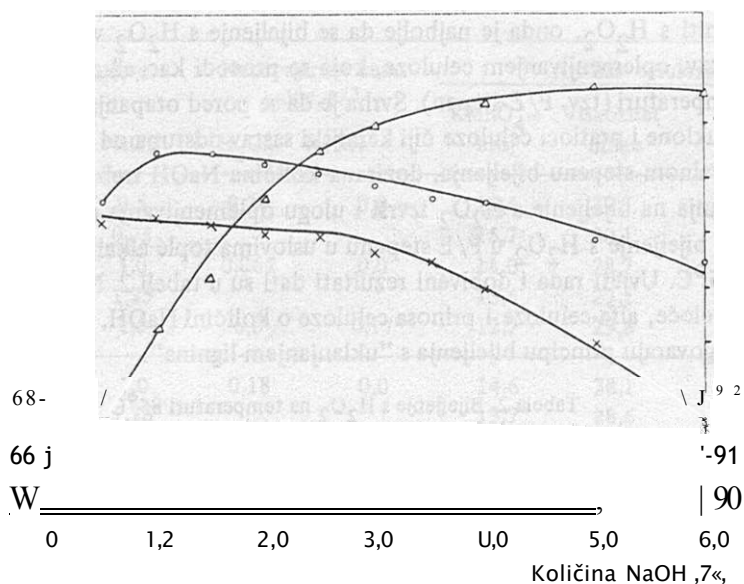
Tabela 2. Bijeljenje s H<sup>2</sup>O<sub>2</sub> na temperaturi 85°C

Serija bijeljenja	Kemikalije, %		Neizreagirane kemi- kalije, g/l		KMnO <sub>4</sub> - broj	Analize celuloze	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH		Viskozitet, mPa-s	Cu-broj
P/E—1	1,7	0,5	0,034	0,0	12,7	27,8	1,58
P/E-2		1,0	0,024	0,0	11,0	28,4	1,54
P/E—3		1,5	0,007	0,0	9,4	29,1	1,57
P/E—4		2,0	0,003	0,04	7,1	29,4	1,41
P/E—5		2,5	0,0	0,06	6,3	30,7	1,39
P/E—6		3,0	0,0	0,08	5,5	30,5	1,42
P/E—7		3,5	-		5,4	31,3	1,40
P/E-8		4,0	0,0	0,15	5,3	25,7	1,63
P/E-9		5,0	-		4,9	23,1	1,74
P/E-10		6,0	0,0	0,34	4,5	23,4	1,76

Ostali uvjeti rada u P/E stepenu: Koncentracija celuloze 10%; vrijeme reakcije 1,5 sati

Porast bjeloće prisutan je do količine NaOH od oko 3%, nakon čega ona opada. Maksimalni nivo postignut je u intervalu doziranja NaOH od 1,0—1,5%, tj. kod odnosa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : NaOH koji je drugačiji nego u prvom dijelu eksperimenta. To znači da je u ovom slučaju potpuno aktiviranje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> postignuto s manjom količinom lužine, čemu je uzrok bijeljenje na većoj temperaturi (85°C). Povećanjem količine NaOH iznad 2,0% primjetan je pad bjeloće, jer je reakcijom između NaOH i vlakna došlo do povratnog požućenja.

U cijelom intervalu povećanja količine NaOH prisutan je porast sadržaja alfa-celuloze, ali je on iznad količine 3,0—3,5% nedovoljan imajući u vidu značajan pad prinosa bijeljenja celuloze. S obzirom na bjeloću, sadržaj alfa-celuloze, prinos i postignu-



Sl.2. Ovisnost  $\alpha$ -celuloze, viskoznosti i prinosa o količini NaOH kod bijeljenja s  $H_2O_2$  temperaturi  $85^\circ C$

ti stepen delignifikacije (smanjenje  $KMnO^4$ -broja) u uvjetima ovog eksperimenta najbolji se rezultati postižu kod doziranja NaOH u količini 2,5-3,5 %.

Za delignifikaciono bijeljenje odlučujuće su reakcije bjelionog sredstva s ligninom, odnosno sposobnost tog sredstva da razori ligninsku makromolekulu do topivih razgradnih produkata. Jedan od pokazatelja o količini odstranjenog lignina je i smanjenje  $KMnO^4$ -broja. Iz rezultata tabele 2. uočava se brza delignifikacija uslovljena povećanjem količine NaOH do oko 3%. Dalje povećanje količine NaOH ne razultira značajnijim stepenom delignifikacije. Vrijednosti za viskozitet i Cu-broj pokazuju da je uslijed umanjenog zaštitnog djelovanja lignina, pri povećanom doziranju NaOH (iznad 3%) došlo i do degradacije celuloze, tj. izvjesne depolimerizacije i porasta karbonilnih i karboksilnih grupa. I podaci o neizreagiranim količinama kemikalija na izvjestan način upućuju na optimalni odnos  $H_2O_2$  i NaOH. Neizreagirane količine znak su i nedovoljne količine NaOH, a povećane količine neizreagirane NaOH ukazuju na doziranje u suvišku.

12

U literaturi se mogu naći mišljenja da je kod delignifikacionog bijeljenja s  $H_2O_2$  potrebno doziranje NaOH toliko da obezbjedi pH-vrijednost na početku procesa od 11,5-12,5, te da je za temperaturu bijeljenja  $70-80^\circ C$  ta količina 2,0-4,0%. Kod bijeljenja raznih vrsta drvenjače, uz obavezan dodatak vodenog stakla kao stabilizatora,

smatra se da je potrebna početna pH-vrijednost 10,5—11, a ova se kod uobičajene temperature za ovu vrstu bijeljenja od 50°C postiže uz dodatak 1,0—2,0% NaOH. Alkalitet se kod bijeljenja s  $H_2O_2$  često izražava preko pH vrijednosti. Međutim, taj način nije sasvim prikladan, jer je praktički nemoguće odrediti početni pH. Mjerenje je moguće provesti tek nakon miješanja kemikalija i vlakna, a tada su već otpočele reakcije bijeljenja. Radi toga je ispravnije alkalitet izražavati kao potrebnu količinu NaOH za uspješno provođenje peroksidnog bijeljenja.

### ZAKLJUČAK

Za dobivanje optimalnih rezultata bijeljenja s  $H_2O_2$  vrlo je važan alkalitet kojeg predstavlja dozirana količina NaOH. Na potrebnu količinu NaOH utječu svi faktori peroksidnog bijeljenja a naročito temperatura. Radi toga je nemoguće općenito propisati optimalnu količinu NaOH već je treba eksperimentalno utvrditi, a kod eventualne industrijske primjene i dodatno provjeriti u pogonskim uvjetima. Kod delignifikacionog bijeljenja s  $H_2O_2$  viskozne celuloze u stepenu alkalne ekstrakcije, NaOH aktivira proces bijeljenja i vrši tzv. oplemenjivanje celuloze. U uvjetima ovog eksperimentalnog rada, potrebna količina NaOH za aktiviranje stoji prema  $H_2O_2$  u odnosu  $NaOH:H_2O_2 = (0,8-1) : 1$ , a ostali dio dozirane NaOH do 3,0-3,5% troši se na uklanjanje pratioaca celuloze čiji kemijski sastav odstupa od alfa-celuloze.

### LITERATURA

1. H. S c h r ö t e r, Die Holzschliffbleiche, Günter-Staib Verlag, Biberach/Riss (1976).
2.  $H_2O_2$ -Bleaching, Interlox-Prospekt
3. H. Krüger, P. K u z e l, H. S c h w a b, Chemiker Zeitung, 99 (3), (1975), 132.
4. Ii. Klein, J.P. F r a n z r e b, Eucepa-Symposium, Helsinki, (1980).
5. H. Krüger, W. B e r n d t, Wbl.f.Papierfabrikat., 108 (3), (1980), 78.
6. I. Palenius, Das Papier, 36 (10A), (1982), V 13.
7. P.K. Christensen, N. S o t e l a n d, Das Papier, 34 (10A), (1980), V 23.
8. I. G i e r e r, F. I m s g a r d, Svensk Papers Tidning, 80 (16), (1977), 510.
9. S. Fischer, Das Papier, 36 (10A), (1982), 481.
10. Tappi Monograph, No 27, New York, (1963).
11. Chemisch-Technischen Untersuchungs-Methoden, Zellstoff und Papier, E. Merck AG-Darmstadt, (1957).
12. H. K r ü g e r, Deutsche Papierwirtschaft, (1979), 127.

**SUMMARY**ESTABLISHMENT OF ALKALI QUANTITY REQUIRED WITH HYDROGEN  
PEROXIDE BLEACHING PROCESS

S. Beharić

Unbleached beech dissolving pulp which is used as a raw material for man-made fibres in viscose processing has been bleached in <sup>at</sup> temperatures 50° and 85°C adding various quantities of NaOH. The aim was to try to establish necessary quantity of NaOH, which quantity, in the process of delignification bleaching of dissolving pulp, activates bleaching with  $H_2O_2$  called dissolving pulp improvement by means of alkali extraction at higher temperature. The results of bleaching have been followed through basic quality parameters for dissolving pulp (alpha pulp, viscosity, Cu-number, whiteness), and the degree of delignification effected through decrease of  $KMnO_4$ -number.

DEVELOPMENT DEPARTMENT, "INCEL",  
BANJA LUKA

Received January 10. 1986.

**MIJEŠANJE PRIRODNOG KAUČUKA SA ALKALI—LIGNINOMI UTJECAJ  
NA VULKANIZACIONE I FIZIČKO-MEHANIČKE KARAKTERISTIKE**

V. Lazić, M. Kuleš

UNIS RO "Sintetik", Banja Luka, Tehnološki fakultet,  
Univerzitet "Đuro Pucar Stari", Banja Luka

Primljeno 20. decembra 1985.

U radu je studirano miješanje prirodnog kaučuka SMR 5 cv sa različitim unosima čađi N 330 i alkalilignina bez i sa dodatkom heksametilentetramina i utjecaj na vulkanizacione i fizičko-mehaničke karakteristike vulkanizata. Alkali-lignin proizveden je u RO "Natron" u Maglaju po sulfatnom postupku iz četinara u pogonu proizvodnje tal ulja. Smjese su snimljene na Mooney aparatu i reometru na 140°C i određene su vulkanizacione karakteristike: minimalni mooney viskozitet, scorch vrijeme i optimalno vrijeme vulkanizacije. Nakon vulkanizacije smjesa u standardne epruvete, određene su fizičko-mehaničke karakteristike: tvrdoća, prekidna čvrstoća i odbojna elastičnost.

Rezultati vulkanizacionih i fizičko-mehaničkih karakteristika smjesa sa alkali-ligninom i čađi pokazuju mogućnost supstitucije ovog punila gume bez znatnijeg utjecaja na kvalitet proizvoda.

Mogućnosti industrijske primjene lignina u kemijskoj industriji, u skoroj budućnosti, vjerovatno će riješiti neke od problema kemijske prerade drveta: poboljšanje ekonomičnosti i poboljšanje zaštite okoline. Velike mogućnosti pružaju istraživanja sa ciljem modifikacije lignina od inertnog punila ka aktivnom punilu u polimernoj kemiji, što se postiže aktiviranjem najrazličitijim načinima.

Alkali-lignin dobiva se alkalnom delignifikacijom drveta u prisustvu Na-sulfida i Na-hidroksida na povišenoj temperaturi (160—170°C) i pritisku. Delignifikacija drveta kod sulfatnog postupka zasniva se na složenim reakcijama fragmentacije lignina cijepanjem a i (3-arileterskih veza makromolekule pri čemu fenolne i hidroksilne grupe omogu-

ćuju otapanje degradiranog lignina. Prosječna molekularna masa alkali-lignina iznosi oko 1600. Svjetska proizvodnja alkali-lignina je preko 3 miliona tona godišnje. Veliki broj patenata i publiciranih radova pokazuje primjenu alkali-lignina u gumarskoj industriji

U radu će se razmotriti mogućnost primjene alkali-lignina proizvedenog u RO "Natron" u Maglaju po sulfatnom postupku iz četinara iz pogona za proizvodnju tal ulja, u cilju supstitucije osnovnog punila čadi. Također će se vršiti modifikacija ligninske sirovine sa heksametilentetraminom u cilju poboljšavanja vulkanizacionih i fizičko-mehaničkih karakteristika vulkanizata.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema alkali-lignina izvršena je na slijedeći način: 100,0 g alkali-lignina pomješano je sa 150 ml tehničkog etanola, zagrijano na 60-70°C uz miješanje. Ekstrakcijom je uklonjeno zaostalo tal-ulje. Alkali-lignin osušen je na 70°C i usitnjen u vrlo fini prah i takav korišten. Prinos na produktu je oko 60%.

Izvršeno je miješanje kaučuka sa alkali-ligninom po metodi JUS-a<sup>1</sup>. Sastav osnovne recepture dat je u tabeli 1.

TABELA 1 - Receptura smjesa

Materijal	Dijelovi mase osnovne recepture
Prirodni kaučuk SMR 5cv	100,00
Cinkoksid	5,00
Sumpor	2,25
Stearinska kiselina	2,00
Cikloheksil-2-benzotiazol sulfenamid	0,70
Heksametilentetramin	0; 0,5
Čađ N 330	5,0; 10; 0; 15,0; 20,0
Alkali-lignin	5,0; 10,0; 15,0; 20,0

Masa standardne laboratorijske smjese koja se priprema na dvovaljku jednaka je četverostrukoj masi osnovne recepture. Temperatura površine valjka održavana je na 70±5°C tokom masticiranja i miješanja, a vrijeme je bilo 20 minuta. Izvršeno je kondicioniranje smjesa 24 sata na 22±2° po metodi JUS-a<sup>11</sup>. Nakon toga na Mooney viskozimetru snimljeni su na 140°C: Mmin., i  $t^{12}>X^3$ . Na remometru snimljeni su na 140° reogrami smjesa i određena optimalna vremena vulkanizacije (tgg)<sup>14</sup>. Vulkanizacije smjesa vršene su na vremenu t<sup>Q</sup> za sve smjese na temperaturi 140°C. Kondicioniranje vulkaniziranih epruveta vršeno je 24 sata na 22±2°, nakon čega su određene fizičko-mehaničke karakteristike prema metodama DIN i JUS standarda: tvrdoća<sup>15</sup>, prekidna čvrstoća<sup>16</sup> i odbojna elastičnost<sup>17</sup>.

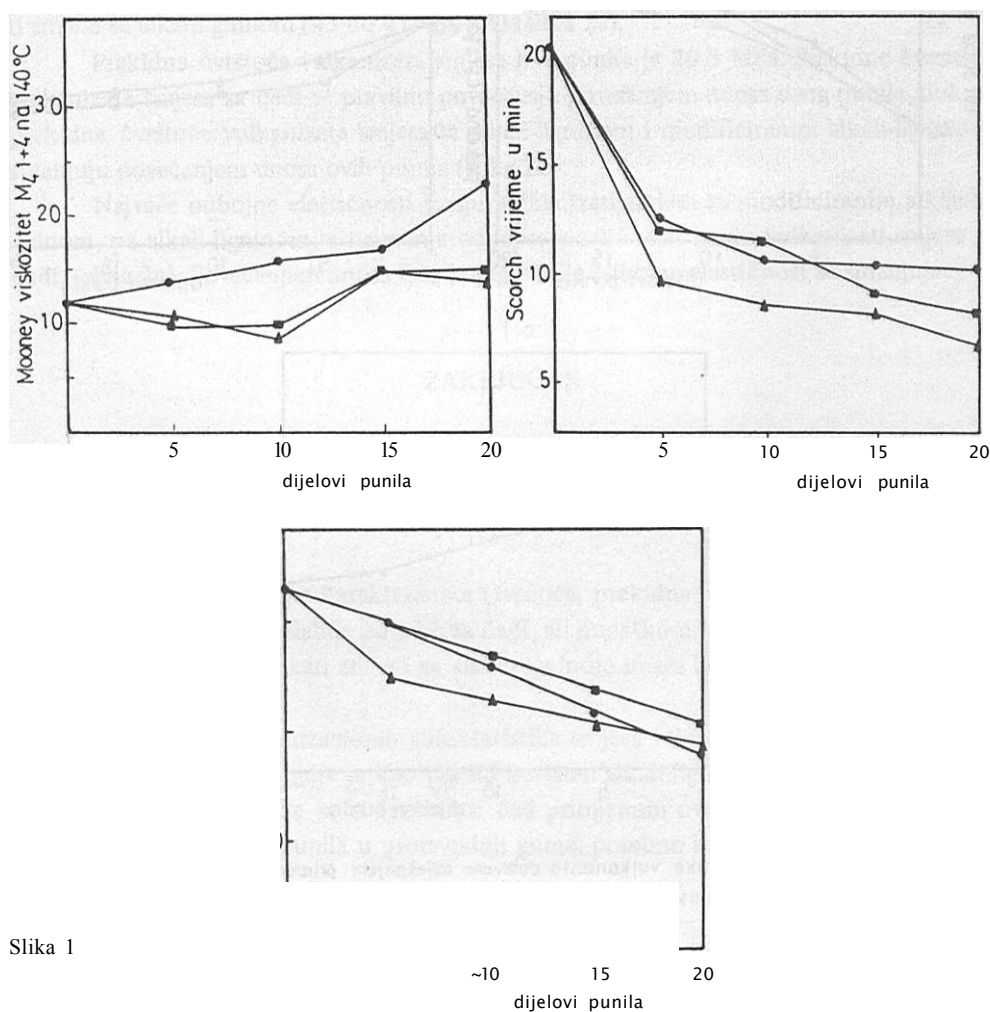
Izvršena je također analiza IR spektara: heksametilentetramina, alkali-lignina, alkali-lignina modificiranog sa heksametilentetraminom snimljenih nakon tretiranja kroz 15 minuta na 140°C.

Vulkanizacione karakteristike smjesa snimljene su na Mooney viskozimetru, 1500 Monsanto, reometru 100 Monsanto, dok su fizičko-mehaničke karakteristike vulkanizata određene na aparatima: Durolab Monsanto, Dinamometar Justron 1161 i aparatu za odbojnu elastičnost Karl Frank.

Rezultati svih vulkanizacionih i fizičko-mehaničkih karakteristika dobiveni su kao prosječne vrijednosti od 3 mjerenja.

### REZULTATI I DISKUSIJA

Minimalni mooney viskozitet (slika 1a) kod smjesa sa čadi pokazuje pravilan porast povećanjem unosa ovog punila od 5,0 do 20,0 težinskih dijelova. Minimalni mooney



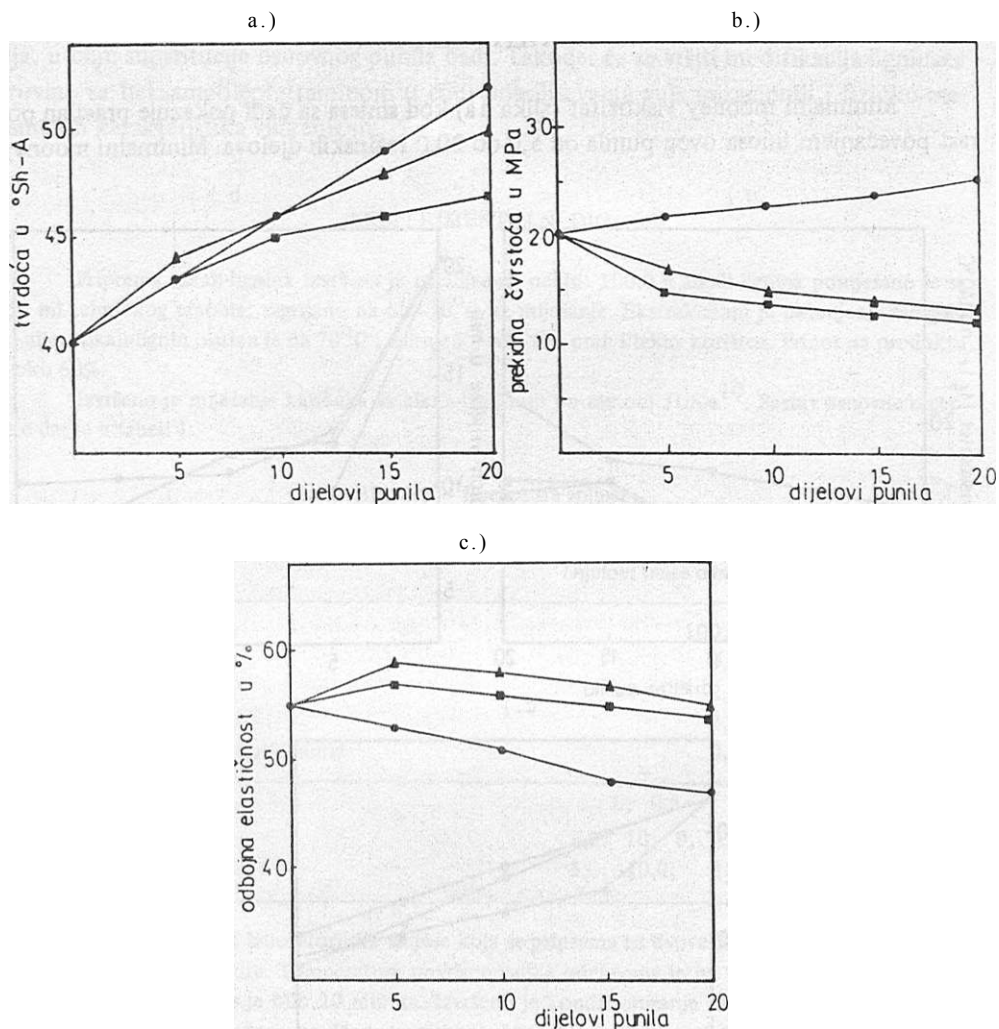
Slika 1

Vulkanizacione karakteristike dobivene miješanjem prirodnog kaučuka sa alkali-ligninom

• -smjesa sa čadi/ ◻ -smjesa sa alkali ligninom, ◻ -smjesa sa modificiranim alkali ligninom



viskozitet kod smjesa sa alkali-ligninom i modificiranim alkali-ligninom (alkali-lignin i 0,5 težinskih djelova heksametilentetramina) približno je isti, tako što kod manjih unosa 5,0 i 10,0 težinskih djelova ovih punila pokazuje izvjestan pad, pa lagan porast povećanja unosa ovih punila na 15,0 i 20,0 težinskih dijelova.



Fizičko-mehaničke karakteristike vulkanizata dobivene miješanjem prirodnog kaučuka sa alkali-ligninom  
 • - smjesa sa čađi i ◻ - smjesa sa alkali-ligninom ◄ - smjesa sa modificiranim alkali-ligninom

Slika 2

Scorch vrijeme O35) najveće je kod smjesa bez punila i postepeno se smanjuje povećanjem unosa bilo kojeg punila (slika 1b). Najmanje scorch vrijeme imaju smjese sa

modificiranim alkali-ligninom, veće scorch vrijeme imaju smjese sa alkali-ligninom, a najveće smjese sa čađi.

Optimalno vrijeme vulkanizacije ( $t^{\wedge}g$ ) najveće je kod smjesa bez punila (33,0 min.), kod ostalih smjesa je manje. Povećanjem unosa bilo kojeg punila optimalno vrijeme vulkanizacije se pravilno smanjuje tako daje kod smjesa sa čađi 30,0; 26,0; 22,0; i 18,0 min., kod smjesa sa alkali-ligninom: 30,0; 27,0; 24,0 i 21,0 min. a kod smjesa sa modificiranim alkali-ligninom: 25,0; 23,0; 21,0 i 19,0 minuta (slika 1c).

Tvrdoća vulkanizata smjesa bez punila je najmanja (40°Sh—A), kod ostalih vulkanizata smjesa pokazuje pravilan rast povećanjem unosa bilo kojeg punila. Najveće tvrdoće imaju vulkanizati smjesa sa čađi (43 do 52 °Sh—A) zatim vulkanizati smjesa sa modificiranim alkali-ligninom (44 do 50 °Sh—A) dok najmanje tvrdoće imaju vulkanizati smjesa sa alkaliligninom (43 do 47 °Sh—A) (slika 2a).

Prekidna čvrstoća vulkanizata smjesa bez punila je 20,5 MPa. Prekidne čvrstoće vulkanizata smjesa sa čađi se pravilno povećavaju povećanjem unosa ovog punila, dok se prekidne čvrstoće vulkanizata smjesa sa alkali-ligninom i modificiranim alkali-ligninom smanjuju povećanjem unosa ovih punila (slika 2b).

Najveće odbojne elastičnosti imaju vulkanizati smjesa sa modificiranim alkali-ligninom, pa alkali-ligninom, a najmanje odbojne elastičnosti imaju vulkanizati smjesa sa čađi. (slika 2c). Povećanjem unosa bilo kojeg punila odbojna elastičnost se smanjuje.

## ZAKLJUČAK

Miješanje kaučuka sa alkali-ligninom bez i sa dodatkom heksametilentetramina vulkanizacione karakteristike u odnosu na smjese sa čađi su: manji minimalni mooney viskozitet, manje scorch vrijeme i manje optimalno vrijeme vulkanizacije što su pozitivne osobine.

Fizičko-mehaničke karakteristike (tvrdoća, prekidna čvrstoća) vulkanizata smjesa sa alkali-ligninom su slabije od onih sa čađi, ali dodatkom heksametilentetramina one se poboljšavaju. Vulkanizati smjesa sa alkali-ligninom imaju bolje odbojne elastičnosti u odnosu na one sa čađi.

Na osnovu vulkanizacioni karakteristika smjesa i fizičko-mehaničkih karakteristika vulkanizata smjesa gdje je kao punilo korišten alkali-lignin bez i sa dodatkom heksametilentetramina, može se supstituirati čađ primjenom ovog sekundarnog proizvoda industrije celuloze kao punila u proizvodnji gume, posebno i zbog ekonomskog interesa ove supstitucije.

## LITERATURA

1. T. J. Doran, H. C. Stevens, U.S. 3,821,133 (28. Jun 1974).
2. H. K u n i s h o, S. F u k u d a, Japan, Kokai 75,133, 245 (9. Apr 1974).

3. S. Tanimura, K. Numata, Japan, Kokai 75, 119, 046 (5. Mar 1974).
4. T. V. R. Griffith, D. W. Maac Gregor, E. C. Horswill, U.S. 3, 364, 158 (16. Jan 1986).
5. S. I. Falkehaug, D. V. Braddon, U. S. 3, 789, 043 (29. Jan 1974).
6. D. V. Braddon, S. I. Falkehaug, U. S. 3, 948, 801 (6. Apr 1976).
7. D. P. Emel'yanov, A. K. Yureva, S. S. Blyumina, M. A. Polyak, Kauch, Rezina, **31** (1972), 31.
8. A. K. Yureva, M. A. Polyak, D. P. Emel'yanov, G. M. Gal'bin, Khim. Tekhnol., Ser. Kauch. VI Rezina, 2 (1974), 54.
9. O. K. Kornilova, I. G. Boichenko, B. D. Bogomolov, M. I. Shepeler, Nauch. Tekh., 10 (1972), 4.
10. JUS G. Cl. 072 1983.
11. JUS G. 82. 119 1968.
12. JUS G. 82.116 1973.
13. JUS G. S2. 117 1973.
14. JUS G. 82. 118 1982.
15. DIN 53505
16. DIN 53504
17. JUS G. S2. 131 1968.

## SUMMARY

## MIXING OF NATURAL RUBBER WITH ALKALI-LIGNINS AND INFLUENCE UPON VULCANIZATION PROPERTIES AS WELL AS PHYSICAL AND MECHANICAL ONES

V. Lazič, M. Kuleš

The paper presents a study of natural rubber SMR 5 cv mixing with different percentages in charge of soot N 330 and alkali-lignin without and with an addition of hexamethylene tetramine and an influence upon vulcanization properties as well as the physical and mechanical ones of the vulcanizates. Alkali-lignin was obtained at VRO "Natron", Maglaj in sulphate process from conifers in tall oil production plant. The compounds were taken down at Moony-apparatus and a rheometer at the temperature of 140°C, so vulcanization properties were determined: minimum Moony-viscosity, Scorchtime and optimum vulcanization time. After the vulcanization of compounds into the standard test tubes, the physical and mechanical properties were determined: hardness, tensile strength and repulsion elasticity.

The results of vulcanization compound properties as well as physical and mechanical ones with alkali-lignin and soot show a possibility to substitute this filler without any considerable influence on quality of the product.

UNIS, RO "Sintetik", Banja Luka  
Faculty of technology, University  
"Đuro Pucar-Stari" Banja Luka

Received December 20. 1985.

## KAKO KONSTRUIRATI DESTILATOR ZA DOBIJANJE RUŽINE VODE POMOĆU "SUHE" DESTILACIJE?

S. Kapetanović

HEMIJSKI INSTITUT PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA,  
SARAJEVO, BOSNA I HERCEGOVINA JUGOSLAVIJA

Primljeno 15. marta 1984.

Razmatra se mogućnost konstrukcije destilatora koji bi se mogao upotrebiti za dobijanje ružine vode pomoću "suhe" destilacije. Predloženi destilator funkcioniše na slijedeći način.

Kroz cilindričnu komoru destilatora u kojoj se nalaze svježi ružini cvjetovi, prolazi suhi vazduh, zagrijan na 343 K i dolazi u kontakt sa svakim cvijetom. Cvjetovi uslijed toga gube vrlo brzo vodu, tj. suše se. Vodena para povlači za sobom eterično ulje i zajedno sa njim odlazi u hladilo gdje se kondenzuje. Kao destilat dobija se ružina voda, veoma dobrog kvaliteta, jer je destilacija izvršena na temperaturi koja se nalazi znatno ispod 373 K, pa zbog toga ne dolazi do razlaganja termolabilnih mirisnih supstanci.

Suhi destilatori nisu se do sada primjenjivali za dobijanje eteričnih ulja u industrijskom obimu. Za dobijanje ružine vode i ružinog ulja danas se primjenjuju normalni (obični) destilatori, koji se sastoje od kotla, hladila i florentinke (recipijenta). U kotao se stavljaju ružini cvjetovi i voda u odnosu 1:4. Voda se zagrijava do ključanja. Vodena para zagrijana na 373 K povlači za sobom eterično ulje i odlazi u hladilo, gdje se vrši kondenzacija. Na taj način dobija se destilat koji se naziva ružina voda. Ružina voda sastoji se od predestilisane vode i malih količina eteričnog ulja koje se nalazi rastvoreno u njoj. Normalni (obični) destilatori imaju slijedeći nedostatak.

Temperatura destilacije je previsoka. Na 373 K dolazi do razlaganja termolabilnih, mirisnih supstanci, pa se zbog toga neka eterična ulja (jasmin, akacija) ne mogu dobiti na ovaj način. Eterično ulje od **Rosa centifolia** L. zbog istih razloga ne dobija se pomoću destilacije, nego pomoću ekstrakcije sa lako isparljivim rastvaračima<sup>^</sup>.

## EKSPERIMENTALNI DESTILATOR

Naši eksperimenti<sup>14</sup> sa mirisnim ružama (*Rosa centifolia* L.) su pokazali da se navedeni nedostatak može izbjeći, ako se umjesto normalnih destilatora upotrebe suhi destilatori. Sui destilatori rade bez dodavanja vode, na temperaturama znatno nižim od 373 K, pa radi toga ne dolazi do razlaganja termolabilnih mirisnih supstanci. Zapremina predestilisane vode je mala, jer u destilaciju ulazi samo ona voda koja se nalazi kao prirodni sastojak u svježim ružinim cvjetovima. Ružina voda dobijena na ovaj način je znatno koncentrovanija od ružine vode dobijene normalnim postupkom, pa se može odmah (bez naknadnog preradivanja) upotrebiti u parfimeriji.

Naš eksperimentalni destilator (slika 1), sa kojim smo vršili pokuse, sastoji se od laboratorijske sušnice, parovodne cijevi, hladila, recipijenta i aspiratora. Kao aspirator upotrebljena je laboratorijska vakuum-pumpa.

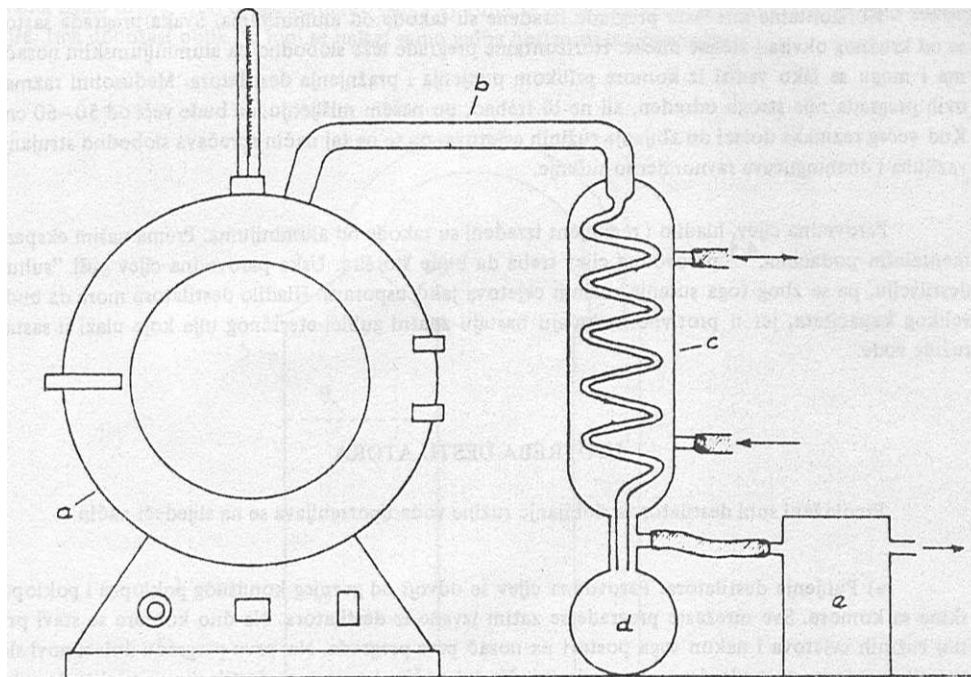
Svježi ružini cvjetovi (600-1000 g) destilirani su pomoću opisane aparature, bez dodavanja vode, na temperaturi od 353 K. Eksperimenti su izvođeni sa dvije parovodne cijevi različitog promjera (8 mm i 23 mm). Destilacija je trajala 275 odnosno 385 minuta.

Konstatovali smo da promjer parovodne cijevi jako utječe na prinose ružine vode. Sa parovodnom cijevi, čiji promjer iznosi 23 mm, prosječni prinosi ružine vode iznosili su za 270 minuta 75,5%. Ako se promjer parovodne cijevi smanji za 3 puta, tj. na 8 mm, onda se prinosi ružine vode smanjuju 2 puta, tj. iznose u prosjeku 36,6%. Mali promjer parovodne cijevi predstavlja usko grlo koje guši "suhu" destilaciju. Boljom konstrukcijom destilatora moglo bi se (po našem mišljenju) izdvojiti 84,8% ružine vode, jer upravo toliko gube na težini svježi ružini cvjetovi prilikom jednomjesečnog sušenja na sobnoj temperaturi.

Ružini cvjetovi nakon izvršene "suhe" destilacije (šira parovodna cijev) bili su suhi. Odredili smo sadržaj eteričnog ulja u suhim cvjetovima i u ružinoj vodi. Konstatovali smo da suhi cvjetovi sadrže isto toliko eteričnog ulja koliko i predestilisana ružina voda. To znači da se samo polovica ulja može izdvojiti iz ružinih cvjetova pod navedenim eksperimentalnim uslovima. Boljom konstrukcijom destilatora moglo bi se (po našem mišljenju) izdvojiti 78,4% od ukupne količine eteričnog ulja koja se nalazi u cvjetovima, jer upravo toliko iznose i gubici ulja prilikom spontanog sušenja ružinih cvjetova na sobnoj temperaturi.

## KONSTRUKCIJSKO RJEŠENJE SUHOG DESTILATORA

Sui destilator (slika 1) za dobijanje ružine vode u industrijskom obimu, sastoji se od komore za destilaciju (1), parovodne cijevi (2), hladila (3) i recipijenta (4). Komora za destilaciju (1) sastoji se od široke cijevi-cilindra (5) koji je vertikalno postavljen. Sa donje strane cilindar (5) je zatvoren sa konusnim poklopcem (6), iznad koga se nalazi perforirano dno (7) komore. Kroz sredinu konusnog poklopca (6) prolazi cijev (8), kroz koju se u komoru ubacuje sui vazduh, zagrijan na 343 K. U unutrašnjosti komore nalaze se horizontalne mrežaste pregrade (9) na međusobno podjednaku razmaku. Na ove pregrade stavljaju se svježi ružini cvjetovi. Mrežaste pregrade (9) sprečavaju zbijanje ružinih cvjetova, pa se radi toga šarža destilatora nalazi uvijek u rastresitom stanju. Sa gornje strane komore za destilaciju (1) je zatvorena sa konusnim poklopcem (10) koji se može skidati. Na sredini ovog poklopca nalazi se otvor, preko koga se komora za destilaciju (1) povezuje sa parovodnom cijevi (2).



Slika 1. Eksperimentalni destilator a = sušica, b = parovodna cijev, c = hladilo, d = recipijent, e = aspirator

Predloženi suhi destilator funkcioniše na slijedeći način. Topla struja suhog vazduha ulazi kroz perforacije (7) na dnu komore i prolazi kroz šaržu ružinih cvjetova. Cvjetovi uslijed toga gube vodu. Vodena para povlači za sobom eterično ulje i zajedno s njim odlazi preko parovodne cijevi (2) u hladilo (3), gdje nastaje kondenzacija. Kao destilat dobija se koncentrovana ružina voda, veoma dobrog kvaliteta.

#### TEHNIČKE INFORMACIJE

Predloženi suhi destilator može se koristiti za dobijanje kvalitetne ružine vode u industrijskom obimu. Navodimo neke podatke koji su neophodni za njegovu primjenu.

Optimalna zapremina komore suhog destilatora iznosi 5000 litara i može da primi 850 kg svježih ružinih cvjetova. Komora ima cilindričan oblik, perforirano dno i zatvorena je na obje strane konusnim poklopcima. Izrađena je od aluminijumskog Uma i sa vanjske strane je obložena termoizolacionim materijalom.

Donji konusni poklopac je fiksiran i ne može se skidati. Gornji konusni poklopac predviđen je za skidanje. Za čvrsto pritezanje ovoga poklopca na valjkasti zid komore, predviđene su kleme sa maticama (koje se mogu lako skidati) i azbestni zaptivač. Povezivanje gornjeg poklopca sa parovodnom cijevi izvršeno je preko holendera.

Horizontalne mrežaste pregrade izrađene su takođe od aluminijuma. Svaka pregrada sastoji se od kružnog okvira i žičane mreže. Horizontalne pregrade leže slobodno na aluminijumskim nosačima i mogu se lako vaditi iz komore prilikom punjenja i pražnjenja destilatora. Međusobni razmak ovih pregrada nije strogo određen, ali ne bi trebao, po našem mišljenju, da bude veći od 50-60 cm. Kod većeg razmaka dolazi do zbijanja ružinih cvjetova, pa se na taj način sprečava slobodno strujanje vazduha i onemogućava ravnomjerno sušenje.

Parovodna cijev, lilađilo i recipijent izrađeni su takođe od aluminijuma. Prema našim eksperimentalnim podacima,<sup>41</sup> parovodna cijev treba da bude što šira. Uska parovodna cijev guši "suhu" destilaciju, pa se zbog toga sušenje ružinih cvjetova jako usporava. Hladilo destilatora mora da bude velikog kapaciteta, jer u protivnom slučaju nastaju znatni gubici eteričnog ulja koje ulazi u sastav ružine vode.

#### UPOTREBA DESTILATORA

Predloženi suhi destilator za dobijanje ružine vode upotrebljava se na slijedeći način.

a) Punjenje destilatora. Parovodna cijev se odvoji od gornjeg konusnog poklopca i poklopac skine sa komore. Sve mrežaste pregrade se zatim izvade iz destilatora. Na dno komore se stavi prvi sloj ružinih cvjetova i nakon toga postavi na nosač prva pregrada. Na prvu pregradu dolazi novi sloj ružinih cvjetova, pa onda druga pregrada itd. Na taj način, komora za destilaciju napuni se do vrha. Komora se zatim zatvori konusnim poklopcem i matice na klemama dobro pritegnu. Poklopac se nakon toga spoji sa parovodnom cijevi pomoću holendera;

b) Zagrijavanje destilatora. Destilator se zagrijava toplim suhim vazduhom koji se pomoću fena (kalorifera) ubacuje u komoru kroz donji konusni poklopac. Temperatura suhog vazduha može se podešavati pomoću posebnog uređaja (regulatora). Sušenje vazduha izvodi se na uobičajeni način, pomoću nekog higroskopnog sredstva;

c) Brzina destilacije. Brzinu destilacije treba regulisati tako da ne bude previše velika, tj. da odgovara kapacitetu hladila. U protivnom slučaju nastaju gubici eteričnog ulja koje ulazi u sastav ružine vode. Brzina destilacije može se povećati pomoću aspiratora. U tom slučaju aspirator se priključuje na suhi destilator iza recipijenta;

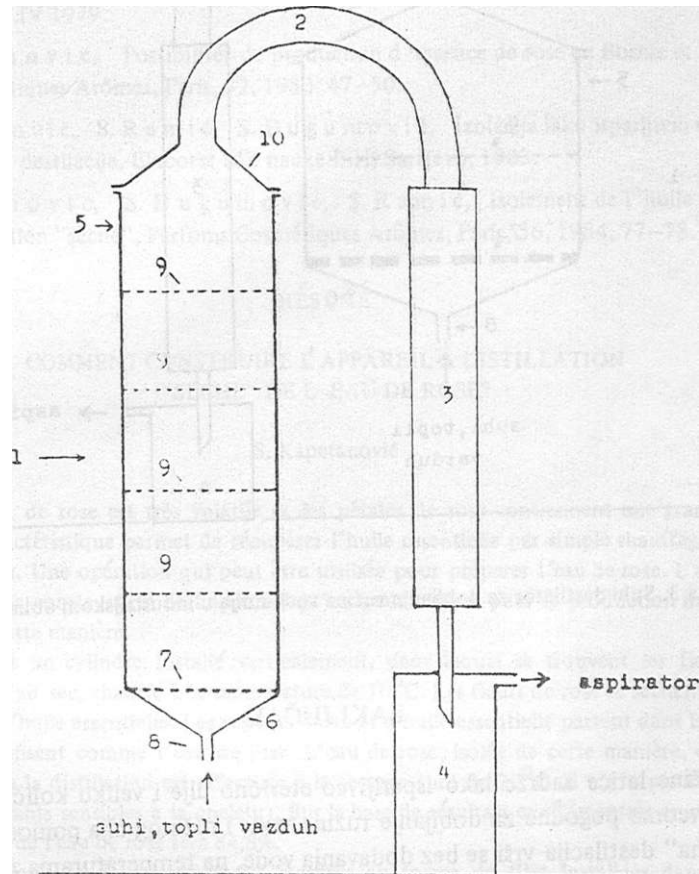
d) Pražnjenje destilatora. Parovodna cijev se odvoji od gornjeg konusnog poklopca. Poklopac se nakon toga skine sa komore i prva mrežasta pregrada izvadi, zajedno sa osušenim cvjetovima. To isto učini se i sa ostalim pregradama koje se nalaze u komori destilatora;

e) Prinosi. Na osnovu eksperimentalnih podataka može se zaključiti da će prinosi ružine vode iznositi 84,8% (obračunato na svježe cvjetove). Prinos izdvojenog ulja iznosiće 78,4% (obračunato na ukupnu količinu ulja koja se nalazi u ružinim cvjetovima).

#### DRUGA VARIJANTA

Suhi destilatori mogu se graditi u dvije varijante. Kod prve varijante (slika 2) komora za destilaciju je izdužena. Ima cilindričan oblik, i u njoj se nalazi više horizontalnih pregrada, postavljenih

jedna iznad druge. Kod druge varijante (slika 3) komora za destilaciju je mnogo kraća, ali zato znatno šira. Ima dobošast oblik i u njoj se nalazi samo jedna horizontalna pregrada.

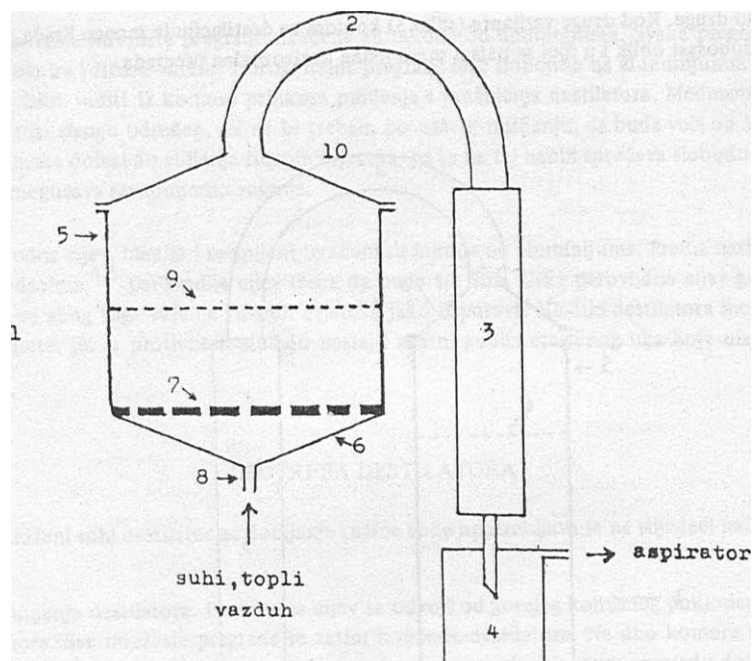


Slika 2. Suhi destilator za dobijanje ružine vode i ulja u industrijskom obimu /varijanta 1/

Komore cilindričnog oblika (slika 2) mogu da prime veliku količinu ružinih cvjetova. Sušenje u ovakvim komorama traje duže nego u dobošastim, jer suhi, topli zrak prodire, odozdo prema gore, kroz više slojeva ružinih cvjetova koji se nalaze jedan iznad drugog.

Komore dobošastog oblika (slika 3) imaju manji kapacitet od komore cilindričnog oblika; šarže kod dobošastih komora su manje, ali sušenje ide znatno brže, jer suhi, topli zrak prolazi kroz samo dva sloja ružinih cvjetova.





Slika 3. Sulu destilator za dobijanje ružine vode i ulja u industrijskom obimu /varijanta 2/

### ZAKLJUČAK

Ružine latice sadrže lako isparljive eterično ulje i veliku količinu vode, pa su zbog toga veoma pogodne za dobijanje ružine vode i ružinog ulja pomoću "suhe" destilacije. "Suha" destilacija vrši se bez dodavanja vode, na temperaturama znatno nižim od 373 K, pa zbog toga ima prednost nad normalnom destilacijom, jer ne dolazi do razlaganja termolabilnih mirisnih supstanci.

U suhi destilator, ne dodaje se voda. Destilacija se vrši pomoću suhog vazduha, koji je prethodno zagrijan na 343 K.

Na osnovu podataka dobijenih pomoću eksperimentalnog destilatora, kao i na osnovu podataka dobijenih prilikom jednomjesečnog sušenja ružinih cvjetova na sobnoj temperaturi, može se zaključiti da će ružina voda i ružino ulje biti veoma dobrog kvaliteta. Prinos ružine vode iznosiće 84,8% (obračunato na svježe ružine cvjetove). Prinos izdvojenog ulja iznosiće 78,4% od ukupne količine ulja koja se nalazi u ružinim cvjetovima.

## LITERATURA

1. E. G u e n t h e r, The Essential Oils, New York, 1965, Vol. I, 188, Vol. V, 4.
2. S. K a p e t a n o v i ć, S. Đ u g u m o v i ć, Suhi destilator, Savezni zavod za patente, br. 8838 P—820/79 od 6.IV 1979.
3. S. K a p e t a n o v i ć, Possibilités de production d'essence de rose en Bosnie et Herzégovine, Parfums Cosmétiques Arômes, Paris, 32, 1980, 47-50.
4. S. K a p e t a n o v i ć, S. R a m i ć, S. D u g u m o v i ć, Izolacija lako isparljivih eteričnih ulja pomoću "suhe" destilacije, Elaborat SIZ nauke Bili, Sarajevo, 1983.
5. S. K a p e t a n o v i ć, S. D u g u m o v i ć, S. R a m i ć, Isolement de l'huile essentielle de rose par distillation "sèche", Parfums Cosmétiques Arômes, Paris, 56, 1984, 77-78.

## RESUME

COMMENT CONSTRUIRE l' APPAREIL À DISTILLATION  
"SECHE" DE L'EAU DE ROSE?

S. Kapetanović

L'essence de rose est très volatile et les pétales de rose contiennent une grande quantité d'eau. Cette caractéristique permet de récupérer l'huile essentielle par simple chauffage des pétales sans ajouter d'eau. Une opération qui peut être utilisée pour préparer l'eau de rose. L'auteur prend en considération la construction de l'appareil qu'on peut utiliser pour la production industrielle de l'eau de rose de cette manière.

A travers un cylindre installé verticalement, dans lequel se trouvent les fleurs de rose fraîches, circule l'air sec, chauffé à la température de 70°C. Les fleurs de rose se séchent, c'est à dire perdent l'eau et l'huile essentielle. Les vapeurs d'eau et d'huile essentielle partent dans le condenseur où elles se condensent comme l'eau de rose. L'eau de rose, isolée de cette manière, est de bonne qualité, parce que la distillation est effectuée à la température de 70°C (il n'y a pas l'altération de constituants odorants sensibles à la chaleur). Sur la base de résultats expérimentaux on peut conclure que le rendement de l'eau de rose sera 84,8%.

Très importante fonction ont les étagères en forme de filet installées dans le cylindre horizontalement. Ces étagères horizontales empêchent la compression de fleurs fraîches et grâce à ça la charge est convenablement distribuée pour permettre la circulation aisée de l'air. Les perforations qui se trouvent au fond de cylindre permettent la distribution homogène de l'air chauffé et à cause de cela la séchage de fleurs s'effectue dans toutes les parties du cylindre sous les mêmes conditions.

INSTITUT DE CHIMIE DE LA  
FACULTE DES SCIENCES,  
UNIVERSITÉ DE SARAJEVO,  
SARAJEVO, BOSNIE ET HERZEGOVINE,  
YOUgoslavie

Received March 15, 1984.

### ISTRAŽIVANJE MOGUĆNOSTI REGENERACIJE KISELGURA KORIŠTENOG ZA FILTRIRANJE PIVA

D. Murko, Z. Pujić, M. Semiz

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

Primljeno 25. aprila 1983.

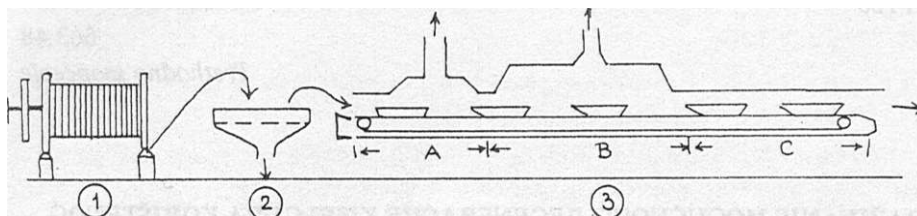
Kiselgur predstavlja jedan od glavnih repromaterijala za filtriranje piva, vina i bezalkoholnih pića. Sastoji se uglavnom od silicijum dioksida (80%), koji potiče od ostataka mikroskopski sitnili algi kremenjašica roda *Synedra* (igličastog oblika) i *Coscinodiscus* (ovalnih oblika)<sup>1</sup>. Radi velike aktivne površine koju čestice kiselgura imaju u vlažnom stanju, on predstavlja idealno filtraciono sredstvo, jer uspješno adsorbira sitne ostatke monoćelijskih kvasaca i druga onečišćenja piva<sup>^</sup>.

Jugoslovenska industrija piva uvozi godišnje sa konvertibilnog tržišta preko 2.000 tona kiselgura, čija cijena po važećem kursu prelazi 31.000.000.- deviznih dinara, odnosno sa carinskim i drugim dažbinama čak prelazi iznos od 65.000.000.- dinara.

Imajući u vidu ovoliki devizni izdatak, kao i činjenicu da se kiselgur koristi kao repromaterijal za filtriranje piva samo jednokratno, nakon čega se baca, autori su prvo u laboratorijskim uslovima, a zatim na poluindustrijskom postrojenju, ispitah mogućnost regeneracije korištenog kiselgura u cilju njegove višekratne upotrebe, a time i uštede znatnih deviznih sredstava.

Laboratorijska ispitivanja vršili smo sa kiselgurom koji je u UPI-Sarajevskoj pivari bio korišten za filtriranje piva. Nakon pranja i sušenja, kiselgur je bio podvrgavan žarenju u laboratorijskoj (električnoj) peći. Dobiveni regenerat korišten je za filtriranje industrijskog piva, kojemu su zatim određivane standardne organoleptičke osobine i fizikalno-kemijske konstante, kao i prisustvo neodstranjenih ćelija kvasca. Pošto su bili postignuti optimalni uslovi, eksperimenti su ponovljeni na poluindustrijskom postrojenju, s tim što je regeneracija vršena u elektro-peći u SOUR-u ENERGO-INVEST Sarajevo-Stup, a filtriranje piva na postrojenju u UPI - Sarajevska pivara. Ispitivanja kvaliteta piva filtriranog kroz svježi i regenerisani kiselgur, vršeno je u laboratorijima Hemijskog instituta PMF i UPI-Sarajevske pivare, pridržavajući se zvaničnih propisa<sup>^</sup>.

Pošto su na regeneraciji kiselgura postignuti zadovoljavajući rezultati autori su kao optimalni postupak za industrijsku regeneraciju kiselgura zaštitili kao patent<sup>4</sup> onaj što je na slici br. 1 prikazan u obliku šeme:



#### PRIKK7L QEGENERACV3E KISELGURA

- Legenda: 1. filer-presa, 2. Uredaj za pranje kiselgura korištenog za filtriranje piva,  
 3. Tunelna peć za regeneraciju kiselgura korištenog za filtriranje piva,  
 A = zona sušenja kiselgura,  
 B = zona žarenja kiselgura u cilju spaljivanja adsorbovanih organskih onečišćenja piva,  
 C = zona hlađenja regenerisanog kiselgura,  
 4. Izlazak tava sa regenerisanim kiselgurom (pakovanje u vreće radi otpreme drugim potrošačima ili povratak u pogon radi ponovnog punjenja vlastite filter-prese (1.).

slika 1.

Ukoliko je kiselgur bio korišten za filtriranje mladog piva, adsorbovana količina organskih materija (bjelančevina) može biti povećana pa se prije spaljivanja koristi postupak njihove hidrolitičke razgradnje obradom sa 14-15% -tnom hloridnom kiselinom (HCl). Nakon propiranjja vodom kiselgur se podvrgava opisanom postupku regeneracije u tunelnoj peći, sa dobrom ventilacijom zraka i tavama (sa kiselgurom) na pokretnoj traci.

Laboratorijskom kontrolom regeneriranog kiselgura utvrđeno je da on posjeduje ista svojstva kao i svježi, uvozni kiselgur firme SEITZ.

Paralelno sa hemijskim i organoleptičkim ispitivanjima svojstava filtriranog piva, izvršeno je i mikroskopsko upoređivanje izgleda diatomeja kiselgura, prije i nakon regeneracije, odnosno svježeg i regenerisanog kiselgura. Mikroskopska istraživanja vršena su na Biološkom institutu Univerziteta u Sarajevu, i o njima je odmah sačinjena foto-dokumentacija". Tom prilikom je konstatovano da postupak termičke obrade ne utiče na degradaciju diatomeja kiselgura.

Istraživanjima je, međutim utvrđeno da nije moguće vršiti regeneraciju kiselgura u nedogled, jer se zbog kombinovanog naplavlivanja filtera sa različitim granulacijama kiselgura^ tokom 6-7 ciklusa znatno povećava frakcija inertnijih krupnijih frakcija. Ovo automatski limitira i mogućnost regeneracije kiselgura, upotrijebljenog za filtriranje piva, na 6-8 ciklusa. Međutim, i ako bi se vršila samo pet puta regeneracija navedenih 2.000 tona kiselgura, nebi bio potreban uvoz daljnjih 10.000 tona, a time bi došlo i do uštede 15.500.000 deviznih dinara.

## LITERATURA

1. F. H u s t e d t : Kieseialgen (Diatomeen), Kosmos-Verlg., Stuttgart, 1973,48.  
Z. S a u e r , Z. K u t t e l v a š e r : Filtrace napoju, SNTL Praha, 1966,41-57.
2. M. K a h l e r , J. V o b o r s k y : Filtrace piva, SNTL Praha, 1981, 49-77.
3. F. D r a w e k : Brautechnische Analysenmethoden (Bd. I—III), Mebak Ausg., Weihenstephan, 1982.
4. M. S e m i z , Z. P u j i ć i D. M u r k o : Postupak regeneracije kiselgura, Patentna prijava kod Saveznog zavoda za patente SFRJ Beograd, broj P-893/83 od 20.04.1983.
5. D. M u r k o , Pivarstvo, XV (1982) 15-21.
6. W. K u n z e , Technologie Brauer und Mälzer, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1979, 371-377.

## REPERKUSIJE NOVOG STANDARDNOG STANJA U TERMODINAMICI ZA KEMIJU

Tibor Škerlak

HEMIJSKI INSTITUT PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA U SARAJEVU

Primljeno 18. aprila 1986.

Do prije par godina termodinamičke tabulacije bazirane su na standardnim stanjima sa referentnim pritiskom  $P^\circ$  ravnim jednoj fizičkoj atmosferi, u jeziku SI, dakle 101325 Pa (ili 0.101325 MPa). Referentni pritisak se, jasno, provlači kroz mnoge termodinamičke račune, i ako je priroda problema dozvoljavala grešku 1,3%, radije je korištena približna vrijednost 0.1 MPa.

Komisija IUPAC-a za termodinamiku preporučila je, da se pređe na novo standardno stanje pritiska  $P^\circ$  ravnog 0,1 MPa, drugim riječima, novi referentni pritisak je pritisak  $10^5$  Pa, a to je jedan bar. Nove tabele Američkog ureda za standarde, sa podacima za 15000 specija, već su podešene na to novo referentno stanje, i u toku je izlaženje novih termodinamičkih tabulacija, baziranih na novom referentnom stanju.

Kakve su posljedice uvođenja novog referentnog stanja?

1. Uticaj na vrijednosti standardnih termodinamičkih količina.

a) Promjena entalpija stvaranja  $\Delta H^\circ$  plinova usljed promjena  $P^\circ$  po definiciji ravna je nuli, jer se u referentnom stanju za plinove pretpostavlja stanje idealnog plina, a entalpija idealnog plina ne zavisi od zapremnine, odnosno pritiska. Što se tiče kondenziranih faza, uticaj ove, relativno male promjene pritiska je bitno ispod eksperimentalnih grešaka određivanja  $\Delta H^\circ$ . Te greške su u najboljem slučaju oko  $10^{-2}$  do  $10^{-1}$  kJ mol<sup>-1</sup>. Uticaj promjene standardnog stanja na entalpiju možemo grubo ocijeniti:  $\Delta H \ll V(1 - \alpha) \Delta P$ ; pretpostavimo da su molske zapremnine  $V$  oko 100 cm<sup>3</sup>, dakle,  $10^{-4}$  m<sup>3</sup>, koeficijent termičke ekspanzije oko  $10^{-3}$  K<sup>-1</sup> i temperatura  $T$  300 K. Ako ove vrijednosti uvrstimo dobijemo  $\Delta H \sim 10^{-4}$  kJ mol<sup>-1</sup>.

b) Kakva je situacija sa entropijom?

Za ocjenu ćemo staviti  $\Delta S = (V/T) \Delta P$  i ako za kondenzirana stanja za  $V$  opet uvrstimo  $10^{-4}$  m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> dobijemo  $\Delta S \sim (10^{-4}/300) \times 10^5 \ll 3 \times 10^{-4}$  JK mol<sup>-1</sup>, dakle red veličine što je apsolutno zanemarljivo. Kod plina ćemo računati tačnije:  $\Delta S = R \ln(P_2/P_1) = 8,31441 \times \ln(1,01325) \text{ JK mol}^{-1} = 0,109442 \text{ JK mol}^{-1}$  ih zaokruženo 0,109 JK mol<sup>-1</sup>. Ova količina je već nešto veća od eksperimentalnih grešaka, pa je, za precizne kalkulacije, treba uzeti u obzir.

c) Pošto kod kondenziranih sistema prelaz na novi  $P^\circ$  ne utiče niti na  $A H^\circ$ , niti na  $S^\circ$ , isto važi i za standardnu molnu Gibbsovu energiju  $G^\circ$  i slobodnu entalpiju stvaranja  $A$ . Kod plinova  $A G^\circ$  je za elemente po definiciji ravan nuli (za svaku temperaturu), ali povećanje entropije za  $\Delta S$  ( $0.109442 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) smanjuje  $G^\circ$  za  $T \cdot \Delta A$  i  $A G^\circ$  za  $\Delta n/T \cdot \Delta S$  gdje je  $\Delta n$  promjena količine tvari u plinskom obliku u toku nastanka jednog mola dotične tvari (npr. u toku nastanka  $\text{NH}_3$  prema:  $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$ ,  $\Delta n$  je  $-1$  mol). Najčešće su standardne vrijednosti date za  $25^\circ\text{C}$ , onda je  $T \cdot \Delta S$  ravno  $298,15 \times 0,109442 = 32,6303 \text{ J mol}^{-1}$ , okruglo  $0,033 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; ukupno je dakle, sada u novom sistemu  $A G^\circ$  za  $0,033 \Delta n \text{ kJ mol}^{-1}$  manji. Ako je temperatura znatno viša, onda su i korekture proporcionalno veće.

2. U mnogim formulama (npr. za kemijski potencijal ili termodinamičku konstantu ravnoteže) pojavljuje se odnos pritiska prema standardnom pritisku,  $P/P^\circ$ . Pošto je  $P^\circ$  jedan bar, najjednostavnije je, u svim ovakvim slučajevima, i pritisak  $P$  izražavati u barima. - Odnos  $P/P^\circ$ , je naravno, nezavisan od jedinice u kojoj se izražava pritisak, ali nije nezavisan od numeričke vrijednosti  $P^\circ$ . Taj odnos je sada povećan za faktor 1,01325 u odnosu na raniji  $P^\circ$  koji je bio ravan 1 atm. Sve termodinamičke konstante ravnoteže za plinske reakcije sada su povećane za 1,01325<sup>n</sup>, gdje  $\Delta n$  predstavlja priraštaj količine tvari u plinskoj fazi tokom reakcije.

3. Automatski će se sada povećati primjena bara kao jedinice pritiska. Ako se npr. kod "kinetičkih" konstanti ravnoteže  $K_p$  u kojima nastupaju apsolutne vrijednosti pritiska, pritisci izražavaju i jedinicama bar, dobiju se konstante  $K_p$ , koje se znatno ne razlikuju od "starijih" konstanti, u kojima je  $P$  izražen u atmosferama. (Jasno, ako je  $\Delta n$  ravan nuli, onda je  $K_p$  isti za sve jedinice pritiska). Sad se pojavljuje jedan "popravljeni oblik" "zabranjene" litaratmofere. Jedan litar bar je ravan tačno 100J i plinska konstanta  $R$  je  $8,314 \times 10^{-2} \text{ lbar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

U većini slučajeva, kemičaru je daleko bliže računati sa litrom ( $\text{dm}^3$ ) nego sa  $\text{m}^3$ . A prelaz sa 1 bar na J je vrlo jednostavan.

Sve u svemu, prelaz standardnog pritiska sa jedne atmosfere na jedan bar, dakle smanjenje standardnog pritiska za 1,3% ne stvara neke naročite probleme, i primjena bara kao jedinice za pritisak u nekim slučajevima bitno pojednostavljuje računanje. S druge strane, se "stare" standardne termodinamičke veličine tako malo razlikuju od "novih", da će se još dugo za praktično računanje moći primjenjivati. Izuzetak su računanja, u kojima se traži vrlo visoka preciznost, a takvi slučajevi su vrlo rijetki.

#### LITERATURA

1. NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties (1982) izašlo kao dodatak uz Vol I I (1982) J. Phys. Chem. Ref. Data.

## NEUTRINO-OSNOVNO STANJE ELEMENTARNOSTI MATERIJE?

H. Numić

METALURŠKI FAKULTET ZENICA, UNIVERZITET SARAJEVO  
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 19. novembra 1986.

Na hipotezi da je električni naboj elementarne čestice efekat ugla između vektora njenog linearnog impulsa i vektora njene vrtnje (spina), izgrađen je koncept unifikacije elementarnih čestica materije kao pobuđenih stanja neutrina. Uvedeno je nekoliko novih pojmova, odnosno termina. Sve slike u ovom članku su samo shematske ilustracije teksta.

### UVOD

U članku LES GRANDS ACCELERATEURS SUPRACONDUCTEURS (La Recherche 186, 1986, 1048) G. Bonneaud i S. Wojcicki (Univerzitet Stanford) ukazuju na otvorena pitanja Standardnog modela, tj. teorije elektroslabe interakcije (skršena simetrija) i teorije jake interakcije (neskršena simetrija). Standardni model seže u posljednji otkriveni nivo strukture materije. (Kao što je poznato prvi nivo je molekul, drugi je atom, treći je atomsko jezgro, četvrti sunukleoni- proton i neutron, a posljednji, peti nivo, je kvark, pri čemu red veličine ovih čestica, u cm, iznosi:  $10^{-16}$ ,  $10^{-15}$ ,  $10^{-14}$  i  $10^{-13}$ ). U otvorena pitanja po ovim autorima spadaju: 1) veliki broj elementarnih čestica i veliki broj parametara u standardnom modelu; 2) porijeklo mase kvarkova i leptona; 3) ishodište klasiranja kvarkova i leptona u generacije i 5) pitanje Higgs - ovih bozona, čija masa nije određena, a bez kojih bi bozoni W i Z (posrednici slabe interakcije) imali masu nula. Opisujući projekat Superconducting Super Collider (SSC, 82,9 km dug prsten za energiju sudara protona 20+20 TeV, predračunska cijena: 3 milijarde dolara) kojim treba da se realizuje starije kakvo je materija imala  $10^{-35}$  sekundi nakon Velikog praska (temperatura  $10^{32}$  K, gustina  $10^{14}$  g/cm<sup>3</sup>, energija  $10^{16}$  MeV, rastojanje ispod  $10^{-13}$  cm, područje mase koja može nastati: cca 7 TeV/c), G. Bonneaud i S. Wojcicki predviđaju da će eksperimenti u SSC doprinijeti nalaženju odgovora na postav-



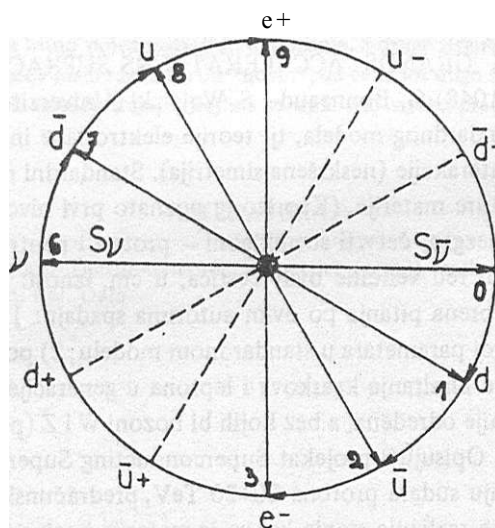
ljena pitanja, posebno na pitanje uopšte velikog broja elementarnih čestica i, eventualno, šestog nivoa strukture materije.

Formulišući pitanje obilnosti elementarnih čestica kao dilemu: pluralitet osnova ili pluralitet formi, naznačićemo zašto bi mogla biti riječ o pluralitetu formi iste osnove.

### ELEKTRIČNI NABOJ ELEMENTARNE ČISTICE

Polazeći od toga da je kod neutrina ( $\nu$ ) smjer vektora linearnog impulsa ( $P$ ) suprotan smjeru vektora vrtnje te čestice ( $S$ ), a kod antineutrina ( $\bar{\nu}$ ) paralelan smjeru vektora vrtnje (spina), te da su obe elementarne čestice električki neutralne, izazovno je postaviti hipotezu da je električni naboj elementarne čestice efekat ugla ( $\theta$ ) između pravaca vektora  $P$  i  $S$  te čestice. Za uglove koji nisu jednaki ni sa  $\pi$  ni sa nulom, tj. za čestice koje nisu ni neutrino ni antineutrino, električni naboj bi po ovoj hipotezi bio različit od nule. (U oznakama  $P$  i  $S$  vektorska strelica će se podrazumjevati, a crta iznad  $P$  ili  $S$  označavaće njima suprotan smjer).

"Geometrijski" različitim elementarnim česticama  $\nu$  i  $\bar{\nu}$  zajednička su međutim tri svojstva: (1) njihova brzina je brzina svjetlosti (oscilatori?); (2) njihov električni naboj je nula i (3) njihova masa je nula. Iz dva aspekta, dakle, elementarna čestica neutrino (i njegova antičestica) je 'ništavna'. Postoje, međutim, značajni Fizički i astrofizički razlozi da masa ove elementarne čestice i nije baš nula, pa bi neutrino mogao da bude čak presudan za evolutivni ishod Svemira.



Sl. 1. Elementarne čestice na kružnici PS.

Egzaktnu nulu električnog naboja imaju, međutim, i neutrino i antineutrino. Prema postavljenoj hipotezi se međusobna situacija leptona  $\nu$  i  $\bar{\nu}$ , kao i drugih elementarnih fermionskih čestica (naelektrisanih leptona i kvarkova) može predstaviti na kružnici PS (si. 1). Antineutrino je u središtu te kružnice postavljen u horizontalnoj poziciji njegovih vektora P i S, tako da je S radius te kružnice. Sada se rotacijom pravca S u negativnom smislu iz startne pozicije i T markira 12 lučnih koraka veličine  $\pi/6$ , odnosno 12 električnih naboja za '12 elementarnih čestica', od kojih samo 8 čine tzv. elektronsku generaciju fermionskih elementarnih čestica: 1 nanaelektrisan (neutrino) i 1 naelektrisan lepton (elektron) te 2 kvarka, što sa njihovim antičesticama iznosi 8. Uz još 2 generacije (mionska i tau generacija) broj fermionskih elementarnih čestica iznosi 24. Ovom broju fermiona (polucijeli spin) treba pridružiti još najmanje 12 bozona (cjelobrojni spin), tako da ima najmanje 36 elementarnih čestica (po nekim kriterijima čak preko 60).

Jedinica električnog naboja na kružnici PS je  $1/3$  električnog naboja elektrona, tako da je svaki lučni korak na PS ekvivalentan toj jedinici. Ispuštajući korake br. 4, 5, 10 i 11 (koje PS sistem sugerije kao čestice?), ostalih 8 koraka predstavlja elektronsku generaciju fermionskih elementarnih čestica i to:

0 antineutrino	6 neutrino
1 kvark d	7 kvark d
2 kvark u	8 kvark u
3 elektron $e^-$	9 pozitron $e^+$

(d: donji, u: gornji).

Desno od ose naelektrisanih leptona ( $e^+$ ,  $e^-$ ) električni naboji ( $k=0,1,2,3$ ) su negativni, lijevo od te ose pozitivni ( $k=6,7,8,9$ ).

U podnizovima koraka na PS kružnici:  $k = 0$  do  $3$  i  $k = 6$  do  $9$ , smjer vektora S alternira, tj. naizmjenično se mijenja, tako daje smjer za jedan kvark npr. suprotan smjeru njemu električki komplementarnog kvarka (zbir električnih naboja:  $1/3+2/3=1$ ) - smjerovi Si Š.

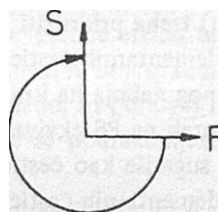
Razlikovaćemo dvije klase uglova  $\nu$ : (1) uglovi manji od  $\pi$ , koji se mogu označavati tako da se notira prvo P pa onda S; (2) uglovi veći ili jednaki  $\pi$ , koji se mogu označavati tako da se prvo notira S pa onda P. To bi odgovaralo pretpostavci da elementarna (podrazumjevaće se fermionska) čestica pamti klasu svog ugla, odnosno svoju pripadnost neutrinskom naboju P ih  $\nu$ .

Negativni smisao obilaženja PS kružnice elementarnih čestica odgovarao bi 'stvaranju' ('punjenju' ili 'navijanju') negativnog električnog naboja, a suprotni tj. pozitivni smisao obilaženja PS kružnice, odgovarao bi 'oslobađanju' ('pražnjenju', 'odvicanju' ili 'nestajanju') negativnog električnog naboja. Obratan iskaz važio bi za 'stvaranje' i 'nestajanje' pozitivnog električnog naboja. Ukratko, sve elementarne čestice bi bile pobuđena stanja neutrina, a sam neutrino — osnovno stanje elementarnosti materije?

U sistemu PS bi elementarne čestice imale svoju PS formulu, odnosno svoju PS poziciju (si. 2 do 5.): antineutrino POS i neutrino S65, elektron P3S i pozitron S9P, kvark d P1S i kvark u P2S, kvark a S7P i kvark u S8P.

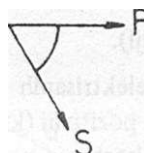
P  
S

SI. 2. Leptoni  $\nu$  i  $\bar{\nu}$ .

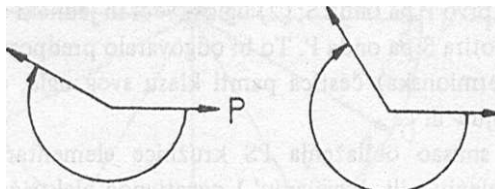


SI. 3. Leptoni  $e$  i  $e^+$

P  
S



SI. 4. Kvarkovi  $d$  i  $u$ .

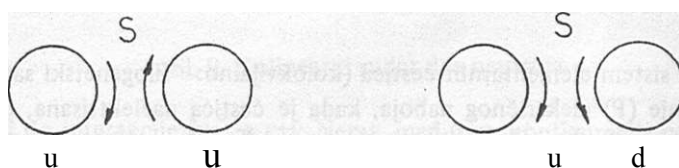


SI. 5. Kvarkovi  $d$  i  $u$ .

Svakoj elementarnoj čestici pripadao bijedan neutrinski naboj ( $\nu$  ili  $u$ ) i količina spina  $1/2$ .

## PRIVLAČENJE I ODBIJANJE ELEMENTARNIH ČESTICA

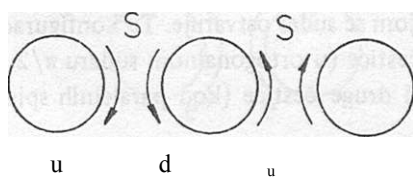
Međusobno odbijanje elementarnih čestica kad imaju paralelne vrtnje (spinove) i njihovo međusobno privlačenje kad imaju suprotne (antiparalelne) spinove može se objasniti kao efekat konfiguracije njihovih 'vrtnji' (S). Kad su spinovi dvije elementarne čestice paralelni, vrtnje tih čestica (silnice njihovih spinova) se u prostoru između samih čestica međusobno suprotstavljaju, 'krše' (si. 6.). Kad su spinovi dvije elementarne čestice suprotni (antiparalelni), vrtnje tih čestica (silnice njihovih spinova) su u prostoru između samih čestica međusobno slažu (si. 6a).



Si. 6

No uzajamno privlačenje dvije elementarne čestice po osnovu međusobnog slaganja njihovih vrtnji ima svoje granice. Negdje na razmaku reda veličine  $10^{-10}$  m, vrtnje kvarkova u i d na pr. suviše su blisko jedna drugoj, da bi njihovo međusobno privlačenje (si. 6a) i dalje moglo da se nastavi. Zbog sve većeg međusobnog "trenja" njihovih vrtnji, kvarkovi se tada sve manje privlače, jer se privlačenje smanjuje pojavom odbijanja. Formiranje dubleta električki komplementarnih kvarkova, kao i slaganje kvarkova u triplete, nukleone, osniva se na slaganju antiparalelnih vrtnji.

Ako na pr. 'početni' kvark d (si. 1) ima vrtnju S, naredni, njemu električki komplementarni kvark u ima suprotnu vrtnju S, pa stoga i zapis aa crtom, tj. u. Po osnovu antiparalelnih vrtnji ova dva kvarka mogu formirati dublet ud (elektron). Kao antičestica kvarku u, kvark u ima suprotnu vrtnju i stoga zapis u bez crte. (Može se pretpostaviti da su sve relacije za čestice s jedne i za antičestice s druge strane međusobno konjugovane poput kompleksnih brojeva). Na si. 7 ilustrovano je slaganje 2 kvarka u i 1 kvarka d u nukleonski triplet udu (proton). Nalazeći se negdje između kvarkova u i u, kvark d omogućuje ('posreduje') njihovo trojno sklapanje. Stoga bi pisanje udu bilo pedantnije od pisanja uud. (Uzگرد, može se primjetiti da na jedan proton dolazi jedna milijarda neutrina, tako daje Svemir zapravo i kupka, okean neutrina).



SI. 7. Proton kao triplet udu

U vezi sa vrtnjom S treba imati u vidu daje to način zamišljanja jedne samosvojne, fundamentalne osobine svake elementarne čestice, od čijeg je kretanja inače sama vrtnja nezavisna. Za uzajamno privlačenje ili odbijanje dvije elementarne čestice nisu primarno značajni njihovi električni naboji, već odnos njihovih vrtnji (paralelni ili antiparalelni spinovi). Kako bi, inače, bilo moguće slaganje kvarka u i kvarka d u dublet ud pri jednakom predznaku (oba negativna) njihovih električnih naboj? (Podsjetimo daje, po hipotezi koju zastupamo, električni naboj elementarne čestice samo efekat ugla kojeg zaklapa vektor njene vrtnje sa vektorom linearnog impulsa čestice).

### VEKTORI ELEMENTARNIH ČESTICA I MASE ČESTICA

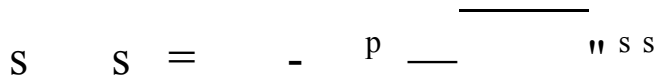
Kružni sistem elementarnih čestica (kolokvijalno: 'filogenetski sat PS') podrazumjeva kretanje (P) električnog naboja, kada je čestica naelektrisana, pa samim tim podrazumjeva i međusobno dualna polja, električno E i magnetno M. Eksplicitna formula elementarne, naelektrisane čestice u kretanju sadržavala bi simbole 4 vektora, pa bi općenito glasila PkSEM ili SkPEM, pri čemu k označava red koraka na PS kružnici.

Onako kako su gravitaciona i inercijalna masa jedne čestice identične, postuliramo da i masa električnog naboja odgovara magnetnom polju kao inercijalnom otporu toga naboja prema sopstvenom kretanju (P). Dualna, svako od njih u kretanju generira drugo. Za česticu kao i za polje njihova inercijalna masa bila bi regulator kretanja s obzirom na prag brzine dat brzinom svjetlosti c. Dok masa ima oblik čestice, brzina joj je uvijek manja od c. Inkompatibilna sa česticom kao paketom talasa, brzina svjetlosti je isključivo svojstvo samih elektromagnetnih talasa ('razvijenih' paketa talasa?). Inercijalna masa ovih talasa bila bi, postuliramo, inverzna vrijednost mase čestice (talasnog paketa) 'razvijene' u 'slobodni' talas ( $mc^2=E$ ). Sto je, dakle, relativistički postignuta masa čestice veća, to je inercijalna masa odgovarajućeg 'slobodnog' talasa manja, a manjoj inercijalnoj masi takvog talasa odgovarala bi njegova veća frekvencija, odnosno manja talasna dužina.

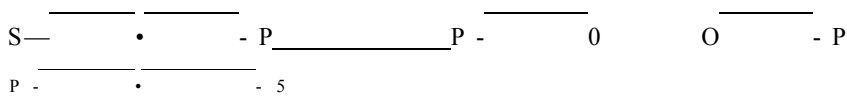
### SUDARI NEUTRINA I ANTINEUTRINA

Vektorska priroda elementarne čestice (PkSEM) kad je naelektrisana, odnosno (PkS) kad je nanaelektrisana, zahtjevala bi razlikovanje sudara elementarnih čestica, zavisno od konfiguracije kojom se sudar ostvaruje. Tu konfiguraciju određuju ugao pravaca vektora P jedne i druge čestice (u ortogonalnom sudaru  $7\pi/2$ , u kolinearnom 0) te ugao između vektora S jedne i druge čestice (kod paralelnih spinova 0, kod antiparalelnih  $\pi$ ).

Kolinearni sudar dva antineutrina mogao bi voditi njihovoj konverziji u dva neutrina (si. 8), i obratno (si. 9). U jednom slučaju dakle, došlo bi do interakcije  $\nu + \nu \rightarrow \bar{\nu} + \bar{\nu}$ ,



SI. 8. Kolinearni sudar dva antineutrina



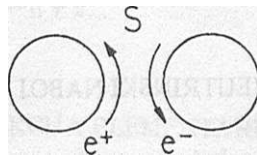
SI. 9. Kolinearni sudar dva neutrina

a u drugom do interakcije  $\nu + \nu \rightarrow \nu + \nu$ . Nema, međutim, konfiguracije neutrina i antineutrina u kojoj bi kolinearni sudar te dvije čestice mogao dovesti do njihove anihilacije, jer pri suprotnim smjerovima linearnih impulsa (sudar) spinovi obe čestice su nužno paralelni (si. 2a). Ali kolinearni sudar ovih čestica mogao bi ih dovoljno zbližiti da njihove paralelne vrtnje isključe anihilaciju, ali omogućće obrazovanje dubleta neutrinuskog naboja, tj. bozonskog para ili čestice  $Z^0$ ? Ako dopustimo da u tom paru neutrino i antineutrino međusobno osciliraju, onda bi, po osnovu sistema PS, dublet ili čestica  $Z^0$  imali distribuciju električnog naboja, pa time i magnetne momente? To bi, međutim, bile samo 'prolazne' posljedice oscilacije, jer bi u prosjeku svakog perioda bile nula.

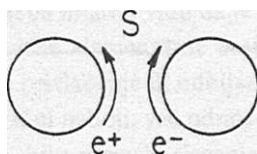
PS forme neutrina i antineutrina javljaju se, dakle, kao 'neuništive', a bozonski par  $\nu\nu$  bio bi u osnovi ('prirodi') svake bozonske čestice? 'Binarni oscilator'? Kako pak i neutrino i antineutrino imaju brzinu svjetlosti, pa dakle i talasnu prirodu, moguće je da svaka od njih oscilira, kao 'unarni' oscilator? Ali što oscilira? Supstanca u zračenje, i obratno?

SUDARI POZITRONA I ELEKTRONA

Ortogonalni sudar (uzajamno normalni vektori P) pozitrona i elektrona mogao bi voditi njihovom pobuđivanju u čestice veće mase:  $e^+ + e^- \rightarrow \mu^+ + \mu^-$  ?



SI. 10. Sudar elektrona i pozitrona kad su im vektori vrtnje paralelni.



SI. 11. Sudar elektrona i pozitrona kad su im vektori vrtnje antiparalelni

U kolinearnom sudaru pozitrona i elektrona treba razlikovati dva slučaja: kada su vektori vrtnje tih čestica paralelni i slučaj kada su oni antiparalelni. U prvom slučaju (si. 10) suprotni linearni impulsi 'zbijaju' obe čestice, dok ih paralelni spinovi drže dovoljno na rastojanju da se anihilacija isključuje. Pozitron i elektron sklapaju bozonski par  $e^+ e^-$ ? U drugom slučaju (si. 11) dolazi do trenutne anihilacije ove dvije čestice, jer i suprotni linearni impulsi i antiparalelni spinovi sinergično 'komprimiraju' obe čestice u anihilacioni 'kompleks'. Pri tome nestaju distinktni električni naboji pozitrona i elektrona, a neutrinski naboji koji su ih 'generirali' postaju 'binarni' oscilatori odnosno dva identična fotona:

$\hat{V} + \xi \hat{\nu} - 2 \gamma$ . (Fotoni se jedan od drugog udaljavaju istim pravcem, ali u suprotnim smjerovima, sa istim intenzitetom linearnog impulsa  $m_e c$  i istom energijom  $m_e c = 0,5 \text{ MeV}$ ). U oscilatorima ovih fotona osciliraju i električni i magnetni vektor ( $+E$  i  $?M$ ), što bi na kružnici PS odgovaralo rotaciji vektora S. U prosjeku svakog perioda, međutim, distribucija i električnog naboja i magnetnih momenata bila bi nula (fotoni nemaju električnog naboja). Kako pak binarna oscilacija podrazumjeva učešće i neutrina i antineutrina, zbir neutrinskih naboja je paran broj. (foton ima spin 1).

Kolinearni sudar pozitrona i elektrona kod antiparalelnih spinova bio bi obrazac takvog sudara svake elementarne čestice sa njenom antičesticom, s izuzetkom, naravno, neutrina i antineutrina. (Podsjetimo da se neutrinski naboj  $\nu$  čestice i neutrinski naboj  $\bar{\nu}$  antičestice razlikuju po klasi PS ugla  $\nu$  za iznos  $\pi$ , da su vrtnja čestice i njene antičestice jedna drugoj suprotne, kao što su to i električni naboj tih čestica).

Anihilacija čestica i njene antičestice (antiparalelne vrtnje) u kolinearnom sudaru i nastajanje kroz to dva fotona (oscilatora na bazi bozonskog para  $\nu\bar{\nu}$ ) mogla bi se zvati bozonizacijom fermiona? Obratan proces bila bi fermizacija bozona?

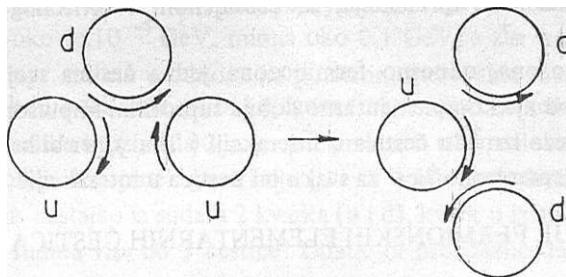
## NEUTRINSKI NABOJ

U PS liipotezi električnog naboja se neutrino i antineutrino mogu shvatiti kao ishodište električnog naboja, zapravo kao elementarni 'neutrinski naboj', kakav generički imaju sve elementarne čestice, a ne samo leptoni ('leptonski naboj').

Svakom fermionu odgovara jedan elementarni neutrinski naboj ( $\nu$  ili  $\bar{\nu}$ ), kao i spin  $1/2$ . Svakom naelektrisanom bozonu odgovarao bi paran broj neutrinskih naboja : dva za binarni oscilator bozonskog para i jedan neutrinski naboj za električni naboj bozona, tako da bi naelektrisani bozon bio zapravo 'hibridna' elementarna čestica: u isti mali i fermion i bozon, ukratko 'fermibozon' ?

Elektron ima jedan neutrinski naboj  $\bar{\nu}$ . Proton kao sklop tri elementarne čestice (tri kvarka) imao bi tri neutrinska naboja:  $2 \nu$  i  $1 \bar{\nu}$ . Neutron, također sklop tri kvarka, imao bi isto tako tri neutrinska naboja i to  $2 \bar{\nu}$  za dva kvarka d i  $1 \nu$  za kvark u. Pion  $\pi^0$ , kao bozon (binarni oscilator) naelektrisan, imao bi dva neutrinska naboja. Pion  $\pi^+$ , kao fermibozon (naelektrisani bozon) imao bi tri neutrinska naboja. Slično za pion  $\pi^-$  ?

Zanimljivo je analizirati, logikom PS sistema, transformaciju protona u neutron



Sl. 12. Transformacija protona u neutron

(sl. 12):  $p \rightarrow n + \pi^+$ . Pišući ovaj proces kao  $u d u \rightarrow d u d + \pi^+$ , lako se uočava da se ovaj proces 'svodi' na transformaciju jednog kvarka 'u' u kvark d :  $u \rightarrow d$ . Za mehanizam ove transformacije uzećemo u obzir proces  $u \rightarrow d + \pi^+$  /  $u \rightarrow d + \pi^0 + \pi^+$ , kao i jedan pretpostavljeni proces  $e^+ + 2 \gamma$ . Na PS 'satu' transformacija kvarka 'u' u kvark d podrazumjeva da se kvark u 'vraća' ('odvija se') u poziciju d. Pri tome on oslobađa najprije  $2/3$  pozitronskog naboja, zatim  $3/3$  istog naboja, kao i  $2/3$  elektronskog naboja, proizvodeći na taj način  $\pi^0 + e^+ + \pi^+$  potiče od bozonizacije  $2/3$  pozitronskog i  $2/3$  elektronskog naboja, dok mionski neutrino proizlazi iz bilansa neutrinskog naboja? Imali bismo, dakle, u  $u \rightarrow d + (\pi^0) + e^+ + \nu$   $u \rightarrow d + (2 \gamma) + e^+ + \nu$   $u \rightarrow d + (2 \gamma) + e^+ + \nu$   $u \rightarrow d + (2 \gamma) + e^+ + \nu$   $u \rightarrow d + (M^+ + O^-) + \pi^+$ , tj.  $p \rightarrow n + \pi^+$ .

## TIPOVI INTERAKCIJA ELEMENTARNIH ČESTICA

Neutrinski naboj je po hipotezi PS u osnovi svihelementarnih čestica i nije, dakle, samo leptonski. Podsjetimo da bi on u fermionima bio jednak  $+1$  ili  $-1$ , u bozonima



jednak 2, u naelektrisanim bozonima (koje smo iznačili kao fermibozone) jednak 3, a algbarska vrijednost zbira naboja fermibozona bila bi jednaka +1 ili -1.

Po česticama polja (bozoni i fermibozoni, leptonski i kvarkovski) koji u procesu sa elementarnim česticama učestvuju ili se razmjenjuju, proces može da bude:

$Z^0$ : slaba bozonska interakcija, bez promjene električnog naboja (neutralna struja); npr.  $\nu + p \rightarrow \nu + p$  (posrednik  $Z^0$ ).

$W^+$  ili  $W^-$ : slaba fermibozonska interakcija, sa promjenom električnog naboja (struja električnog naboja); npr.  $u + n \rightarrow e^- + p$  (posrednik  $W^+$ ).

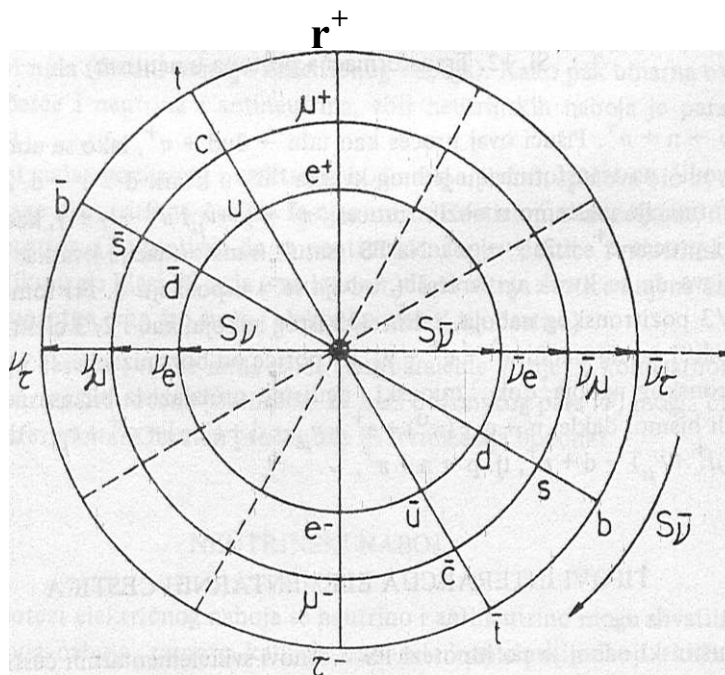
$\gamma$ : čista elektromagnetna interakcija (anihilacija čestice i njene antičestice); npr.  $e^+ + e^- \rightarrow \gamma$ .

$\gamma^*$ : jaka bozonska interakcija, bez promjene električnog naboja; npr.  $n + p \rightarrow n + p + \gamma^*$ .

$\gamma^*$  ili  $\gamma^*$ : jaka fermibozonska interakcija, sa promjenom električnog naboja; npr.  $p + p \rightarrow p + n + \gamma^*$ .

Kod razmjene bozona, odnosno fermibozona, jedna čestica svojim impulsom upućuje drugoj ono što od nje komplementarno dobija suprotnim impulsom. Tim 'ping-pongom' ostvaruje se veza između čestica u interakciji ('sila'), jer bi bozon, odnosno fermibozon, imao komplementarno 'lice' za svaku od čestica u interakciji?

#### GENERACIJE FERMIONSKIH ELEMENTARNIH ČESTICA



Sl. 1a. Generacije fermionskih elementarnih čestica

Sistem fermionskih elementarnih čestica obuhvata 6 leptona ( $e, \mu, \tau, \nu_e, \nu_\mu, \nu_\tau$ ) i 6 kvarkova ( $u, d, c, s, b, t$ , odnosno 'gornji, donji, čarobni i čudni, lijepi i vršni'), ukupno, dakle, 12, što sa njihovih isto toliko antičestica čini 24 elementarne fermionske čestice. (Egzišencija kvarka  $t$ , istina, još nije dovoljno verifikovana).

Od 6 tipova kvarkova samo dva učestvuju u sastavu 'materije'. To su kvarkovi  $u$  i  $d$ . Uz leptone  $e$  i  $\nu_e$  oni čine elektronsku generaciju fermiona.

Prema hipotezi PS, elektronska generacija fermionskih čestica raspoređena je na jednoj kružnici. Druge dvije generacije: mionska ( $\mu, c, s, \nu_\mu$ ) i tau generacija ( $\tau, b, t, \nu_\tau$ ) mogu se na sličan način rasporediti na druge dvije kružnice koncentrične sa prvom (si. 1a).

Ako su neutrinski naboji elektronskog, mionskog i tau neutrina numerički jednaki, ono po čemu se  $e, \mu$  i  $\tau$  se i razlikuju je prije svega njihova energija. Masenergija elektrona iznosi oko  $5 \times 10^{-4}$  GeV, miona oko 0,1 GeV, a za  $T$  oko 1,8 GeV. Zbog veće masenergije npr. miona u odnosu na pozitron, inercijalna masa mionskog talasa bila bi manja nego kod pozitrona, pa bi i njegova frekvencija bila veća, a time i njegova energija. Energetska razlika bi iznosila 2,7, jer  $\mu \rightarrow e + \nu_\mu$ , prelazeći u  $e^+$ , oslobađa 2 fotona. U ovoj interpretaciji bi onda 'ugojene' generacije ( $\mu$  i  $T$ ) bile pobuđena stanja-elektronske? Pri tome bi  $e^+$  npr. nastajao iz sudara 2 kvarka ( $u$  i  $d$ ), kvark  $u$  iz sudara 3 čestice ( $e^+$  i 2 fotona), a  $T$  iz sudara više od 3 čestice? Odatle bi proizlazilo daje elektronska generacija najvjerojatnija.

## ZAKLJUČCI

1) S obzirom na svoja brojna fundamentalna svojstva i uloge (čestica i talas, a po hipotezi PS: neutrinski naboj i osnova električnog naboja (pa time i fermiona, bozona i fermibozona) te 'čestica' sa najvećom brzinom i najmanjom masom u Prirodi) - neutrino bi mogao da bude ekstremna forma elementarnosti materije, unifikacioni princip svih njenih elementarnih čestica.

2) 'Ništavan' po masi i 'nula' po električnom naboju, neutrino bi mogao da bude presudan za količinu mase u Svemiru, pa time i za njegovu kosmološku sudbinu (kolaps ili beskrajna ekspanzija).

## LITERATURA

1. J. B. Marion, Physics and Physical Universe, 2-nd Edit. (John Wiley & Sons Inc. New York (1975) 546 i 551.

2. La Recherche, n°: 151 (1984)34; 152 (1984)236; 154 (1984) 502; 157 (1984) 1019' 159 (1984) 1019; 159 (1984) 1244; 160 (1984) 1442; 160 (1984) 1400; 171 (1985) 1408' 175 (1986) 406; 176 (1986) 448; 180(1986) 1048.

## SUMMARY

## NEUTRINO-GROUND STATE OF THE ELEMENTARINESS OF THE MATTER?

H. Numic

Proposing a hypothesis that the electrical charge of an elementary particle be an effect of the angle between the vector of the linear momentum and the vector of the spinning motion of the particle, we elaborated a conception of the unification of the elementary particles as being the excited states of the neutrino.

FACULTY OF MATALLURGY, ZENICA  
UNIVERSITY OF SARAJEVO  
BOSNIA AND HERZEGOVINA, YUGOSLAVIA

Received November 19. 1986.

**PRIKAZ STUDIJE DUGOROČNOG RAZVOJA HEMIJSKE  
INDUSTRIJE BOSNE I HERCEGOVINE, DO 2000. GODINE**

Lazar Materić

POSLOVNA ZAJEDNICA HEMIJSKE I PETROHEMIJSKE INDUSTRIJE SARAJEVO

Primljeno 14. januara 1987.

Ova Studija je urađena na inicijativu i uz materijalnu i stručnu podršku svih organizacija udruženog rada hemijske industrije SR BiH.

Savjet Studije, sastavljen od predstavnika korisnika Studije, je pratio i usmjeravao dvogodišnji rad na izradi Studije; od utvrđivanja projektnog zadatka, preko izbora nosioca i drugih učesnika u radu Studije, pa do davanja korisnih sugestija prilikom utvrđivanja konačnog teksta Studije.

Pored Instituta za hemijsko inženjerstvo iz Tuzle, kao nosioca, na Studyi je bilo angažovano još desetak istraživačko-razvojnih institucija iz hemijske industrije Bosne i Hercegovine, sa oko 60 istraživača i stručnjaka različitih profila i specijalnosti.

Cilj izrade Studije je bio, prije svega, obezbjeđenje stručnih i naučnih podloga za izradu srednjoročnih i dugoročnih planova razvoja na svim nivoima planiranja hemijske industrije SR BiH.

Metodologijom rada na Studiji predviđen je i ostvaren detaljan uvid u karakteristike dosadašnjeg razvoja hemijske industrije svijeta, Jugoslavije i Bosne i Hercegovine, zatim analiza resursa, kao faktora razvoja, te na bazi procijenjenih mogućnosti - utvrđivanje ciljeva, pravaca i strategije daljeg dugoročnog razvoja hemijske industrije u SR BiH.

Tokom rada na Studiji, organizovano je i Savjetovanje o dugoročnom razvoju hemijske industrije Bosne i Hercegovine, u oktobru 1984. godine, na kojem su raspravljani i verifikovani rezultati dotadašnjih istraživanja.

Prilikom rada na ovom istraživačkom zadatku, bilo je i određenih poteškoća, koje su se ogledale naročito u slijedećem:

- koordinacija velikog broja institucija i istraživača, koji nisu do sada navikli na zajednički rad na ovako velikim istraživačkim zadacima;
- informaciona osnova za ova istraživanja je veoma oskudna i dispergovana kod velikog broja organizacija, bez jedinstvenog sistema prikupljanja i obrađivanja podataka;
- procjena investicionih ulaganja je predstavljala naročito složen zadatak, s obzirom na enormno visoku i promjenljivu stopu inflacije u našim prilikama privređivanja.

Na osnovu istraživanja u Studiji došlo se do slijedećih važnijih konstatacija, ocjena, prijedloga i zaključaka u pogledu dosadašnjeg i budućeg razvoja hemijske industrije u SR BiH:

- Hemijska industrija spada u grupu infrastrukturnih, kapitalno i inovaciono intenzivnih i propulzivnih industrija u industrijskom sistemu svake zemlje.
  - Stope rasta u hemijskoj industriji svijeta posmatrane u dugom periodu razvoja veće su od prosječnih stopa industrijskog sektora za 40-80% zavisno od stepena razvoja pojedinih zemalja.
  - Hemijska industrija svijeta je u svom razvoju uveliko ovisna o inovacijama, odnosno od sposobnosti proizvodnje i primjene znanja. Danas se u hemijskoj industriji polazi od principa da firma hemijske industrije ima uslova za opstanak samo ukoliko u svom prihodu ima najmanje 50% prihoda od proizvoda koji u poslednjih 10 godina nisu bili poznati.
  - Hemijska industrija Jugoslavije i SR BiH ne zauzima ono mjesto u privrednom sistemu koje joj po značaju pripada (npr. dok je učešće hemijske industrije u ukupnoj industriji u razvijenim zemljama 10-15%, dotle je ovo učešće na nivou Jugoslavije 9,5%, a na nivou SR BiH 5,3%;
  - U dosadašnjem razvoju hemijske industrije zemlje, regionalni faktor je imao presudan uticaj, što je dovelo do dupliranja proizvodnih kapaciteta i strukturnih neusklađenosti, tako da će se posljedice duže osjećati.
  - Zbog nepostojanja dovoljnih vlastitih znanja i kvalifikovanih kadrova za razvoj ove grane, naša bazna hemijska industrija je opterećena visokom energetsom potrošnjom i problematičnom ekologijom, što uz nisku produktivnost radne snage takođe utiče na nedovoljnu međunarodnu konkurentnost naših hemijskih proizvoda.
  - Period razvoja na starim klasičnim tehnologijama u ovoj industrijskoj grani je odavno prevaziđen. Stoga će povoljan položaj u svjetskoj podjeli rada imati samo one zemlje koje su sposobne da se brzo uključuju u nove proizvodne oblasti, preko novih tehnologija i modifikacijom postojećih. Zato je istraživačko-razvojna funkcija jedna od okosnica ogromnih integracionih kretanja u hemijskoj industriji razvijenih zemalja.
  - Efikasniji tempo dosadašnjeg razvoja hemijske industrije Jugoslavije i Bosne i Hercegovine mogao se ostvariti, osim toga, boljom međusobnom organizacionom povezanošću i jedinstvenim planiranjem, što je takođe izostalo u proteklom periodu razvoja.
  - Hemijska industrija Jugoslavije je druga grana po deficitu trgovinskog bilansa u zemlji. Zavisnost od uvoza je dvostruka: u oblasti sirovina, intermedijera i proizvoda i u oblasti znanja. Kao rezultat ovakvog stanja je da hemijska industrija do 1980. godine nije obezbjeđivala ni 50%-nu pokrivenost uvoza izvozom, a od 1980. godine između 50 i 60%. Hemijska industrija Jugoslavije je poslije metalnog kompleksa najveći uvoznik sa oko 2 milijarde dolara godišnje.
  - Konceptija dugoročnog razvoja hemijske industrije SR BiH, prema rezultatima Studije, zasniva se na nužnosti sprečavanja daljeg zaostajanja ove industrijske grane u odnosu na ukupnu privredu i ukupnu industriju Bosne i Hercegovine, kao i u odnosu na hemijsku industriju Jugoslavije.
- Hemijskoj industriji u daljem razvoju SR BiH mora se dati određen prioritet zbog infrastrukturnog karaktera ove industrijske grane i njenog katalizirajućeg djelovanja na razvoj drugih industrijskih grana i privredu u cjelini:
- poljoprivreda (vještačka dubriva, sredstva za zaštitu bilja, veterinarski preparati i si.)
  - tekstilna industrija (različite vrste vještačkih i sintetičkih vlakana, aperture, boje i dr.)
  - prerada metala (zamjena klasičnih konstrukcionih materijala vještačkim, boje, sredstva za pripremu i obradu metalnih prašina, itd.)
  - metalurgija (hemikalije za obradu metalnih ruda, različiti tehnički gasovi i dr.)
  - prehrambena industrija (različiti aditivi, konzervansi i si.)
  - drvoprerađivačka industrija (premazi i lakovi, zaštita drveta, itd.)
  - građevinarstvo (zamjena klasičnih građevinskih konstrukcionih materijala savremenim umjetnim materijalima, liidro-toplotne i zvučne izolacije, boje i premazi, i si.)
  - industrija papira i celuloze (hemijski tretman drveta - kuhanje, bijeljenje, finalna obrada papira, i dr.).

- rudarstvo (eksploziv, zaštita ljudi i opreme, i si.).

Ako se ovome doda i reprodukcija potrošnja od oko 30-40% unutar same hemijske industrije, u čemu je i proizvodnja lijekova, sredstava za pranje i kozmetike - upotpunjava se predstava o infrastrukturnom uticaju hemijske industrije na razvoj ukupne privrede.

Intenzivnim daljim razvojem hemijske industrije SR BiH i Jugoslavije direktno će se uticati i na efikasnije rješavanje osnovnih egzistencijalnih pitanja sve mnogo brojnijeg stanovništva: ishrana, zdravlje, odijevanje, higijena, stanovanje, i si.

Istraživanjima u Studiji došlo se pored ostalog do potrebe uspostavljanja slijedećih razvojnih ciljeva hemijske industrije SR BiH:

- ostvarivanje takve dinamike rasta da se sadašnje učešće hemijske industrije SR BiH u ukupnoj industriji Bosne i Hercegovine poveća sa 5,3% na 9,5% koliko iznosi sadašnje učešće hemijske industrije Jugoslavije u ukupnoj industriji Jugoslavije, a što je minimalno učešće u privredama razvijenih zemalja;

- povećanje učešća hemijske industrije SR BiH u hemijskoj industriji Jugoslavije sa današnjih 8,3% na oko 15% u 2000. godini, čime bi se dostiglo ono učešće koje je hemijska industrija SR BiH imala 1965. godine;

- boljim korištenjem kapaciteta sa današnjih oko 70% na mogućih oko 90% u 2000. godini, hemijska industrija bi proizvela još oko 200.000 t/god. različitih hemijskih proizvoda, praktično bez dodatnih investicionih ulaganja, što bi predstavljalo realnu osnovu za povećanje vlastitog učešća u realizaciji investicija u narednom periodu,

- otklanjanje strukturnih neusklađenosti unutar oba sektora hemijske industrije SR BiH, kao i između njih, uz intenzivnije razvijanje proizvodnje vještačkih đubriva i petrohemijskih proizvoda, u čemu je SR BiH u dosadašnjem razvoju bilježila značajno zaostajanje;

- supstitucija uvoza i povećanje izvoza, uz efikasno uklapanje u međunarodnu podjelu rada, gdje god za to postoje društveno i tehnokonomska opravdanja;

- primjena i razvoj savremenih tehničko-tehnoloških dostignuća i naučno istraživačkog rada, kao osnove daljeg razvoja, sa većim osloncem na domaće stručne i naučne potencijale;

- stalno osposobljavanje kadrova kroz redovno i permanentno obrazovanje da bi se utvrđeni razvojni ciljevi i pravci mogli što realnije ostvarivati uz veće angažovanje postojeće, kao i zapošljavanje nove radne snage;

- utvrđivanje i ostvarivanje jedinstvene koncepcije daljeg razvoja hemijske industrije SR BiH i Jugoslavije, kako bi se omogućila predviđena dinamika razvoja i kako bi se spriječio dalji autarhični razvoj koji je prouzrokovao strukturne neusklađenosti i uticao na usporeniji ukupan privredni razvoj.

Studijskom projekcijom dugoročnog razvoja hemijske industrije SR BiH 2000. godine predviđa se:

- Povećanje fizičkog obima proizvodnje od oko 1 mil. t/god. u 1985. godini na 2,8 do 4 miliona t/god. u 2000. godini u zavisnosti po kojoj varijanti će se približno ostvarivati predpostavljene razvojni, što predstavlja realnu razvojnu mogućnost, ukoliko se hemijskoj industriji Bosne i Hercegovine dade adekvatan značaj, koji joj pripada po svojoj prirodi u privrednoj strukturi.

Prognozira se da će fizički obim proizvodnje po pojedinim proizvodnim područjima u najpovoljnijoj varijanti da poraste za period 1986. - 2000., prema slijedećem pregledu:

Hemijski proizvod	Porast - puta
1. Hlor i alkalije	2,25
2. Neorganske soli i sumporna kiselina	26,79
3. Karbohemijski proizvodi i vještačka đubriva	4,33
4. Petrohemijski proizvodi	3,40
5. Hemijska vlakna, filmovi i vještački celulozni materijali	2,50

6. Tehnički gasovi	2,78
7. Farmaceutski proizvodi i sirovine	4,00
8. Proizvodnja i prerada plastmasa i poliuretana	1,66
9. Hemijski proizvodi na bazi silicijuma	4,00
10. Sredstva za pranje i čišćenje	1,59
11. Kozmetika, sapuni i eterična u <sup>l</sup> ja	2,46
12. Premazna sredstva i smole	3,45
13. Privredni eksplozivi	3,12
14. Ostali heinijski proizvodi	2,32

- Ukupna investiciona ulaganja u predviđeni dugoročni razvoj hemijske industrije SR BiH za period 1986-2000 treba da iznose 286.672 miliona dinara po cijenama iz prve polovine 1985. godine, (za III varijantu, koja je sa najviše optimizma),

- Dinamika investiranja po petogodišnjim razdobljima je takva da su složenije i veće investicije baznog karaktera ostavljene za kraj posmatranog dugoročnog perioda, kada se pretpostavlja da će i razvojne mogućnosti hemijske industrije i ukupne privrede biti veće,

- S obzirom na jugoslovenski karakter većeg dijela predviđene proizvodnje hemijskih proizvoda u SR BiH, procjenjuje se daje realno očekivati značajnije udruživanje sredstava za realizaciju predloženih investicija od zainteresovanih organizacija sa čitavog jugoslovenskog prostora.

Pod strategijom razvoja podrazumjevaju se metode i načini realizacije uspostavljenih ciljeva razvoja. Razvojna strategija se, prije svega, ostvaruje jačanjem faktora razvoja, unutrašnjih:

- sirovinski
- energetske
- tehnički
- tehnološki
- kadrovski
- finansijski i
- organizacijski

kao i vanjskih:

- privredni sistem i
- tržište.

Od realne razvijenosti ovih faktora, kao razvojnih potencijala (resursa), zavisi i realnost ostvarivanja zacrtanog proizvodnog razvoja hemijske industrije SR BiH do 2000. god. Stoga su i u području resursa u Studiji utvrđeni razvojni ciljevi.

Ovom prilikom želimo da posebno naglasimo značaj tehnoloških i kadrovskih potencijala.

Dalji razvoj hemijske industrije SR BiH sa većim osloncem na vlastite potencijale, moguće je ostvariti odlučnom koncentracijom raspoloživih kadrova i sredstava u okviru istraživačko-razvojnih organizacija hemijske industrije, i to tako da se u njima stvori "kritična masa" od oko 5% od ukupno zaposlenih radnika u proizvodnim organizacijama, i uz ulaganje 3-10% od ukupnog godišnjeg prihoda, u zavisnosti o kojoj se proizvodnoj grupaciji radi (veća izdvajanja su u prerađivačkoj hemijskoj industriji).

Između ovako formiranih istraživačko-razvojnih organizacija nužno je ostvariti saradnju na stvaranju i realizaciji jedinstvene tehnološke strategije hemijske industrije SR BiH i SFRJ, uz odgovarajuću specijalizaciju i podjelu rada.

U cilju postizanja što boljih rezultata ove institucije moraju ostvarivati odgovarajuću tijesnu saradnju sa srodnim institucijama u zemlji i inostranstvu.

Osnova za rad ovih istraživačko-razvojnih organizacija moraju biti dugoročni planovi razvoja hemijske industrije SR BiH i SFRJ, kao i dugoročni planovi istraživačko-razvojnih zadataka, po pojedinim proizvodnim područjima i za ukupnu hemijsku industriju.

Da bi se tehnološki resursi svakodnevno stvarali, širili i jačali, nužno je obezbjeđenje odgovarajuće društvene klime za veće moralno i materijalno stimulisanje stručnog rada i dorpinosa svakog zaposlenog radnika od najmanjih inovacija dijelova postrojenja i procesa, pa do novih tehnologija i projekata kompletnih tehnoloških Unija.

Da bi se omogućilo kvalitativno poboljšanje kadrovskih potencijala, hemijska industrija mora ostvarivati stalni i presudan uticaj na obrazovanje kadrova, naročito hemijsko-tehnološke strukture, kako u redovnom školovanju tako i u permanentnom osposobljavanju. Planovi razvoja proizvodnje moraju biti osnova i u sebi sadržati planiranje broja i profila kadrova koji će se školovati za potrebe hemijske industrije.

Istraživanja su pokazala da se u oblasti organizacije privrednih subjekata nalaze značajne rezerve za brži i efikasniji razvoj. U narednom periodu biće neophodno brže i odlučnije pristupati horizontalnom i vertikalnom povezivanju organizacija udruženog rada sa ciljem stvaranja reprodukcionijskih cjelina u kojima bi se omogućilo brže i efikasnije udruživanje rada i sredstava radi postizanja utvrđenih ciljeva razvoja. Pri tome je posebno značajno da naftna privreda uđe u ove procese. Uloga PK Biti i Poslovne zajednice hemijske industrije u boljem organizovanju i povezivanju OUR-a radi uspostavljanja i ostvarivanja zajedničkih razvojnih ciljeva biće posebno značajna.

Potrebno je naglasiti da je Studijom projektovan razvoj hemijske industrije SR BiH, kao grane, i njenih proizvodnih grupacija u vidu posebnog makro sistema. Međutim, smatramo da će ovako urađena koncepcija razvoja predstavljati solidnu polaznu osnovu za donošenje detaljnijih dugoročnih i srednjoročnih planova razvoja u organizacijama udruženog rada hemijske industrije Bosne i Hercegovine, kao i neophodan okvir sa potrebnim elementima za međusektorsko planiranje sa drugim granama privrede u SR BiH i sa hemijskom industrijom u drugim republikama i pokrajinama, na nivou Jugoslavije.



**ULOGA RADNIH GRUPA POJEDINIH PODRUČJA KEMIJE U NACIONALNIM I  
KONTINENTALNIM KEMIJSKIM ORGANIZACIJAMA KAO I U IUPAC-U**

F. Krleža

KEMIJSKI INSTITUT PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTATA SARAJEVO, BOSNA I  
HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 23. januara 1985.

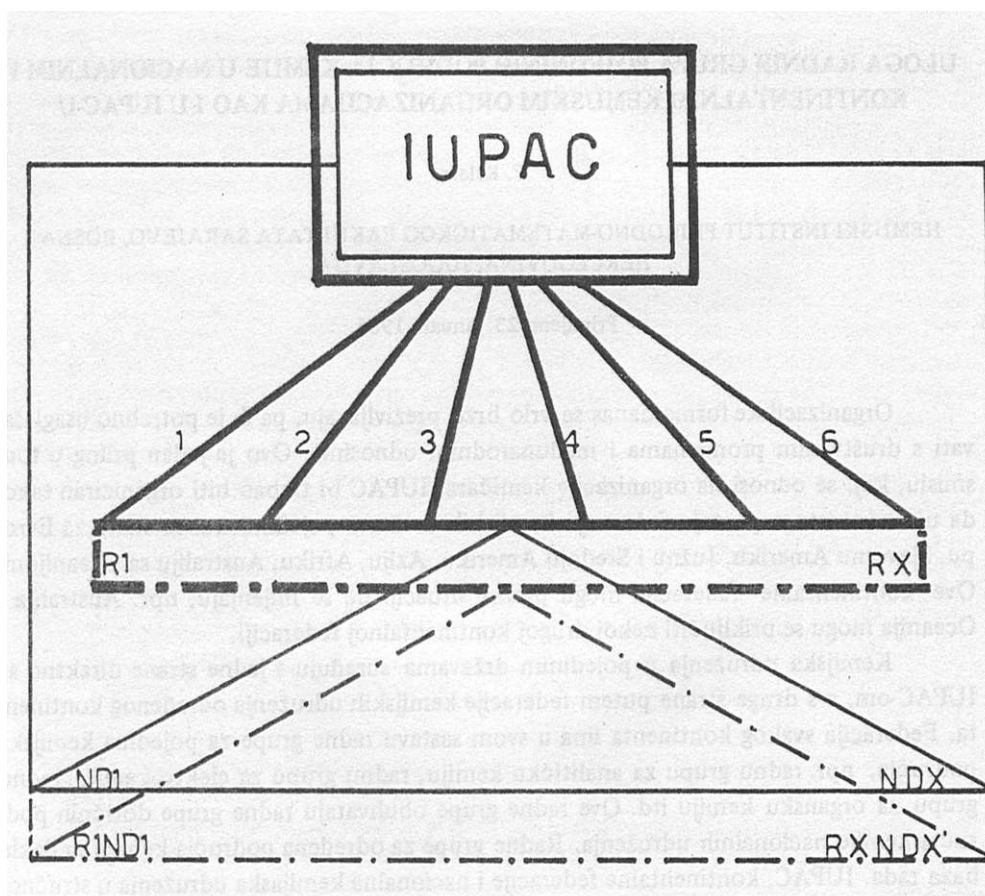
Organizacijske forme danas se vrlo brzo preživljavaju, pa ih je potrebno usaglašavati s društvenim promjenama i međunarodnim odnosima. Ovo je jedan prilog u tom smislu, koji se odnosi na organizacije kemičara. IUPAC bi trebao biti organiziran tako, da u okviru istoga postoje federacije kemijskih društava pojedinih kontinenata, za Evropu, Sjevernu Ameriku, Južnu i Srednju Ameriku, Aziju, Afriku, Australiju sa Oceanijom. Ove kontinentalne federacije mogu prema situaciji da se mijenjaju, npr. Australija i Oceanija mogu se priključiti nekoj drugoj kontinentalnoj federaciji.

Kemijska udruženja u pojedinim državama surađuju s jedne strane direktno sa IUPAC-om, a s druge strane putem federacije kemijskih udruženja određenog kontinenta. Federacija svakog kontinenta ima u svom sastavu radne grupe za pojedina kemijska područja, npr. radnu grupu za analitičku kemiju, radnu grupu za elektrokemiju, radnu grupu za organsku kemiju itd. Ove radne grupe obuhvataju radne grupe dotičnih područja kemije nacionalnih udruženja. Radne grupe za određena područja kemije su dakle baza rada. IUPAC, kontinentalne federacije i nacionalna kemijaska udruženja u stručno-naučnom pogledu su organizatori i koordinatori radnih grupa svih područja kemije.

Svjetski (IUPAC-ovi) kongresi treba da budu kongresi radnih grupa određenog područja kemije svili kontinenata. Kongresi se organiziraju tako da svaka radna grupa dolazi na red svake četvrte ili šeste godine, a sami kongresi održavaju se svake druge godine prema navedenim sadržajima. Kojim će redom dolaziti pojedine grupe u obzir stvar je dogovora na nivou IUPAC-a, koji organizira dogovor uz sudjelovanje kontinentalnih kemijskih federacija. Osim svjetskih kemijskih kongresa mogu se u određenim vremen-skim razmacima održavati simpoziji ili konferencije na nivou kontinentalnih federacija,

opet za određene radne grupe, na pr. EUROANALYSIS. Jasno je da se mogu održavati i nacionalne kemijske konferencije ili simpoziumi. Na takvim nacionalnim sastancima (mogu se nazivati i kongresima) mogu sudjelovati i kemičari drugih država, ali međunarodni kongresi održavaju se samo putem radnih grupa dotičnih specijalnosti bilo na nivou IUPAC-a ili na nivou jednog kontinenta.

Radne grupe savjetuju se i o problemima nastave kemije na univerzitetima i drugim školama, zatim o publikacijama i o ostalim zajedničkim pitanjima gdje fun-



Sema kemijskih organizacija na bazi radnih grupa

#### LEGENDA

KONTINENTALNE KEMIJSKE FEDERACIJE: 1 Europa, 2 Sjeverna Amerika, 3 Južna i Srednja Amerika, 4 Azija, 5 Afrika, 6 Australija sa Oceanijom

R1.....RX Radne grupe u kontinentalnim federacijama

ND1.....NDX Kemijska udruženja u pojedinim državama

R1ND1.....RXNDX Radne grupe u udruženjima pojedinih država

kciju koordinatora vrše ili nacionalna udruženja ili kontinentalne federacije ili IUPAC, ovisno o vrsti i nivou problematike.

Posebno je pitanje uklapanje u organizacionu shemu posebnih kemijskih udruženja kao što se na pr. udruženja biokemičara ili udruženja koloidne kemije. Ovakova udruženja treba obuhvatiti u kontinentalne federacije sa statusom radne grupe. Treba biti širokogrudan, organizacione forme moraju biti elastične, pa će se izbjeći paralelizmi i nesporazumi.

Radne grupe pojedinih područja kemije nosioci su naučne i stručne aktivnosti u svim kemijskim organizacijama, pa je potrebno osigurati njihovo komuniciranje.

## SAVJETOVANJE HEMIČARA I TEHNOLOGA BOSNE I HERCEGOVINE I JUGOSLOVENSKI SIMPOZIJUM O HEMIJI DRVA I CELULOZE

U Banja Luci 8. i 9. decembra 1983. godine u organizaciji Saveza HiT BiH održano je Savjetovanje hemičara i tehnologa BiH i Jugoslovenski simpozijum o herniji drva i celuloze u prostorijama Tehnološkog fakulteta.

Prema predviđenom programu, rad Savjetovanja i Simpozijuma odvijao se u obliku plenarnih predavanja, sekcijских predavanja, izlaganja naučnih rezultata i "okruglog stola" na temu: nauka, stabilizacija i hemijska industrija. Tokom ovog naučnog skupa održana je izložba knjiga i laboratorijske opreme.

Plenarni predavači su bili:

- K. C. Frisch, Polymer Institute, Detroit, SAD
- S. Ašperger, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb
- B. Stanovnik, VTOZD-kemija in kemijska tehnologija, Ljubljana
- A. Kornhauser, Fakulteta za narvoslovje in tehnologijo, i
- B. Iglič, Inštitut za celulozo in papir, Ljubljana.

K. C. Frisch prikazao je rezultate istraživanja koji su dobiveni u posljednje vrijeme u institutu u Detroitu za polimerne materijale u području poliuretana.

U predavanju o metaloporfirinima S. Ašperger govorio je o biološkoj funkciji ovih spojeva i reakcijama supstitucije i oksidacije metala.

Pod naslovom "Nove avanture u kemiji heterocikličkih spojeva" B. Stanovnik dao je pregledan prikaz mogućnosti i nove sinteze velikog broja N-heterocikličkih spojeva.

Poseban interes učesnika pobudilo je predavanje A. Kornhauser o metodama za transfer znanja gdje je prikazana metoda strukturiranja kemijskih informacija u sisteme za potrebe proizvodnje kao i upotreba te metode u nastavi kemije na svim stepenima obrazovanja.

B. Iglič, u predavanju o nekim aspektima celulozno-papirne industrije Jugoslavije, upoznao je auditorij o raspoloživim sirovinama i sa najvažnijim pravcima razvoja celulozno-papirne industrije u narednom periodu.

Savjetovanje hemičara i tehnologa BiH odvijalo se u pet sekcija gdje su nakon uvodnog - sekcijского predavanja o značajnim rezultatima govorili pozvani naučni radnici, izloženi rezultati naučno-istraživačkog rada naučnih institucija i privrednih organizacija. Nakon uvodnog predavanja N. Trinajstića (Zagreb) u sekciji Hemijska struktura, hemijske ravnoteže i kinetika referirano je 15 radova, u sekciji Hemijska sinteza i analiza referirano je 24 referata, a uvodni referat podnio je L. Košta (Ljubljana), u sekciji Hemijsko i prehrambeno inženjerstvo nakon sekcijского predavanja M. Bravara (Zagreb) 15 referata, u sekciji Hernija i tehnologija poliuretana, nakon uvodnog predavanja K. Ashida (Detroit, SAD) 7 referata, i u sekciji Nastava hernije i hemijske tehnologije 7 referata. Sekcijski sastanci su bih dobro posjećeni i ostvarili su osnovnu namjenu da se naučni radnici koji rade u pojedinim užim oblastima sretnu i izmjene mišljenje o izloženim rezultatima i trendovima razvoja struke. Šteta je što vrijeme nije dozvoljavalo duže diskusije, jer je satnica Savjetovanja bila zgnusnuta, i neplanirana isključivanja struje stvarala probleme oko korištenja tehnike.

Uvodna predavanja o savremenim trendovima na Jugoslovenskom simpozijumu o herniji drva i celuloze održale su S. Smiljanski (Beograd) i M. Dražić (Zagreb). Kroz 24 saopštenja, između ostalog, razmatrane su modifikacije postojećih tehnologija proizvodnje celuloze i papira, korištenje pomoćnih sredstava i nusproizvoda, a znatna pažnja je posvećena i zaštiti od zagađenja okoline u celulozno-papirnoj industriji.

## C2

Ako se analiziraju učesnici na Savjetovanju i Simpozijumu, onda se može reći da od 181 autora ili koautora referata, najveći dio se odnosi na redove iz BiH (73%) ili na radove autora iz BiH sa koautorima iz drugih republika ili inostranstva (još 8%). Kako je iz svih republika bilo učesnika može se zaključiti da je naučni skup prihvaćen od kemičara i tehnologa Jugoslavije. Živa rasprava za okruglim stolom o konkretnoj realizaciji stava "oslonac na vlastite snage" u hemijskoj industriji (korištenje kapaciteta, odnos nauke i istraživanja i struke i prakse i uzajamno povezivanje, transfer znanja u novim uslovima, razvoj fundamentalnih nauka, organiziranost vlastitih naučnih i istraživačkih kapaciteta, kadrovi i dr.) i doneseni zaključci usvojeni su na završnom dijelu naučnog skupa i dati na autorizovanje moderatorima, te bi realizaciji ovih zaključaka u idućem periodu trebalo posvetiti značajnu pažnju.

Na završnom dijelu usvojeno je također da se Savjetovanje hemičara i tehnologa BiH održava bienalno u centrima: Tuzli, Sarajevu i Banja Luci, a da se Simpozijum o kemiji drva i celuloze, također bienalno, organizira stalno u Banja Luci.

Štampani Izvodi radova sa programom (300 primjeraka) podjeljeni su učesnicima Savjetovanja i Simpozijuma kao i pokroviteljima: Akademiji nauka i umjetnosti BiH, Univerzitetu "Đuro Pucar-Stari", Banja Luka, Privrednoj komori BiH, SOUR-u UNICEP, Banja Luka, SOUR-u SODASO, Tuzla i suorganizatorima SIZ-u nauke BiH i radnim organizacijama koje su finansijski pomogle ovaj naučni skup.

M. Kuleš

## GODIŠNJA SKUPŠTINA SAVEZA HEMIČARA I TEHNOLOGA BiH

Dan uoči Savjetovanja hemičara i tehnologa BiH u Banja Luci, 7.12.1983. godine održana je godišnja skupština Saveza hemičara i tehnologa BiH sa ovim dnevnim redom:

1. Usvajanje poslovnika o radu Konferencije
2. Izbor radnih tijela konferencije
3. Izvještaj verifikacione komisije
4. Izvještaj o radu Saveza i Predsjedništva Saveza hemičara i tehnologa BiH za period decembar 1982. - decembar 1983.
5. Izvještaj o finansijskom poslovanju
6. Diskusija po izvještajima i usvajanje izvještaja
7. Prijedlog i usvajanje okvirnog plana rada za 1984. godinu
8. Prijedlog i usvajanje prijedloga o javnim priznanjima Saveza HiT BiH povodom 30 godina rada Saveza
9. Izbor predsjedavajućeg Saveza HiT BiH za naredni jednogodišnji period

U ugodnoj atmosferi, nakon prigodnog referata povodom 30 godina rada Saveza HiT BiH koji je pripremio M. Omanović i Izvještaja o radu Saveza i Predsjedništva od strane predsjedavajućeg B. Sečkara, u viščasovnoj raspravi sudjelovao je veliki broj članova sa konkretnim prijedlozima o radu Saveza HiT BiH. Za naredni jednogodišnji period za predsjedavajućeg predsjedništva Saveza HiT BiH, izabran je Kozarčanin Sead, delegat iz Banja Luke.

**Ovaj svezak Glasnika — štampan je uz finansijsku pomoć  
Samoupravne interesne zajednice nauke Bosne i Hercegovine**

Pojedini svezak Glasnika stoji 1500 Din. Članovi saveza hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine primaju Glasnik, a njihova pretplata za Glasnik obuhvaćena je članarinom.

Za izdavača odgovorni urednik prof. dr Krunoslava Dursun, Sarajevo.  
Hemijski institut PMF-a, Univerzitet u Sarajevu,  
71000 Sarajevo, V. Putnika 43

Štampa: GRAFO-ART ATELJE, Sarajevo, tel: 512649 i 513712  
Za štampu: Džihan Bukvić, profesor

## S A D R Ž A J

M. Savić i J. Savić: Kiselinsko-bazno ponašanje nekih baznili trifenilmetanskih boja u sulfatno-kiselini i vodenim rastvorima . . . . .	3
J. Savić, G. Đoković i M. Savić: Konstante stabilnosti 1,3,4, 5-tetrahidroksicikloheksankarboksilato-kompleksa zemno-alkalnih metala . . . . .	15
J. Penavin i B. Škundrić: Izomerizacija 3,3-dimetilbutena-1 nalomontitima i stiibitima . . . . .	21
B. Škundrić i T. Ribar: Dehidrogenizacija na $U_3O_8$ -7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalizatoru . . . . .	31
Z.M. Šilek-Pavlović i R.O. Savić: Termodinamika ponašanja cirkonija u vodenim otopinama kao osnova za spektrofotometrijsko određivanje boksita . . . . .	37
Z. Pavlović, S. Omč-Čustović i R. Savić: Standardna slobodna energija nastajanja $AG^\circ$ hifto-kso-, amino- i hlora-kompleksnih specija nikla (II) . . . . .	47
Z.D. Stanković: Mehanizam i kinetika anodne oksidacije halkopirita u kiselom i hlornom sistemu . . . . .	61
A. Papo: Rastvorljivost joda u mješovitom rastvaraču dimetilsulfoksid - voda . . . . .	71
M. Janković i A. Nikolin: Izolacija glikozida purpurozida iz biljke <i>Ipomoea purpurea</i> . . . . .	75
M. Janković, A. Nikolin i M. Lekić: Određivanje strukture glikozida purpurozida iz sjemena <i>Ipomoea purpurea</i> . . . . .	81
O. Gašić, N. Mimica-Dukić i D. Palić: Hemijska ispitivanja post-destilacionog ostatka mente ( <i>Mentha piperita</i> L.) . . . . .	89
D. Murko i M. Jurković: Prilog poznavanju taninskih materija u lišću otrovnog ruja ( <i>Rhus toxicodendron</i> L.) . . . . .	95
M. Kuleš: Degradacija aflatoksina B <sub>1</sub> i G <sub>1</sub> sa sulfatnom kiselinom . . . . .	99
K. Dursun, T. Minić i M. Kekić: Određivanje količine željeza i kapaciteta zasićenja transferina u serumu nekih vrsta riba . . . . .	107
S. Baharić: Utvrđivanje potrebne količine lužine kod bijeljenja celuloze vodikovim peroksidom . . . . .	113
V. Lazić i M. Kuleš: Miješanje prirodnog kaučuka sa alkali-ligninom i utjecaj na vulkanizacione i fizičko-mehaničke karakteristike . . . . .	121
S. Kapetanović: Kako konstruisati destilator za dobijanje ružine vode pomoću "suhe" destilacije? . . . . .	127
D. Murko, Z. Pujić i M. Semiz: Istraživanje mogućnosti regeneracije kiselgura korištenog za filtriranje piva . . . . .	135
T. Škerlak: Reperkusije novog standardnog stanja u termodinamici za kemiju_____ . . . . .	139
H. Numić: Neutrino — osnovno stanje eimentarnosti materije . . . . .	141
L. Materić: Prikaz studije dugoročnog razvoja hemijske industrije Bosne i Hercegovine do 2000. godine . . . . .	253
F. Krleža: Uloga radnih grupa pojedinih područja kemije u nacionalnim i kontinentalnim kemijskim organizacija kao i u IUPAC-u . . . . .	159
VIJESTI . . . . .	CI



## CONTENTS

M. Savić and J. Savić: Acid-base compartment of some basic triphenylmethane dyes in aqueous and mixed water-sulfuric acid solutions . . . . .	3
J. Savić, G. Đoković and M. Savić: The stability constants 1, 3, 4, 5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylate complexes of the alkaline earth metals. . . . .	15
J. Penavin and B. Škundrić: The isomerization of 3,3-dimethylbut-1-ene over laumontites and stilbites. . . . .	21
B. Škundrić and T. Ribar: Dehydrogenation on $UO_2$ - $Al_2O_3$ catalyst . . . . .	31
Z. M. Šilek-Pavlović and R.O. Savić: Thermodynamics of zirconium-behaviour in aqueous solutions as a basis for its spectrophotometric determination in bauxite. . . . .	37
Z. Pavlović, S. Oruč-Čustović and R. Savić: Standard free energy of formation $AG^0$ of amino-, hydroxo- and chloro-nickel complexes. . . . .	47
Z.D. Stanković: Mechanism and kinetics of electrochemical dissolution of chalcopyrite in the hydrochloric acid media . . . . .	61
A. Papo: The solubility of iodine in mixed dimethylsulphoxide-water solvent . . . . .	71
M. Janković and A. Nikolin: Isolation of new glucoside from <i>Ipomoea purpurea</i> . . . . .	75
M. Janković, A. Nikolin and M. Lekić: The structure of glycoside purpurosides from <i>Ipomoea purpurea</i> . . . . .	81
O. Gašić, N. Mimica-Dukić and D. Palić: The chemical investigation of the post-distilled waste of <i>Mentha piperita</i> L. leaves. . . . .	89
D. Murko and M. Jurković: Contribution to better understanding of tannin materials from poison-ivy ( <i>Rhus Toxicodendron</i> L). . . . .	95
M. Kuleš: Degradation of aflatoxin B <sub>1</sub> and G <sub>1</sub> by sulphite acid. . . . .	99
K. Dursun, T. Minić and M. Kekić: Determination of iron content and total iron binding capacity in serums of several kinds of fish. . . . .	107
S. Beharić: Establishment of alkali quantity required with hydrogen peroxide bleaching process. . . . .	113
V. Lazić and M. Kuleš: Mixing of natural rubber with alkali-lignins and influence upon vulcanization properties as well as physical and mechanical ones . . . . .	121
S. Kapetanović: Comment construire l'appareil a distillation "seche" de l' eau de rose? . . . .	127
D. Murko, Z. Pujić and M. Semiz: An investigation of the possibility of regeneration the kieselguhr that has been used for beer filtration . . . . .	135
Y. Škerlak: Chemistry and the new thermodynamic standard pressure. . . . .	139
H. Numić: Neutrino - ground state of the elementariness of the matter?. . . . .	141
L. Materić: Summary of the long term development study of chemical industry in Bosnia and Herzegovina up to year 2000. . . . .	153
F. Krleža: The role of specialized working groups of chemistry in national and continental chemical association and IUPAC. . . . .	159
information . . . . .	CI



Poslovna zajednica  
hemijske i  
petrohemijske  
industrije Sarajevo

fladikv 15/iv

Poslovna zajednica hemijske i petrohemijske industrije, HEP Sarajevo, je konstituisana na Osnivačkoj Skupštini, koja je održana 22.11.1984. godine.

U Poslovnu zajednicu je do sada udruženo ukupno 37 članica, uglavnom proizvodnih radnih organizacija iz bazne i prerađivačke hemijske proizvodnje, zatim iz naftne prerade i nemetala, kao i prometne, projektantske i istraživačko-razvojne organizacije. Osim radnih organizacija u Poslovnu zajednicu su, kao članice, ušle i tri složene organizacije udruženog rada: Sodaso, KHK i UNICEP.

Osnovni zadaci i ciljevi udruživanja su utvrđeni u Samoupravnom sporazumu o udruživanju u Poslovnu zajednicu, od kojih su najznačajniji:

1. Pripremanje, usklađivanje i ostvarivanje zajedničkih planova razvoja
2. Međusobno snabdijevanje i zajednički nastup na domaćem i svjetskom tržištu
3. Intenzivniji razvoj i unapređivanje naučno-istraživačkog rada, projektantske djelatnosti, obrazovanja kadrova, međusobnog poslovnog informisanja, i si.

Naglasak udruživanja je na međusobnoj saradnji i tješnjem povezivanju u cilju ostvarivanja što usklađenijeg i dinamičnijeg razvoja, kao i uspješnijeg poslovanja.