

YU ISSN 0367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVIA

**GLASNIK**  
**HEMICARA I TEHNOLOGA**  
**BOSNE I HERCEGOVINE**

**34/35**

SARAJEVO  
YUGOSLAVIA  
1987-1988

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 34-35 3-139 C1-C22

22.11.1988.

YU ISSN 0367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**GLASNIK**  
**HEMIČARA I TEHNOLOGA**  
**BOSNE I HERCEGOVINE**

**34/35**

SARAJEVO  
YUGOSLAVIA  
1987-1988

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 34-35 3-139 C1-C22  
22.11.1988.

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 Perdija, Arif Salkić

Sekretar - Secretary

Dragutin Murko

Članovi redakcionog odbora - Members of the Editorial Board

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

Članovi savjeta redakcije - Members of the Editorial Committee

E. Atlić, B. Galić, M. Glišević, Š. Hrasnica, M. Kekić, L. Materić, V. Milićević,  
M. Omanović, M. Savić, T. Škerlak, 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

KONSTANTE STABILNOSTI 1,3,4,5-TETRAHIDROKSICIKLOHEKSAN-1-  
-KARBOKSILATO-KOMPLEKSA INDIJUMA(III)

J. Savić, G. Aćamović-Đoković i M. Savić

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

Primljeno 14. jula 1988.

Konstante stabilnosti kompleksa indijuma(III) sa D(-)-1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-1-karboksilatom određene su potencimetrijski određivanjem koncentracije slobodnog liganda u rastvorima kompleksa. Mjerenja su vršena pri konstantnoj temperaturi od (298,2+0,1) K u perhloratnim rastvorima konstantne jonske sile 2,00 mol dm<sup>-3</sup>.

Stabilnost kompleksa indijuma (III) s mnogim ligandima još nije dovoljno ispitana, posebno ne s ligandima koji u svom molekulu sadrže cikloheksanski prsten i supstituente u njemu. Jedan od najpoznatijih ovakvih liganada jeste 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-1-karboksilat, anjon kiseline koja se nalazi u mnogim biljkama, kao što su list duvana i mrkve, zatim jabuke, breskve, kruške, šljive i dr. Do sada je ispitivana stabilnost kompleksa ovog liganda s lantanidima<sup>1</sup> i s jednim brojem dvovalentnih metalnih jona<sup>2,3</sup>, pa je nađeno, da su nastali kompleksi često manje stabilni nego što bi se očekivalo, što je pripisano voluminoznosti cikloheksanskog liganda i steričkim smetnjama.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sve upotrijebljene hemikalije bile su čistoće „pro analvsi“, izuzev D(-)-1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-1-karboksilne kiseline, koja je bila čistoće „purum“ (proizvodnja Fluka AG, Buchs SG), pa je prečišćavana rekristalizacijom iz apsolutnog alkohola.

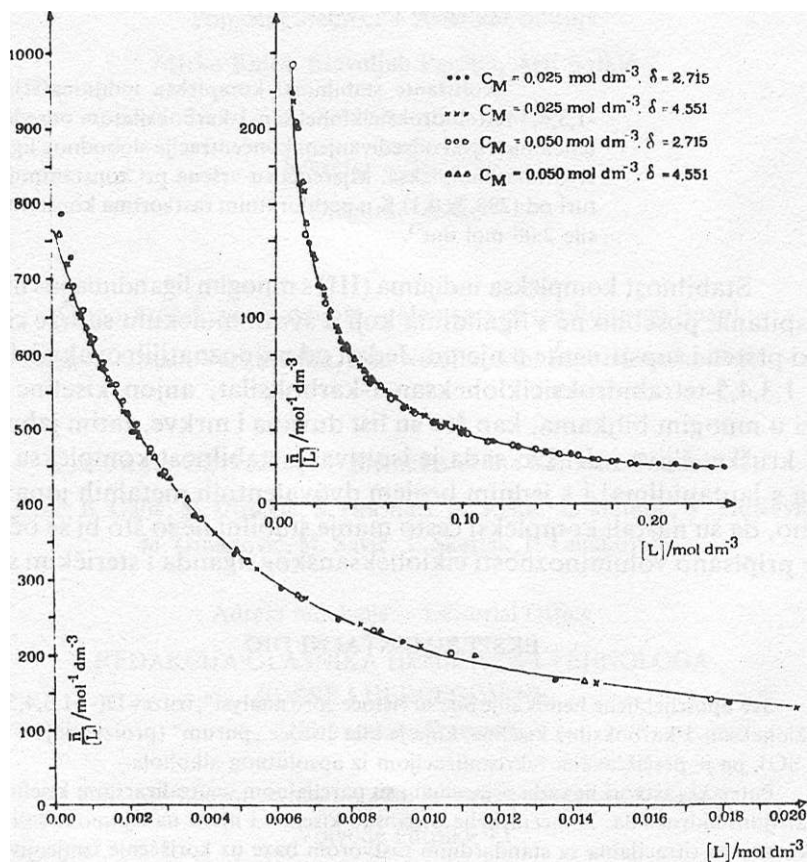
Puferski rastvori liganda pripremani su parcijalnom neutralizacijom kiseline rastvorom natrijum-hidroksida. Koncentracije organske kiseline i njene natrijumove soli u puferu provjeravane su titracijama sa standardnim rastvorom baze uz korišćenje izmjenjivača jona. Ostali reagensi, kao i tehnike mjerenja, aparatura, izračunavanja i oznake korišćene u ovom radu opisani su detaljno ranije<sup>4,5</sup>.

Koncentracija slobodnog Uganda ( $[L]$ ) i prosječan broj liganada vezanih na metalni jon ( $n$ ) određivani su na osnovu razlike u koncentraciji hidrogen-jona u puferkim rastvorima liganda i puferkim rastvorima kompleksa, uz korišćenje hinhidronskih elektroda. Titracije su izvođene u rastvorima sa dvije različite početne koncentracije metalnog jona (0,025 odnosno 0,050 mol dm<sup>-3</sup>) i s puferkim rastvorima dvije različite kiselosti (odnos koncentracije organske kiseline i njene natrijumove soli u puferu iznosio je  $\delta = 2,715$  odnosno 4,551). Jonska jakost rastvora  $I = 2,00$  mol dm<sup>-3</sup> postizana je dodatkom rastvora natrijum-perhlorata.

Mjerene elektromotorne sile bile su stabilne i kod ponovljenih titracija mogle su se reprodukovati unutar 0,2-0,3mV. Svaka titracija ponovljena je najmanje tri puta, i kod izračunavanja  $n$  i  $[L]$  korišćene su srednje vrijednosti izmjerenih elektromotornih sila.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Na si. 1. prikazane su eksperimentalno dobijene vrijednosti  $n/[L]$  u zavisnosti od koncentracije slobodnog liganda  $[L]$ .



Slika 1. Zavisnost  $n/[L]$  od  $[L]$  za indijum(III)-1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-1-karboksilat

Sa slike se može vidjeti da postoji dobro slaganje između rezultata dobijenih sa dva pufera rastvora različite kiselosti i sa dvije različite koncentracije metalnog jona, tako da se hidroliza indijum(III)-jona ili nastajanje njegovih polinuklearnih kompleksa u opisanim eksperimentalnim uslovima moglo zanemariti.

Konstante stabilnosti nastalih kompleksa određene su grafički metodom Fronaeus-a<sup>6</sup> a zatim rafinisane pomoću računara primjenom programa Gauss Z7. Grafički i računski dobijene vrijednosti kumulativnih konstanti stabilnosti kompleksa i njihove standardne greške date su u tabeli 1.

Tabela 1. Konstante stabilnosti kompleksa indijuma(III) sa 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-1-karboksilatom

	Vrijednost dobijena grafički	Vrijednost dobijena računski ± standardna greška
$\log (\beta_1/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3)$	2,90	2,88 ± 0,02
$\log (\beta_2/\text{mol}^{-2} \text{ dm}^6)$	5,38	5,38 ± 0,02
$\log (\beta_3/\text{mol}^{-3} \text{ dm}^9)$	7,04	7,03 ± 0,02
$\log (\beta_4/\text{mol}^{-4} \text{ dm}^{12})$	8,46	8,41 ± 0,02

Iz dobijenih vrijednosti se vidi da u ispitivanom području koncentracije slobodnog liganda do oko 0,2 mol dm<sup>-3</sup> indijum(III) gradi četiri kompleksa (ML<sup>2+</sup> do ML<sub>4</sub>) manje stabilnosti.

Uporedivanjem dobijenih vrijednosti konstanti s konstantama stabilnosti drugih karboksilato-kompleksa indijuma (III)<sup>4,8</sup>, može se zaključiti da stabilnost monoligandnih kompleksa indijuma(III) (konstanta (3i) uglavnom slijedi red baznosti liganda, tj.:

formijati «metoksiacetati «s etoksiacetati «1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilati  
«hidroksiacetati <2-hidroksipropionati <3-hidroksipropionati ~ acetati «propionati

Međutim, stabilnost viših kompleksa indijuma(III) (konstanta (04) s tetrahidroksicikloheksankarboksilatom izgleda da raste nešto brže i pokazuje izvjesno odstupanje od reda baznosti liganda (hidroksiacetati < 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilati < 2-hidroksipropionati ~ 3-hidroksipropionati < acetati), što se vjerovatno može pripisati stabilizujućem uticaju hidroksilgrupa u molekulu ovog liganda.

#### LITERATURA

1. 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
2. J. S a v i ć i M. S a v i ć, Glasnik hem. i teh. BiH, 26 (1979) 5

3. G. D o k o v i c i J. S a v i c, Glasnik hem i teh. BiH. **27/28**(1980-81) 13
4. J.Savic and M.Savic, Glasnik hem. i teh. BiH. 19/20( 1971-72) 31; ibid. ,21/22(1973-74) 25
5. H.Thun and F. V e r b e e k, J. Inorg.Nucl.Chem., 27(1965) 1813
6. S. F r o n a e u s, Acta Chem.Scand., 4(1950) 72
7. R. S. T o b i a s and M. Y a s u d a, Inorg.Chem., 2(1963) 1307
8. A. E. M a r t e n and R. M. S m i t h, Critical Stability Constants, Volume 3: Other Organic Ligands, Plenum Press, New York, 1977

## SUMMARY

**THE STABILITY CONSTANTS OF 1,3,4,5-TETRAHYDROXYCYCLOHEXANE-1-CARBOXYLATE COMPLEXES OF INDIUM (III)**

J. Savić, G. Aćamović-Đoković, and M. Savić

The stability constants of 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexane-1-carboxylate of indium(III) were determined potentiometrically. The measurements were carried out at a constant ionic strength  $\mu=2,00 \text{ mol dm}^{-3}$  (NaClO<sub>4</sub>) and a constant temperature of  $(298,2 \pm 0,1) \text{ K}$ . The stability constants were obtained by Fronaeus' graphical method and refined to R.S.Tobias. The following values of cumulative stability constants were obtained:

$$\begin{aligned} \log ( \beta_1 / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 ) &= 2,88 \pm 0,02; \quad \log ( \beta_2 / \text{mol}^{-2} \text{dm}^6 ) = 5,38 \pm 0,02; \\ \log ( \beta_3 / \text{mol}^{-3} \text{dm}^9 ) &= 7,03 \pm 0,02; \quad \log ( \beta_4 / \text{mol}^{-4} \text{Mm}^{12} ) = 8,41 \pm 0,02. \end{aligned}$$

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

Received July 14. 1988.

GLASNIK HEMICARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, 34/35 (1987-88)  
BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG., Sarajevo  
(Y u g o s l a v i a) 34/35 (1987-88)

GHTBH 114

YU ISSN 0367.4444  
54.43-543.422  
*Original Scientific Paper*

## PONAŠANJE PIRAZOLONSKE BOJE TARTRAZINA I BENZTIAZOLNE BOJE TITAN-ŽUTOG U SULFATNO-KISELIM I VODENIM RASTVORIMA

M. Savić i J. Savić

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu,  
71000 Sarajevo, Bosna i Hercegovina, Jugoslavija

Primljeno 10. oktobra 1988. godine

Spektrofotometrijski su ispitane neke spektralne i kiselinsko-bazne osobine pirazolonske boje tartrazin i benzotiazolne boje titan-žuto u širokoj oblasti kiselosti od koncentrovanesulfatne kiseline do koncentrovanih rastvora natrijum-hidroksida. Ispitani su pojavni oblici boja i određene njihove konstante kiselosti.

Bojene supstance tartrazin i titan-žuto služe kao reagensi u volumetriji i spektrofotometriji, kao biološke boje, boje za namirnice i boje za prirodna i vještačka vlakna. Zbog toga je bilo interesantno poznavanje njihovih spektralnih osobina i ponašanja u sredinama različitog aciditeta, što je i bilo predmet ovog istraživanja.

### EKSPERIMENTALNI DIO

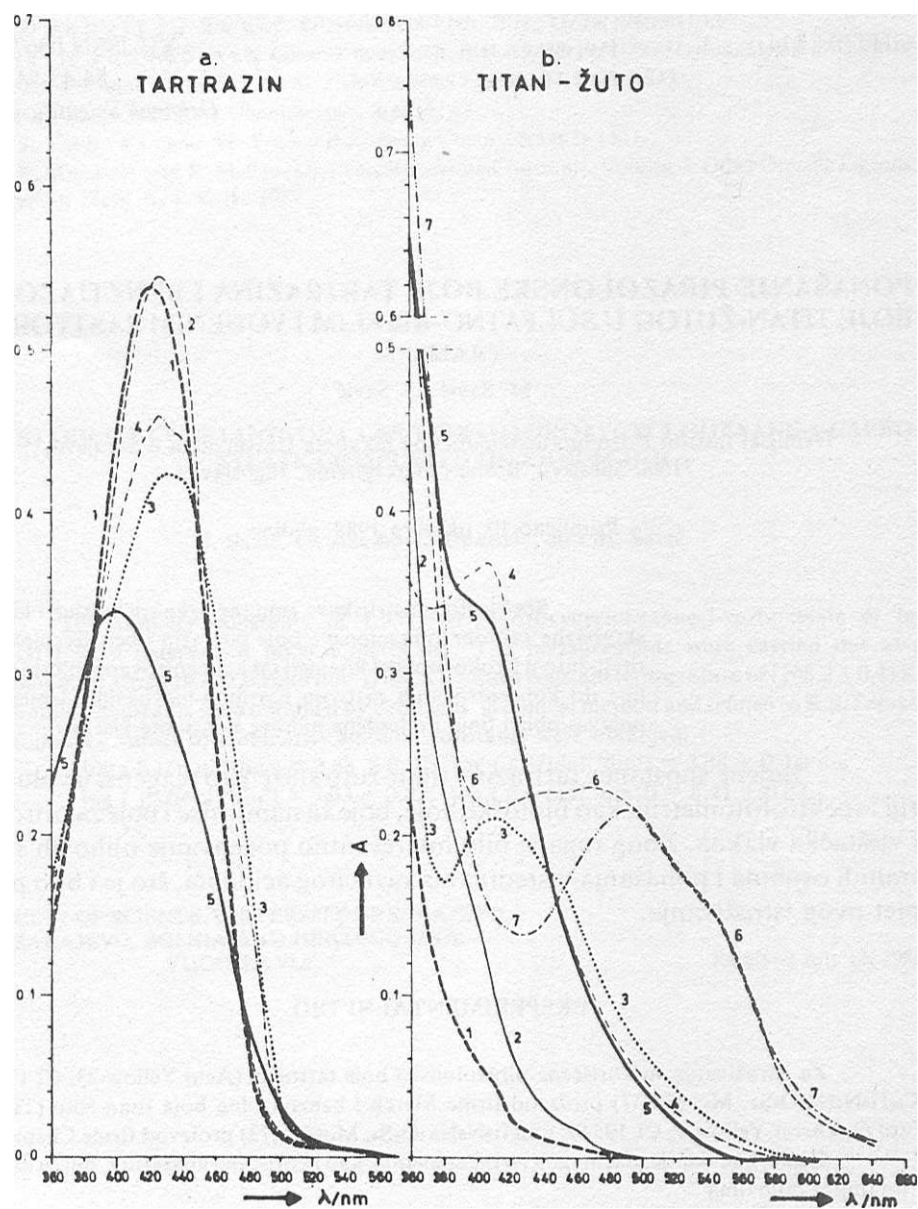
Za istraživanje su korišćene pirazolonska boja tartrazin (Acid Yellow 23, CI 19140,  $C_6H_9N_4Naj09S_2$ , Mr=534,37) proizvod firme Merck i benzotiazolna boja titan-žuto (Tiazol-žuto G, Direct Yellow 9, CI 19540, CzsHivNsNazOčS-i, Mr=695,73) proizvod firme Chemapol.

Ostale hemikalije, način rada i izračunavanja, kao i korišćena aparatura, bili su isti kao i u ranijim radovima<sup>1-4</sup>.

### REZULTATI I DISKUSIJA

Spektri apsorpcije tartrazina i titan-žutog u različitim oblastima aciditeta prikazani su na slici 1., a nađeni pojavni oblici, njihove konstante kiselinske disocijacije (izražene kao pKa) i strukturne formule dati su u tabeli 1, gdje slovo B označava osnovni dio molekula boja.





1. — Apsorpcioni spektri rastvora ispitivanih boja koncentracije  $2,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  ( $b=1$  cm) u zavisnosti od kiselosti sredine  
 Tartrazin. Krive: (1)  $H_0=-9,40$ ; (2)  $H_0=-7,50$ ; (3)  $H_0=0,00$ ; (4)  $\text{pH}=6,41$   
 (5)  $\text{pH}=13,24$ .  
 Titan-žuto. Krive: (1)  $H_0=-9,87$ ; (2)  $H_0=-6,03$ ; (3)  $H_0=-1,10$   
 (4)  $\text{pH}=2,20$ ; (5)  $\text{pH}=6,56$ ; (6)  $\text{pH}=13,52$ ; (7)  $H_- = 14,90$ .



boje, što znači da je pirazolonski prsten glavni hromoforni faktor u molekulu i da reakcije protonizacije i kiselinske disocijacije malo utiču na apsorpciju pojavnih oblika ove boje.

Pošto su sulfo-grupe u molekulu tartrazina potpuno disosovane i u najkiselijoj sredini, kao mogući kiselinsko-bazni reakcion centri kod ove boje pojavljuju se dva heterociklična nitrogena, oksigen karbonilne grupe, nitrogen azo-grupe i karboksilna grupa. Smatramo da se kod prve tri ravnoteže tartrazina radi o reakcijama deprotonizacije protonizovanog nitrogena azo-grupe, oksigena karbonilne grupe i heterocikličnog nitrogena, dok u četvrtoj ravnoteži dolazi do kiselinske disocijacije karboksilne grupe, koja je otežana vjerovatno građenjem hidrogenskog mosta između karboksilne grupe i susjednog nitrogena. Zbog prisutnih disosovanih sulfo-grupa prva tri pojavna oblika tartrazina su bipolarni joni, četvrti oblik je dvovalentni, a peti pojavni oblik trovalentni anjon.

U pogledu zavisnosti pKa od efektivnog naboja pojavnih oblika tartrazina može se uočiti samo jedna vrlo gruba linearnost.

Titan-žuto je tiazolna boja koja u molekulu ima dva benzotiazolna prstena, jednu azo-hidrazonsku grupu i dvije sulfo-grupe. Pri promjeni kiselosti sredine moguće su samo reakcije protonizacije, odnosno deprotonizacije protonizovanog nitrogena heterocikličnih prstenova, zatim nitrogena hidrazonske i azo-grupe, kao i heterocikličnih atoma sumpora.

Iz strukturne formule titan-žutog vidi se da u sredini molekula postoji mogućnost rotacije dijelova molekula oko jednostrukih C – N ili N – N veza, što kvari planarnost molekula i skraćuje konjugovani lanac veza. Isto tako, pozitivni naboji na protonizovanim atomima nitrogena hidrazonske grupe i nitrogena heterocikličnih prstenova smanjuju elektrondonorno djelovanje nitrogena, uslijed čega su prvih pet pojavnih oblika titan-žutog blijedo-žute do žuto-zelene boje. Do produbljanja boje dolazi tek u jako alkalnoj sredini, tj. kod dva posljednja pojavna oblika titan-žutog, vjerovatno uslijed pojačanog elektrondonornog djelovanja deprotonizovanih atoma nitrogena.

U pogledu kiselinsko-baznog ponašanja pojedinih pojavnih oblika titan-žutog smatramo da se prve dvije ravnoteže odnose na procese deprotonizacije protonizovanih heterocikličnih atoma sumpora, treća ravnoteža na procese deprotonizacije protonizovanog nitrogena azo-grupe, a posljednje tri ravnoteže na procese deprotonizacije protonizovanih heterocikličnih nitrogena i nitrogena hidrazo-grupe. Zbog prisustva potpuno disosovanih sulfo-grupa, prvih šest pojavnih oblika titan-žutog su bipolarni joni, dok je sedmi pojavni oblik dvovalentni anjon.

I kod titan-žutog se takođe uočava jedna vrlo gruba linearna zavisnost između vrijednosti pKa kiselinsko-baznih ravnoteža i efektivnog naboja odgovarajućih pojavnih oblika boje.

## LITERATURA

- <sup>1</sup> M a r o n i, P. et C a i m o n, J.P., Bull. Soc. Chim. Fr., (1964) 519.
- <sup>2</sup> B r y s s o n, A. and M a t t h e w s, R.W., Austral. J. Chem., 14 (1961) 237.
- <sup>3</sup> S a v i c, M. i S a v i c, J., Glas. hem. tehn. BiH, 23/24 (1975/76) 35.
- <sup>4</sup> S a v i c, M. i S a v i c, J., *ibid.*, 29/30 (1982/83) 3.

## SUMMARY

## THE COMPORTEMENT OF THE PYRAZOLIC DYE TARTRAZINE AND THE BENZTHIAZOLIC DYE TITAN YELLOW IN AQUEOUS AND MIXED WATER-SULPHURIC ACID SOLUTIONS

M. Savic and J. Savic

The spectral and the acid-base properties of the pyrazolic dye Tartrazine and the benzthiazolic dye Titan Yellow in aqueous and mixed water-sulphuric acid media were explored by measuring the absorption spectra and the curves absorbance vs.  $H_0$  or pH in the large range of acidity from the concentrated sulphuric acid to the concentrated sodium hydroxide solutions. The values of the acidity constants for the individual acidic species of the explored dyes were calculated.

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

Received, Oktober 10. 1988.

KISELINSKO-BAZNE OSOBINE ROZOLNE KISELINE U VODENIM I  
MIJEŠANIM SISTEMIMA VODA—METANOL I VODA—ETANOL

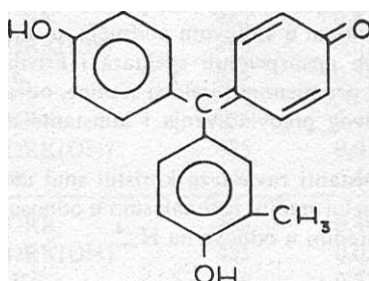
V. Đurkin i B. Radović

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET U SARAJEVU,  
SARAJEVO, JUGOSLAVIJA

Primljeno 2. septembra 1988.

Spektrofotometrijski smo pratili kiselinsko-bazne osobine rozolne kiseline u širokom području aciditeta, u vodenim i miješanim sistemima voda—metanol i voda—etanol, u kojima je zapreminski udio alkohola iznosio 20%, odnosno 40%. Određenje broj pojavnih oblika, oblasti njihovog preovladivanja i stabilnosti kao i konstante ravnoteža između pojedinih oblika.

Rozolna kiselina<sup>1</sup> (metil-aurin) je prva sintetizirana boja (Runge, 1834.g.). Spada u grupu trioksitriphenilmetanskih boja.



Slika 1. Rozolna kiselina

Koristi se kao indikator u acidimetriji. Interval promjene boje, iz žute u crvenu, je između pH 6,2 i 8. To je kristalna supstanca koja se slabo rastvara u vodi, dobro u alkoholu, alkalnim hidroksidima i rastvorima sirćetne kiseline.

U ovom radu ispitivan je uticaj metanola i etanola na kiselinsko-bazne osobine rozolne kiseline, jer je poznato da stepen disocijacije kiseline, odnosno baze, zavisi, kako od osobina same supstance, tako i od sposobnosti rastvarača da primi ili preda proton, od njegove relativne permitivnosti i konstantne autoprotolize.

Metanol i etanol posjeduju osobine polarnih rastvarača i dobro se miješaju sa vodom, ali imaju nižu relativnu permitivnost od vode ( $\epsilon_{\text{metanol}} = 32,6$ ;  $\epsilon_{\text{etanol}} = 24,3$  na 298 K). Obzirom da se reakcije između kiselina i baza često odvijaju i u miješanim, odnosno nevedenim rastvaračima, ova ispitivanja vršena su sa ciljem da se ustanovi da li i u kolikoj mjeri promjena sastava rastvarača, odnosno relativne permitivnosti utiče na proton-donorske osobine rozolne kiseline.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

**Reagensi:** Sve hemikalije, korištene u ovom radu, bile su čistoće „pro analvsi“. Rozolna kiselina (Rosolsaure) bila je proizvod firme Merck.

Priređen je rastvor boje, koncentracije  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , rastvaranjem tačno određene količine boje u destilovanoj vodi uz dodatak par kapi rastvora natrijum-hidroksida ( $c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), prije razblaživanja do određenog volumena.

**Aparatura:** Apsorbanciju smo mjerili na spektrofotometru UNICAM SP 500, Model 2, a pH rastvora na pH-metru ISKRA MA 5705, sa kombinovanom elektrodom.

**Postupak:** Pripravljene su serije proba u kojima je koncentracija rozolne kiseline bila  $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Kiselost proba, koja se kretala od  $H_0 = -9,25$  do  $H_- = 16,5$  u vodenim sistemima, a u miješanim sistemima voda—alkohol od  $H_0 = -5$  do  $H_- = 15,75$ , postizana je pomoću koncentrirane sultatne kiseline poznate koncentracije, pomoću fosfatnih pufera i rastvora natrijum-hidroksida, takođe poznate koncentracije. Koncentracija metanola i etanola, u miješanim sistemima, iznosila je 20 i 40 volumnih procenata. Jonska sila u puferovanim probama bila je  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Probe su termostahirane 30 minuta na  $298 \pm 0,2 \text{ K}$ , prije očitavanja apsorbanci. Apsorbancija boje u sultatno-kiselim rastvorima mjerena je u odnosu na sultatnu kiselinu iste koncentracije kao u mjernoj probi, a u puferovanim i jako baznim rastvorima, u odnosu na vodu. Spektri su snimani u vidljivom području, u staklenim kivetama od 1 cm.

Na osnovu dobivenih apsorpcionih spektara i krivih koje prikazuju promjenu apsorbancije u maksimumu sa promjenom kiselosti sredine, određen je broj pojavnih oblika rozolne kiseline, oblasti njihovog preovlađivanja i konstante ravnoteža između pojedinih oblika.

Za izračunavanje konstanti ravnoteža koristili smo metode Maroni i Calmon-a<sup>2</sup>. Konstante ravnoteža u jako kiseloj sredini računali smo u odnosu na Hammett-ovu<sup>3</sup> funkciju kiselosti  $H_0$ , a u jako baznoj sredini u odnosu na  $H_-$ <sup>4</sup>.

#### REZULTATI I DISKUSIJA

Iz strukturne formule vidimo da je rozolna kiselina diprotonska,  $H_2RK$ . U rastvorima, u oblasti aciditeta od  $H_0 = -10$  do  $H_- = 16,5$  pojavljuje se u pet oblika.

Prvi oblik je monokatjon  $\text{E}^+\text{bRK}^+$  koji je stabilan u sulfatno-kiselim rastvorima u kojima je  $\text{H}^+\text{O} < -4$ . Najvjerojatnije je nastao protoniranjem oksigena hinoidnog prstena. Rastvori ovog oblika su žuti sa maksimumom apsorpcije na 480 nm.

Drugi oblik je, takode žuti, neutralni  $\text{H}_2\text{RK}$  sa maksimumom apsorpcije na 485 nm i u vodenim i u miješanim sistemima. Ovaj oblik preovlađuje u kiseloj sredini u kojoj se koncentracija sulfatne kiseline kreće od 2,25 do 8,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  ( $\text{H}^+\text{O}$  od -1 do -4).

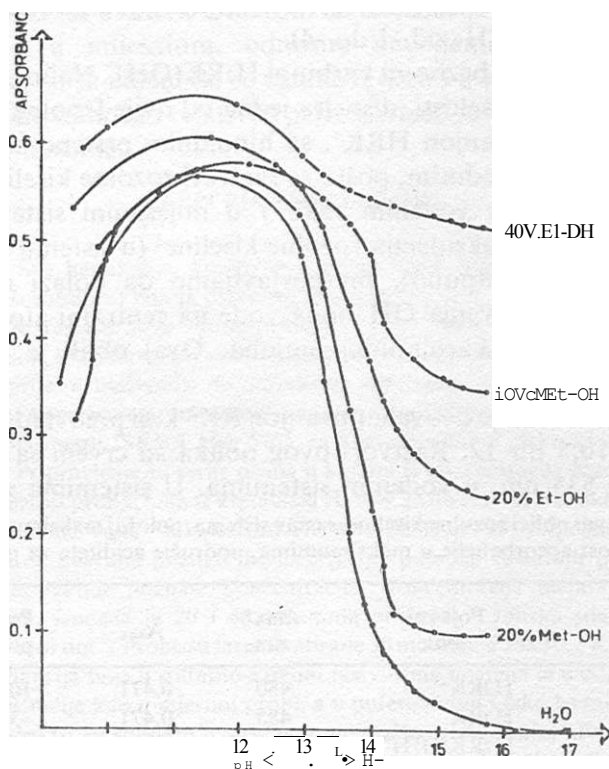
Treći oblik je bezbojni karbinol  $\text{H}_2\text{RK}(\text{OH})^-$ . Naime, za očekivati bi bilo da, smanjenjem kiselosti, disocira jedna od dvije fenolne -OH grupe i da nastaje jednovalentni anjon  $\text{HRK}^-$ , sa hinoidnim prstenom, pa bi rastvori morali biti obojeni. Međutim, pošto se rastvori rozolne kiseline reverzibilno obezbojavaju, kako u vodenim tako i u miješanim sistemima, čime je isključena eventualna oksidacija rozolne kiseline<sup>5</sup> (u sistemu sa 40% etanola obezbojavanje nije potpuno), pretpostavljamo da dolazi do hidrolitičke reakcije<sup>6</sup>, odnosno vezivanja  $\text{OH}^-$  jona vode na centralni atom karbona, uz nastajanje bezbojnog karbinolnog anjona. Ovaj oblik je stabilan u pH području između 4 i 7.

Četvrti oblik je dvovalentni anjon  $\text{RK}^{2-}$  koji preovlađuje u uskom pH području od 10,5 do 12. Rastvori ovog oblika su crveni sa maksimumom apsorpcije na 535 nm, u vodenim sistemima. U sistemima voda-metanol i Tabela 1. — Pojavni oblici rozolne kiseline, sastav sistema, položaj maksimuma apsorpcije, vrijednost apsorbancije u maksimumima, područje aciditeta za pojedine oblike

Rastvarač	Pojavni oblik	max/ nm	$A_{\text{max}}$	Područje $\text{H}^+\text{O}$ pH pojavnih oblika
voda	$\text{H}_3\text{RK}^+$	480	0,471	-10 do -3,90
	$\text{H}_2\text{RK}$	485	0,471	-3,90 do 1,0
	$\text{H}_2\text{RK}(\text{OH})^-$	485	0,014	4,0 do 7,0
	$\text{RK}^{2-}$	535	0,565	10,5 do 12,0
voda — 20% metanol	$\text{H}_2\text{RK}$	485	0,480	-3,9 do 1,0
	$\text{H}_2\text{RK}(\text{OH})^-$	485	0,014	4,0 do 7,0
	$\text{RK}^{2-}$	540	0,569	10,0 do 13,0
voda — 40% metanol	$\text{H}_2\text{RK}$	485	0,490	-3,9 do 1,0
	$\text{H}_2\text{RK}(\text{OH})^-$	485	0,022	4,0 do 7,0
	$\text{RK}^{2-}$	540	0,579	10,0 do 13,0
voda — 20% etanola	$\text{H}_2\text{RK}$	485	0,485	-4,0 do 0
	$\text{H}_2\text{RK}(\text{OH})^-$	485	0,027	4,0 do 7,0
	$\text{RK}^{2-}$	540	0,606	10,0 do 13,0
voda — 40% etanol	$\text{H}_2\text{RK}$	485	0,498	-4,0 do 0
	$\text{H}_2\text{RK}(\text{OH})^-$	485	0,048	4,0 do 7,0
	$\text{RK}^{2-}$	540	0,639	10,0 do 13,0

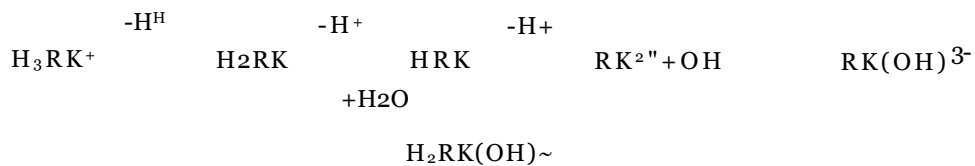
voda-etanol maksimum apsorpcije je na 540 nm a vrijednost apsorpcije u maksimumu raste sa porastom količine dodanog alkohola (tab. 1.).

U jako alkalnim rastvorima ( $\text{pH} > 12$ ) ponovo se stvara bezbojni karbinol  $\text{RK}(\text{OH})_3^-$ . U vodenim sistemima obezbojavanje je potpuno završeno kod  $\text{H}^- = 16,5$ , dok je u sistemima voda-alkohol slabije što je koncentracija alkohola veća (si. 2.).



Slika 2. — Uticaj metanola i etanola na ravnotežu  $\text{RK}^{2-} \rightleftharpoons \text{-RK}(\text{OH})_3$

Ravnoteže između pojedinih oblika rozolne kiseline, u ispitivanoj oblasti aciditeta možemo prikazati na slijedeći način:



$\text{pK}_a$  vrijednosti za ravnotežu rozolne kiseline u vodenim i miješanim sistemima, u ispitivanoj oblasti aciditeta, date su u tabeli 2.



Tabela 2. — Konstante ravnoteža (pKa) rozolne kiseline u vodenim i miješanim sistemima voda—alkohol

Ravnoteža rastvarač	£	$H_3RK + H_2RK$	$H_2RK \rightleftharpoons H_2RK(OH)^-$	$H_2RK(OH)^- \rightleftharpoons RK^{2-}$	$RK^{2-} \rightleftharpoons RK(OH)^{3-}$
Voda	78,5	pKa1 = -7,08	pKa2 = 1,89±0,02	pKa3 = 8,84±0,05	pKa4 = 13,51±0,04
voda—20% metanol co= 16,34 %	70,5		pKa2 = 1,95±0,01	pKa3 = 9,41±0,01	pKa4 = 13,69±0,06
voda—40% metanol co= 33,60 %	63		pKa2 = 2,08±0,03	pKa3 = 9,53±0,03	pKa4 = 14,14±0,07
voda—20% etanol 16,26 %	69		pKa2 = 1,87±0,03	pKa3 = 9,17±0,05	pKa4 = 13,78±0,01
voda—40% etanol «» = 33,35 %	59		pKa2 = 1,90±0,03	pKa3 = 8,87±0,05	pKa4 = 13,14±0,05*

\* — Rezultat nije pouzdan

C3  
m  
r  
Z  
90  
9  
N  
Z  
m  
Q  
Z  
m  
pa  
O  
N  
O  
r:  
2:  
m  
on  
m  
r  
Z  
m

Iako je u miješanim sistemima voda—alkohol relativna permitivnost rastvora niža nego u vodenim (tabela 2.), na osnovu dobivenih pKa vrijednosti možemo zaključiti da metanol i etanol, u navedenim koncentracijama, ne utiču u većoj mjeri na kiselinsko-bazne osobine rozolne kiseline.

U sistemima voda—metanol proton-donorska svojstva rozolne kiseline su nešto slabije izražena nego u vodenim sistemima, pa konstante aciditeta, za posmatrane ravnoteže, imaju niže vrijednosti nego u vodi, zavisno od sadržaja metanola.

U etanolnim rastvorima sa 20% alkohola samo su ravnoteže  $\text{HRK}(\text{OH})^{\text{III}}$  i  $\text{RK}^2 \sim \text{RK}(\text{OH})^3$  pomaknute u bazičnije područje. Vrijednost konstante ravnoteže  $K_4$ , za sistem sa 40% etanola, nije pouzdana postoje obezbojavanje sporo i u najalkalnijem području preovladava oblik  $\text{RK}^2 \sim$ .

#### LITERATURA

- <sup>1</sup> K o g a n, I.M., Himija krasitelei, Moskva, 1956, 287.
- <sup>2</sup> M a r o n i, P. et C a l m o n, J.P., Bul. Soc. Chim. Fr, (1964) 519.
- <sup>3</sup> R j a b o v a, R.S., M e d v e t s k a j a, I.M. and V i n n i k, M.I., Russ. J. Phys. Chem., 40 (1966) 182.
- <sup>4</sup> Y a g i h, G., J. Phys. Chem., 71 (1967 a) 1034.
- <sup>5</sup> Kratkaja himičeskaja enciklopedija, Moskva, 1965, 698.
- <sup>6</sup> B o d f o r s s, S., A h r r i a n d, S. u n d C i g e n. R., Z. phys. Chem., 203 (1954) 73.

#### SUMMARY

#### THE ACID-BASE CHARACTERISTICS OF THE ROSOLIC ACID IN AQUEOUS AND MIXED WATER-METHANOL AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS

V. Durkin and B. Radovic

The acid-base behaviour of the rosolic acid in aqueous and mixed water-methanol and water-ethanol solutions was investigated spectrophotometrically. The content of alcohol, in the mixed systems, was 20 and 40 volume percents, respectively. The investigations were made in the acidity region from  $\text{H}_0 = -10$  to  $\text{H}_- = 16$ . The values of the dissociation constants for the individual acid-base equilibria of the rosolic acid were calculated from the absorbance vs. ( $\text{H}_0$ , pH,  $\text{H}_-$ ) curves according to the method described by Maroni and Calmon.

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

Received September 2, 1988

## KONVERZIJA DIETILETERA NA Y ZEOLITIMA

N. Čegar, B. Skundrić, M. Spanić, J. Penavin

Tehnološki fakultet, Univerzitet Banja Luka, Jugoslavija

Primljeno 1. augusta 1988.

Ispitivana je kinetika katalitičke konverzije dietiletera u statičkom sistemu na zeolitu NaY u kojem je izvršena djelimična zamjena natrijuma kationima dvovalentnog nikla i kobalta. Reakcija je vođena u gasnoj fazi, u temperaturnom intervalu od 490-620 K.

Porast kiselosti površina Y zeolita u prisustvu kationa nikla i kobalta omogućuje brzu reakciju transformacije dietiletera. Voda koja nastaje u reakciji kao i ona koja se doda u sistem utiče na kinetički tok reakcije, što je posljedica povećanja broja Brønstedovih kiselih centara, odnosno transformacije Lewisovih u Brønstedove kisele centre. Iz kinetičkih podataka proizilazi daje konverzija dietiletera u eten i etanol simultani proces.

Poznato je da su eteri relativno neaktivna jedinjenja, a raskidanje eterske veze u homogenim sistemima je moguće u prisustvu koncentrovanih kiselina i pri visokim temperaturama. Katalitička konverzija etera u heterogenim sistemima, odnosno u prisustvu „čvrstih kiselina“ nije dovoljno ispitana.

Ulogu kiselog katalizatora mogu preuzeti i zeoliti, koji se kao katalizatori koriste u procesu krekinga ugljovodonika, alkilacije, hidrogenacije, dehidrogenacije, izomerizacije, dehidratacije<sup>1,2</sup> i dr. Kiseli centri<sup>3,4</sup> na površini zeolita su strukturne hidroksilne grupe, koje djeluju kao donori protona (Brønstedovi kiseli centri) i Lewisovi kiseli centri<sup>5</sup> kao što su trikoordinirani aluminijum (Al<sup>3+</sup>), te kationi metala. Karakter, broj i lokacija kiselih aktivnih centara zavise od strukture zeolita, tipa prisutnog kationa, odnosa Si/Al, kao i o uslovima aktiviranja<sup>6</sup>. Na aktivnost, odnosno kiselost zeolitnog katalizatora, može, između ostalog, značajno uticati valencija,

Napomena: Ovaj rad je izrađen uz materijalnu pomoć SLZ-a nauke BiH.

ionski radius, hidroliza vode na prisutnim kationima<sup>7,8</sup> ili prevođenje zeolita u H-formu<sup>9</sup>.

U literaturi smo našli podatke da je dehidracija nižih alifatskih etera na zeolitima studirana praktično samo u kontekstu studija mehanizma dehidracije nižih alifatskih alkohola. Tako su Derouane i sar.<sup>10</sup> ispitujući konverziju metanola i etanola na sintetskom zeolitu H-ZSM-5 ispitivali i mehanizam dehidracije etera. J.P. van den Berg i sar.<sup>11</sup> smatraju da se konverzija dimetiletera na H-ZSM-5 zeolitu u eten i propen odvija preko intermedijarnog trialkiloksonium iona. Kimura i sar.<sup>12</sup> su proučavali dehidraciju etanola i dietiletera na H-formi zeolita Y i utvrdili da su Brønstedovi kiseli centri usloveli katalitičku aktivnost ispitanog katalizatora. Sva ova ispitivanja su urađena u protočnim sistemima.

Svrha naših istraživanja je bila da ispitamo katalitičku konverziju dietiletera u statičkom sistemu na zeolitu koji pored kompenzacionog natrijuma sadrži i katione prelaznih metala.

Kinetiku katalitičke konverzije dietiletera smo ispitivali na zeolitu NaY, u kome je izvršena djelimična supstitucija natrijuma sa kationima nikla i kobalta. Uvođenjem pomenutih kationa smo dobili katalizatore koji imaju veći broj kiselih aktivnih centara.

Posebno je ispitan uticaj vode koja se dodaje u reakcijski sistem na brzinu i kinetički tok katalitičke konverzije dietiletera.

#### EKSPERIMENTALNI RAD

Kao osnovni katalizator korišten je sintetski zeolit Y tipa (proizvod firme Linde) sa odnosom Si/Al=2,37. Ionska zamjena je izvršena sa 10%-tnim rastvorima soli (nitrata i sulfata) divalentnog nikla ili kobalta na sobnoj temperaturi u toku 24 sata. Poslije izvršene zamjene, zeoliti su ispirani deioniziranom vodom do negativne reakcije na sulfate i nitrata i sušeni na 383 K.

Stepen zamjene natrijuma kationima nikla i kobalta određen je atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Specifične površine zeolita određene su BET metodom, apsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota.

Dobijeni podaci su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. — Karakteristike katalizatora

katalizator	stepen zamjene Na <sup>+</sup> u %	specif. površina m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	onečišćenja/ppm			
			Fe(II)	Cr(III)	Ca(II)	Mg(II)
NaY		830,20	–	–	700	–
NiNaY	60,30	605,20	31,00	7,10	400	1200
CoNaY	52,40	638,00	3200	1100	330	1300

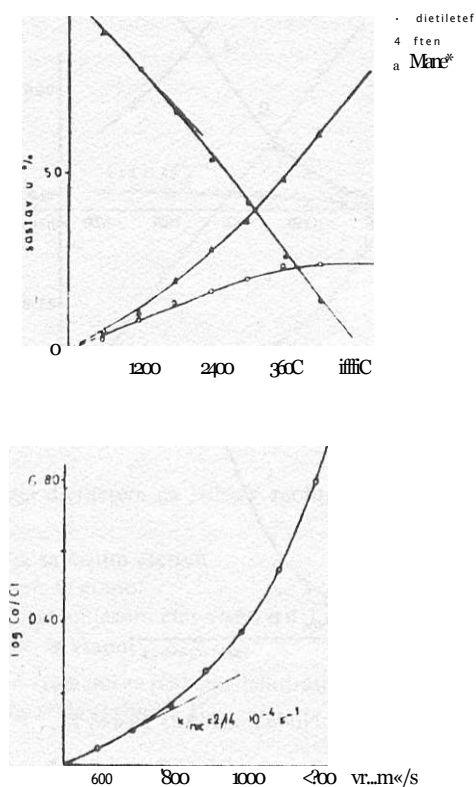
Kinetika konverzije dietiletera u gasnoj fazi katalizirana pripremljenim zeolitima je praćena u statičkom sistemu na aparaturi koja je rani je opisana<sup>13</sup>. U radu su korišćeni dietileter i etanol visokog stepena čistoće (između 99,5 i 99,8%) firme Merck. Darmstadt, te eten čistoće 99.7% firme Merck Schuchardt.

Analiza reakcione smjese je vršena gasnomi hromatografijom, korištenjem dvometarskih kolona punjenih sa Parapak S (80-100 meša) i Carbowax 20 M (60-80 meša).

Količina katalizatora u svim kinetičkim eksperimentima je iznosila 0,10 g, a prije svakog eksperimenta je termički aktiviran. Uslovi aktiviranja su bili isti i odvijali su se na 673 K uz vakuum od  $10^{-6}$  kN m<sup>-2</sup> u toku 4 sata. Pritisak reaktanta u reakcionom sudu na sobnoj temperaturi je iznosio 6,4 kN m<sup>-2</sup>.

## REZULTATI

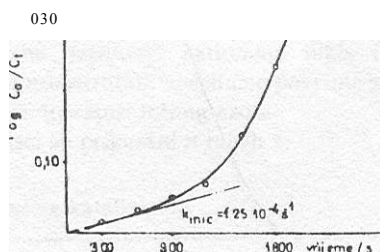
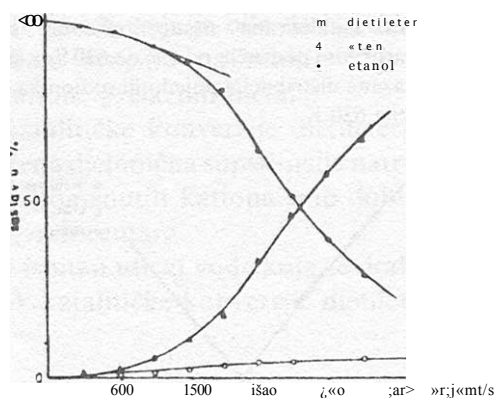
Konverzija dietiletera katalizirana nesupstituiranim Y zeolitima odvija se optimalnom brzinom u temperaturnom području od 596 do 620 K, a kao produkti nastaju eten, etanol i voda. Na slici 1. je prikazana distribucija pojedinih sudionika u reakciji u zavisnosti od vremena, na temperaturi reakcije 620 K.



Slika 1. — Dehidracija dietiletera na NaY zeolitu, T=620 K

Brzina nastajanja etena i etanola u samom početku reakcije je približno ista, ali sa vremenom napredovanja reakcije brzina nastajanja etena naglo raste. Nastali etanol se istovremeno dehidratizira u eten i dietileter i nakon određenog vremena, što zavisi od temperature reakcije, i etanol i dietileter se transformišu u eten. Iz slike 1. se vidi, da reakcija nije prvog reda jer  $\log C_0/C_t$  u zavisnosti od vremena eksponencijalno raste, odnosno brzina reakcije se povećava sa vremenom odvijanja reakcije i računata je samo konstanta brzine inicijalne reakcije.

Na supstituiranim zeolitima NiNaY i CoNaY konverzija dietiletera se odvija u znatno nižem temperaturnom području u odnosu na nesupstituirani NaY zeolit (za oko 100 K). Za oba katalizatora produkti reakcije ostaju isti, ali se povećala selektivnost reakcije prema nastajanju etena i koncentracija nastalog etanola sada ne prelazi 5-6% u odnosu na polaznu koncentraciju dietiletera. Na slici 2. je prikazan kinetički tok reakcije izvedene na NiNaY zeolitu, a isti trend je i na CoNaY zeolitu.

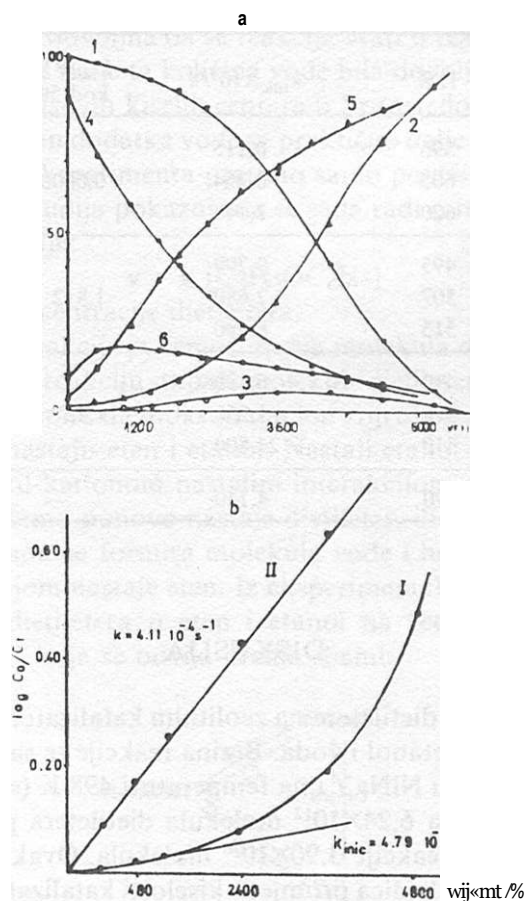


Slika 2. — Dehidracija dietiletera na NiNaY zeolitu,  $T=498$  K

I na katalizatorima NiNaY i CoNaY je uočeno daje konverzija dietiletera u početnom periodu veoma spora, prolazi kroz period inkubacije, odnosno ubrzava se sa vremenom. Voda nastala konverzijom dietiletera može da stupi u interakciju sa zeolitnom površinom i da utiče na

d

karakter kiselosti same površine, odnosno na kinetički tok konverzije dietiletera. Zbog toga smo izveli eksperiment sa dodatkom određene količine vode u reakcioni sistem.



Slika 3. — Dehidracija dietiletera na NiNaY zeolitu,  $T=490\text{ K}$

a) krivulje 1,2,3 reakcija sa čistim eterom

- dietileter; A eten; O etanol

krivulje 4,5,6 reakcija sa smjesom eter-voda = 1:1

- dietileter; A eten; • etanol

b) zavisnost  $\log C_0/C_t$  o vremenu za reakciju dehidracije dietiletera (krivulja I) i dehidracija dietiletera u prisustvu vode (krivulja II)

Na slici 3. je prikazan kinetički tok konverzije dietiletera na NiNaY zeolitu uz dodatak  $0,52 \cdot 10^{22}$  molekula vode u reakcioni sistem.

Adicija vode na površini katalizatora ima povoljan efekat u odnosu na konverziju dietiletera. Reakcija se odvijala znatno brže i ponašala se kao reakcija prvog reda. Isto tako i

količina nastalog etanola se povećala i prolazi kroz maksimum kod koncentracije cca 20%.

Pregled kinetičkih parametara na ispitanim katalizatorima prikazan je u tabeli 2.

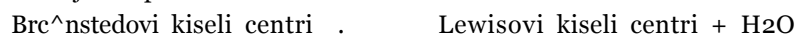
Tabela 2. – Pregled kinetičkih parametara za konverziju dietiletera na Y zeolitima

katalizator	T/K	$k_{inic} \times 10^4 / s$	$k_{imc} \times 10^4 / s$ kod 500 K	Ea/kJ mol <sup>-1</sup>
NaY	596	0,115	0,0000032	384,920
	605	0,264		
	620	2,140		
CoNaY	495	0,799	1,812	247,394
	507	2,680		
	515	8,180		
NiNaY	490	0,480	1,487	513,090
	498	1,250		
	510	24,800		
NiNaY+H <sub>2</sub> O	490	4,110		

## DISKUSIJA

Konverzijom dietiletera na zeolitnim katalizatorima (NaY, NiNaY i CoNaY) nastaju eten, etanol i voda. Brzina reakcije se sa vremenom mijenja tako da na katalizatoru NiNaY i na temperaturi 498 K (slika 2.) u početnom periodu izreaguje svega  $6,24 \times 10^{12}$  molekula dietiletera po minuti, a nakon pola sata od početka reakcije  $3,90 \times 10^{18}$  molekula. Ovakva promjena brzine reakcije je direktna posljedica promjene kiselosti katalizatora, odnosno broja katalitički aktivnih centara. Predpostavili smo da je ovo povezano sa generiranjem Brønstedovih kiselih centara na površini<sup>13</sup> zbog prisustva vode koja nastaje konverzijom etiletera. Nedostatak Brønstedovih kiselih centara u početnom periodu reakcije je posljedica procesa aktivacije kod 670 K i visokom vakumu, kada dehidrataciju hemisorbirane vode prati i djelimična dehidroksilacija zeolitne površine pri čemu se dio Brønstedovih kiselih centara transformiše u Lewisove kisele centre<sup>14</sup>.

Stepeni dehidroksilacije površine u velikoj mjeri zavise od karaktera katalizatora i prirode kompenzirajućeg kationa u zeolitnoj rešetki. Ravnoteža dehidroksilacije površine katalizatora se mora u prisustvu vode pomjeriti u lijevo kako je to prikazano na shemi:





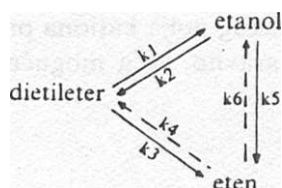
Eksperiment sa vodom dodanom odmah na početku reakcije (slika 3.) pokazuje da je period inkubacije nestao, a konverzija dietiletera se odvija 8-9 puta brže, što je očigledno rezultat praćenja broja Brønstedovih kiselih centara na površini. Zapravo količina od  $0,78 \times 10^{20}$  molekula vode po 0,10 g zeolita NiNaY bila je dovoljna da se reakcija vrati u reakciju prvog reda, što istovremeno pokazuje da je ta količina vode bila dovoljna za transformaciju dovoljnog broja Lewisovih kiselih centara u Brønstedove kisele centre. Broj aktivnih centara nakon dodatka vode se praktično dalje ne mijenja, tako da u uslovima izvođenja eksperimenta pratimo samo površinsku reakciju.

Kinetička studija pokazuje da se sada radi o reakciji prvog reda pri čemu je brzina reakcije:

$$v = k [C_2H_5OC_2H_5]$$

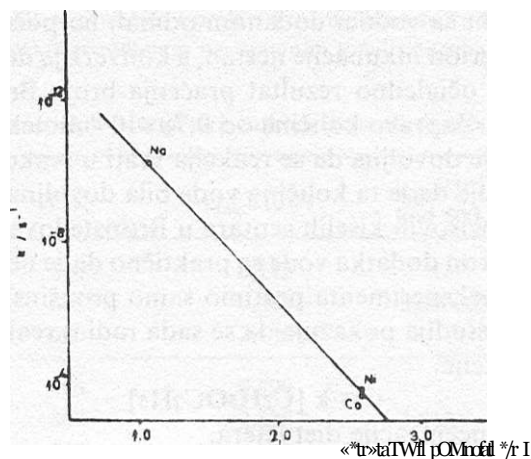
i zavisi samo od koncentracije dietiletera.

Prva faza reakcije je hemosorpcija molekula dietiletera na zeolitnu površinu. Zapravo, u reakciju stupaju molekule dietiletera i Brønstedovi kiselici centri pri čemu se formira dietiloksonium ion koji olakšava raskidanje eterske veze, nakon čega nastaju eten i etanol. Nastali etanol može reagovati ili sa hemosorbiranim etil-kationom nastalom interakcijom etena i Brønstedovog kiselog centra pri čemu ponovo nastaje dietileter, ili samo sa Brønstedovim kiselim centrom kada se formira molekula vode i hemosorbirani etilkation čijom dekompozicijom nastaje eten. Iz eksperimentalnih podataka proizilazi da je konverzija dietiletera u eten i etanol na zeolitskim katalizatorima simultana reakcija<sup>15</sup> koja se odvija prema shemi:



Distribucija komponenti u reakcionom sistemu će zavistiti od razlike u konstantama brzina  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  i  $k_5$ , jer su povratne reakcije od etena u eter i etanol veoma spore, pa je nastajanje etena favorizovano.

Isto tako, kinetički podaci konverzije dietiletera pokazuju da veličina i valencija izmjenjenog kationa utiču na katalitičku aktivnost Y zeolita. Zato je korelirana aktivnost katalizatora sa elektrostatskim potencijalom kationa  $Ni^{2+}$  i  $Co^{2+}$  uvedenih u zeolit. Kod ovog poređenja konstante brzine su svedene na istu temperaturu (500 K) uz pomoć Arrheniusove jednačine. Na slici 4. se vidi da je efekat elektrostatskog polja kationa  $Ni^{2+}$  i  $Co^{2+}$  na katalitičku aktivnost praktično isti, što je i logično, jer imaju približno istu vrijednost elektrostatskog potencijala.



Slika 4. — Funkcionalna zavisnost konstante brzine razlaganja dietiletera na 500 K od elektrostatskog potencijala kationa u zeolitu Y

Relativno visok elektrostatski potencijal kationa  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  u odnosu na kation  $\text{Na}^+$  utiče na brzinu razlaganja dietiletera, tako daje brzina reakcije kada su ova dva kationa prisutna u zeolitu veća za cca  $10^6$  puta u odnosu na Na-formu zeolita. Očigledno je da sa porastom elektrostatskog potencijala uvedenog kationa u zeolit se povećava i polarizirajući efekat kationa na proton hidroksilne grupe vezan za silicijumov ili aluminijumov atom zeolitne rešetke. Isto tako raste i efekat elektrostatske interakcije između molekula adsorbirane vode i elektrostatskog polja kationa pri čemu se produkuju novi Brønstedovi kiseli centri, i naravno, veća mogućnost za odvijanje reakcije razlaganja etiletera.

#### LITERATURA

- <sup>1</sup> Venuto, P.B., Landis, P.S., *Adv.Catal.*, 18 (1968) 278.
- <sup>2</sup> Rabo, J.A., Poutsma, M.L., *Adv.Chem.Ser.*, 102 (1971) 284.
- <sup>3</sup> Salvador, P., Klading, W., *J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1* 73 (1977) 1153.
- <sup>4</sup> Jacobs, P.A., Tiesen, M., Uytterhoeven, J.B., *J.Catal.* 50 (1978) 98.
- <sup>5</sup> Riley, P.E., Seff, K., *J.Phys.Chem.* 79 (1975) 1594.
- <sup>6</sup> Kazanskii, V.B., Chuojikin, N.D., Senchenya, I.N., *Kinet.Katal.* 27(1986) 1276.
- <sup>7</sup> Ward, J.W., *J.Catal.* 3 (1975) 351.
- <sup>8</sup> Rabo, J.A., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Amer.Chem.Soc. Washington 1976.
- <sup>9</sup> Jacobs, P.A., „Carboniogenic Activity of Zeolites“ Elsevier, Amsterdam 1977.
- <sup>10</sup> Derouane, E.G., Nagy, J.B., Dejaifve, P., van Hoff, J.H.C., Spekman, B. P., Vedrine, J.C., Naccache, C., *J. Catal.* 53 (1978) 40.
- <sup>11</sup> Van den Berg, J.P., *Vth Conference of Zeolites (Naples, Italy) (1980)*, p 649.

<sup>12</sup> Kimura, T., Watanabe, M., Kikuchi, E., Morita, Y., Bull. Sei. Eng. Res. Lab. Waseda Univ. 69 (1975) 35.

<sup>13</sup> Škudrić, B., Španić, M., Z. Phys. Chem. N.F. 125 (1981) 99.

<sup>14</sup> Vedrine, J.C., Aurouh, A., Bolis, V., Dejaifve, P., Naccache, C., Wierzchowski, P., Derouane, E.G., Nagy, J.B., Gilson, J.P., van Hott, J.H.C., Van den Berg, J.P., and Withvizen, J.P., J. Catal. 59 (1979) 248.

<sup>15</sup> Čegar, N., Disertacija, 1983.

#### SUMMARY

#### CONVERSION OF DIETHYLETHER OVER Y ZEOLITES

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

It was examined the kinetic of catalytic conversion of diethylether over zeolite NaY in which some part of original sodium for one of the transition metal divalent nickel or cobalt ions was exchanged. The gas phase reaction was carried out in the static system at temperature range 490-620 K. Transition metal ions built — in to the Y zeolite lattice enhanced the surface acidity provided the increased rate of diethylether transformation.

The water, as reaction product or extraneous added to the reaction system, had effect on kinetic course of the reaction. The kinetic results suggested simultaneous conversion of diethylether to ethene and ethanol.

FACULTY OF TECHNOLOGY  
UNIVERSITY OF BANJA LUKA  
BANJA LUKA, YUGOSLAVIA

Received August 1. 1988

**RADIUSI AKTIVIRANOG KOMPLEKSA U REAKCIJI KISELINSKE  
HIDROLIZE AMIDA U MJEŠOVITIM RASTVARAČIMA**

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

Tehnološki fakultet, Univerzitet »Đuro Pucar Stari«,  
Banja Luka, Jugoslavija

Primljeno 28. juna 1988.

Na osnovu Laidler-ove teorije računati su radiusi aktiviranog kompleksa reakcije kiselinske hidrolize nižih amida u mješovitim rastvaračima voda-metanol, voda-etanol i voda-dimetilsulfoksid (DMSO). Pri računanju radiusa aktiviranog kompleksa u smjesama vode i alkohola uzeto je u obzir da postoje tri linearna područja zavisnosti  $\log k$  o  $1/D$ , a u smjesama vode i DMSO račun je proveden za područje molskog udjela DMSO do 0.20 i za područje preko 0.3 molskih udjela DMSO. Račun je pokazao da kod kiselinske hidrolize amida u rastvaraču gdje je nevodena komponenta alkohol, radiusi aktiviranog kompleksa rastu, ako linearna oblast rastvarača sadrži više alkohola, a da ne zavisi od vrste amida, koncentracije katalizatora i temperature reakcije.

Kada se alkohol kao komponenta rastvarača zamijeni sa DMSO računati radiusi aktiviranog kompleksa ne zavise više ni od sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču. Ovakvi efekti tumače se različitim sklonostima komponenti mješovitog rastvarača da sa aktivnom grupom aktiviranog kompleksa grade vodikove veze.

Bazno ili kiselinski katalizirana hidroliza amida odvija se kao bimolekularna nukleofilna reakcija supstitucije<sup>1,2</sup>. Za slučaj da se ova reakcija odvija u mješovitom rastvaraču gdje je jedna od komponenti voda, a druga komponenta neki protonski ili aprotinski rastvarač, kvantitativnu zavisnost konstante brzine reakcije o sastavu rastvarača dao je Laidler<sup>3,4</sup>. Laidler polazi od Kirkwood-ove<sup>5,6</sup> relacije za aktivitetne koeficijente sferičnih molekula koje nose odgovarajuće raspoređen naboj. Relacija pretpostavlja linearnu zavisnost logaritma konstante brzine reakcije o recipročnoj vrijednosti dielektrične kon-

stante (D). Ispravnost teorije je testirana tako što su na osnovu koeficijenta pravca zavisnosti  $\log k$  o  $1/D$ , dobiveni radiusi aktiviranih kompleksa za reakcije hidrolize amida, anilida i estera koji su imali prihvatljive vrijednosti. Za slučaj hidrolize amida pretpostavljena je linearna zavisnost  $\log k$  o  $1/D$  unutar cijelog područja mješovitog rastvarača (voda-etanol). Kasnije je konstatovano da je zavisnost  $\log k$  o  $1/D$  mnogo složenija i da, na primjer, sistem voda-etanol ima tri linearna područja koja se sijeku kod molskih udjela alkohola 0,25 i 0,50<sup>7</sup>. Isti autori su konstatovali da i pored toga Laidler-Landskroener-ova relacija važi za ove sisteme, uz uvjet da se mora posebno primijeniti na svako linearno područje zavisnosti  $\log k$  o  $1/D$ .

Bilo je od interesa ispitati u kakvom odnosu stoje radiusi aktiviranih kompleksa unutar jednog mješovitog rastvarača i kako se mijenjaju pri promjeni nevodene komponente u mješovitom rastvaraču, posebno ako se mijenja tip rastvarača, recimo od protonskog do aprotonskog. Ovo je ujedno bila i namjera ovog rada.

#### RAČUNANJE RADIUSA AKTIVIRANOG KOMPLEKSA

Kvantitativna veza logaritma konstante brzine reakcije i recipročne dielektrične konstante za kiselinsku i baznu hidrolizu estera, amida, prema Laidler-u ima slijedeći oblik:

$$\ln k - m k_{o+} = -1, \left( 1 - \frac{2}{A} - \frac{2}{r} \left( \frac{G}{\xi} - 1 \right) \right) \quad (4)$$

gdje je  $b_A$ -radius jona koji katalizira reakciju ( $H^+$  ili  $OH^-$ -jon),  $b^*$ - radius aktiviranog kompleksa,  $G^*$  je term koji je određen distribucijom naboja aktiviranog kompleksa, a  $\ln k$  je konstanta brzine reakcije u mediju sa jediničnom dielektričnom konstantom.

Koeficijent nagiba ove relacije je:

$$A \gg \frac{e^2}{2.303.2kT} \left( \frac{1}{b_A} - \frac{1}{b^*} \sim \frac{1}{V} \right)$$

Ovaj izraz se može predstaviti kao kubna jednačina ovog oblika:

$$\frac{.3}{\%} + \left( \frac{2.2.303. AkT}{E^{\wedge}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{E^{\wedge}} - \frac{3}{7} \cdot \frac{2.2.303. AkT}{7 <v} - \frac{1}{\wedge} \rightarrow 0$$

Da bi se rezultati dobili u centimetrima u izraz se uvrštavaju vrijednosti konstante  $k = 1.3805 \cdot 10^{16} \text{ g.cm s}^{-2}\text{K}^{-1}$  i  $e = 4.803 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3/2 \text{ g/z.s}^{-1}$ . U ovom radu praćena je samo kiselinska hidroliza amida pa je  $b_A$  radius hidronijum jona i računato je sa vrijednosti  $b_A = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Laidler je za svaku klasu reakcija pretpostavio određenu strukturu aktiviranog kompleksa i na

Tabela 1. — Podaci za računanje i izračunate vrijednosti aktiviranog kompleksa u reakciji kiselinske hidrolize amida u sistemu voda-metanol

Rastvarač	Amid	Katalizator C(HCl)/mol dm <sup>-3</sup>	Područje koncentracije rastvarača/x	Koeficijent pravca	Kubna jednačina	Radius aktiviranog kompleksa
MeOH-voda	tormamid	0.2000	298 0 00-0 25	11 396	$0.22 \cdot 10^{-8} b^2 - 4.458 \cdot 10^{n55}$	4.36
			0 25-0 50	30 905	$b^3 - 2.990 \cdot 10^{-8} b^5 - 6.594 \cdot 10^{n23}$	5.32
			0 50-0 70	54 142	$b^3 - 6.987 \cdot 10^{-8} b^5 - 15.407 \cdot 10^{-23}$	8.02
MeOH-voda	formamid	0.5000	298 0 00-0 25	32 829	$b^3 - 1.39 \cdot 10^{-8} b^5 - 6.921 \cdot 10^{n23}$	5.46
			0 25-0 50	36 656	$b^3 - 3.482 \cdot 10^{-8} b^5 - 7.679 \cdot 10^{n23}$	5.78
			0 50-0 75	60 864	$b^3 - 11.323 \cdot 10^{-8} b^5 - 24.967 \cdot 10^{-23}$	12.84
MeOH-voda	acetamid	0.4000	323 0 00-0 25	2 034	$b^3 - 1.754 \cdot 10^{-8} b^5 - 3.868 \cdot 10^{n23}$	4.08
			0 25-0 50	4 619	$b^3 - 1.828 \cdot 10^{-8} b^5 - 4.030 \cdot 10^{-23}$	4.16
			0 50-0 70	24 683	$b^3 - 2.714 \cdot 10^{-8} b^5 - 5.984 \cdot 10^{n23}$	5.06
MeOH-voda	acetamid	0.5000	308 0 00-0 25	4 576	$b^3 - 1.820 \cdot 10^{-8} b^5 - 4.014 \cdot 10^{n23}$	4.15
			0 25-0 50	10 393	$b^3 - 2.000 \cdot 10^{-8} b^5 - 4.410 \cdot 10^{n23}$	4.34
			0 50-0 70	22 355	$b^3 - 2.510 \cdot 10^{-8} b^5 - 5.534 \cdot 10^{n23}$	4.86

Tabela 2. — Podaci za računanje i izračunate vrijednosti aktiviranog kompleksa u reakciji kiselinske hidrolize amida u sistemu voda-etanol

Rastvarač	Amid	Katalizator C(HCl)/mol dm <sup>-3</sup>	T/K	Područje koncentracije rastvarača/x	Koeficijent pravca	Kubna jednačina	Radius aktiviranog kompleksa b · 10 <sup>n</sup> /C <sub>ffl</sub>
EtOH-voda	formamid	0.2000	296	0.00-0.25	7.351	$b^3 - 1.894 \cdot 10^{-8} b^5 - 4.177 \cdot 10^{n23}$	4.23
				0.25-0.50	12.793	$b^3 - 2.070 \cdot 10^{-8} b^5 - 4.564 \cdot 10^{-23}$	4.41
				0.50-0.80	38.557	$b^3 - 3.683 \cdot 10^{-8} b^5 - 8.120 \cdot 10^{-23}$	5.97
EtOH-voda	formamid	0.2000	303	0.00-0.25	6.652	$b^3 - 1.877 \cdot 10^{-8} b^5 - 4.139 \cdot 10^{n23}$	4.21
				0.25-0.50	17.826	$b^3 - 2.276 \cdot 10^{-8} b^5 - 5.019 \cdot 10^{-23}$	4.62
				0.50-0.80	34.899	$b^3 - 3.370 \cdot 10^{-8} b^5 - 7.430 \cdot 10^{n23}$	5.68
EtOH-voda	formamid	0.5000	298	0.00-0.25	12.878	$b^3 - 2.073 \cdot 10^{-8} b^5 - 4.570 \cdot 10^{n23}$	4.42
				0.25-0.50	14.371	$b^3 - 2.127 \cdot 10^{-8} b^5 - 4.689 \cdot 10^{n23}$	4.47
				0.50-0.80	55.187	$b^3 - 7.410 \cdot 10^{-8} b^5 - 13.340 \cdot 10^{-23}$	9.30
EtOH-voda	acetamid	0.4800	323	0.00-0.25	-17.502	$b^3 - 1.344 \cdot 10^{-8} b^5 - 2.963 \cdot 10^{n23}$	3.61
				0.25-0.50	-7.634	$b^3 - 1.524 \cdot 10^{-8} b^5 - 3.360 \cdot 10^{-23}$	3.82
				0.50-0.70	-5.012	$b^3 - 1.580 \cdot 10^{-8} b^5 - 3.484 \cdot 10^{n23}$	3.89
EtOH-voda	acetamid	0.6000	323	0.00-0.25	-32.679	$b^3 - 1.137 \cdot 10^{-8} b^5 - 2.508 \cdot 10^{-23}$	3.36
				0.25-0.50	-8.459	$b^3 - 1.507 \cdot 10^{-8} b^5 - 3.323 \cdot 10^{n23}$	3.80
				0.50-0.70	-6.077	$b^3 - 1.557 \cdot 10^{-8} b^5 - 3.433 \cdot 10^{n23}$	3.86
EtOH-voda	propionamid	1.0245	308	0.00-0.25	-45.024	$b^3 - 1.030 \cdot 10^{-8} b^5 - 2.272 \cdot 10^{n23}$	3.22
				0.25-0.50	-9.324	$b^3 - 1.498 \cdot 10^{-8} b^5 - 3.304 \cdot 10^{n23}$	3.79
				0.50-0.70	+2.386	$b^3 - 1.761 \cdot 10^{-8} b^5 - 3.882 \cdot 10^{n23}$	4.09
EtOH-voda	butiramid	0.715	323	0.00-0.25	-45.804	$b^3 - 1.004 \cdot 10^{-8} b^5 - 2.214 \cdot 10^{n23}$	3.19
				0.25-0.50	-18.432	$b^3 - 1.329 \cdot 10^{-8} b^5 - 2.931 \cdot 10^{-23}$	3.60
				0.50-0.70	-7.866	$b^3 - 1.519 \cdot 10^{-8} b^5 - 3.350 \cdot 10^{n23}$	3.82

osnovu te strukture računao vrijednost za  $G^*$ . Za slučaj kiselinske hidrolize amida  $G^* = 14.7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$ .

Vrijednost koeficijenta pravca zavisnosti  $\log k$  o  $1/D$  za slučaj mješovitog rastvarača voda-alkohol, računat je posebno za svaki od ukupno tri eksperimentalna pravca tako što je kompjuterski, na osnovu podataka za  $\log k$  o  $1/D$  računat nagib pravca povučenog metodom najmanjih kvadrata. Kada je rastvarač bio sistem voda-DMSO, računata su samo dva koeficijenta smjera: jedan za pravac do molskog udjela DMSO u rastvaraču  $X = 0.20$  i drugi preko  $X = 0.30$ . Razlog je taj što se u području između molskih udjela 0.20 i 0.30 pojavljuju ekstremi ove funkcije i ne može se govoriti o jednom pravcu. U DMSO, radi ograničene topivosti komponenta, kinetika reakcije hidrolize amida nije praćena u rastvaračima čiji bi molski udio prelazio vrijednost 0.50.

Korištene su eksperimentalne vrijednosti konstanti brzina reakcije kiselinske hidrolize amida iz radova rađenih na Tehnološkom fakultetu u Banja Luci<sup>8,9</sup>. Vrijednosti za dielektrične konstante smjesa alkohola i vode i smjesa DMSO i vode su literaturni podaci Akerlofa<sup>10</sup> i Tommle<sup>11</sup>. Rezultati se nalaze u tabelama 1, 2 i 3.

Tabela 3. — Podaci za računanje i izračunate vrijednosti aktiviranog kompleksa u reakciji kiselinske hidrolize amida u sistemu voda - DMSO

Substancija	ta.id	C(BCl)/mcl dm <sup>3</sup>	T/K	Područje koncentracije rastvarate/*	Nagib pravca	Kubna jednačlna	Radius aktiviranog kompleksa b, .10 <sup>8</sup> /cm	
DHSO-voda fermasiid	0.3500	306	0.00-0.20	-242,782	b	-3,775. 10 <sup>-8</sup> b <sup>-1</sup>	2,16	
				0.30-0.50	-428,523	b	-2,366 10 <sup>-9</sup> b <sup>-5</sup>	1.82
DHSO-voća acetair.id	0.6000	318	0.00-0.20	-164,178	b	-4,933.10 b <sup>-1</sup>	2,39	
			0.30-0.50	-158,302	b	-5.061 10 <sup>-9</sup> b <sup>-2</sup>	116 10 <sup>-23</sup>	2,42
DMSO-voda acetamid	0.6000	323	0.00-0.20	-149.289	b	-5.216 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	150 10 <sup>-23</sup>	2,45
			0.30-0.50	-137.959	b	-5.505 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	214 10 <sup>-23</sup>	2,50
DMSO-voća aceranud	0.8030	316	0.00-0.20	-131.579	b	-5.742 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	266 10 <sup>-23</sup>	2,54
			0.30-0.50	-131.075	b	-5.757 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	269.10 <sup>-23</sup>	2,54
DMSO-voda acetair.id	0.8030	323	0.00-0.20	-117.995	b	-6.102 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	346 10 <sup>-23</sup>	2.60
			0.30-0.50	-171.900	b	-4.720 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	041 10 <sup>-23</sup>	2.35
DMSO-voća acetasad	1.0000	318	0.00-0.20	-155.530	b	-5.124.10 b <sup>-1</sup>	130 10 <sup>-23</sup>	2.43
			0.30-0.50	-139.266	b	-5.528 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	219 10 <sup>-23</sup>	2.50
DMSO-voda acetamid	1.0000	323	0.00-0.20	-169.653	b	-4.765 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	051 10 <sup>-23</sup>	2.36
			0.30-0.50	-122.025	b	-5.972.10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	317 10 <sup>-23</sup>	2.58
DMSO-voda proplonaciid	0.6500	323	0.00-0.20	-126,382	b	-5.836 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	1.287 10 <sup>-23</sup>	2.56
			0.30-0.50	-151,222	b	-5.169 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	140 10 <sup>-23</sup>	2.44
DMSO-voda butlramid	1.0000	318	0.00-0.20	-128.177	b	-5.842 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	288 10 <sup>-23</sup>	2.56
			0.30-0.50	-86.42	b	-7.430 10 <sup>-9</sup> b <sup>-1</sup>	639 10 <sup>-23</sup>	2.81

## DISKUSIJA

Vrijednosti radiusa aktiviranih kompleksa izračunatih u ovom radu, kreću se unutar granica od  $1.8 \cdot 10^8$  do  $5.9 \cdot 10^8 \text{ cm}$ , i samo u rijetkim slučajevima prelaze gornju granicu. Na osnovu ovih vrijednosti je očito da se ne radi o stvarnom radiusu aktiviranog kompleksa, nego o efektivnom radiusu čiju

veličinu određuju dimenzije aktiviranih grupa i njihovog okruženja u aktiviranom kompleksu. Razlog je taj što u skladu sa Kirkwood-ovom a i Laidler-ovom teorijom, suštinsku važnost ima rastojanje na koje se centru reakcije može približiti molekula (odnosno, molekule) rastvarača. Pošto se u ovom radu prati promjena vrijednosti radiusa aktiviranog kompleksa kada se u mješovitom rastvaraču povećava sadržaj navedene komponente (tri, odnosno dva nagiba sa različitim oblastima rastvarača), odnosno ako se čak potpuno promijeni tip rastvarača, stvarna veličina vrijednosti koja se računa kao radius aktiviranog kompleksa, dobiva svoj pravi smisao. Na ovaj način treba posmatrati i mnoge, ne suštinski važne detalje građe predloženog aktiviranog kompleksa.

Kada mješovite rastvarače čine smjese vode i metanola, mogu se definisati tri linearna područja unutar kojih se molski udio metanola kreće od 0.00-0,25, od 0,25-0,50 i molski udjeli alkohola od preko 0,5. Rezultati (tabela 1.) pokazuju porast izračunatog radiusa aktiviranog kompleksa u reakciji hidrolize amida, ako se prelazi u linearnu oblast zavisnosti  $\log k$  o  $l/D$ , koja sadrži više metanola, bez obzira da li se radi o formamidu ili acetamidu i da li se u određenim granicama mijenjaju temperature eksperimenta i koncentracije katalizatora. Ekstremno visoke vrijednosti u dva slučaja ( $b, t = 8$  i  $12.8$ ) smatramo da su slučajne. Približne vrijednosti za radiuse, kada je supstrat formamid, odnosno acetamid, govore u prilog pretpostavci da se ovdje računaju samo dimenzije aktivnih grupa u aktiviranom kompleksu. Međutim, trend porasta radiusa unutar jednog eksperimenta, za linearne dijelove zavisnosti  $\log k$  o  $l/D$  sa rastućim sadržajem metanola, ne može biti slučajan, jer se uvijek ponavlja. U tumačenju ovog efekta mora se poći od uloge vodikovih veza pri povezivanju molekula rastvarača i „centra reakcije“. Voda je izraziti donator vodikovih veza i što je njena koncentracija u rastvaraču veća to će više dolaziti do izražaja njene relativno jače vodikove veze, rastojanje molekula rastvarača od aktivne grupe u aktiviranom kompleksu će biti manje i okruženje efektivnog radiusa će biti kompaktnije, odnosno njegov radius manji. Sa porastom sadržaja alkohola u rastvaraču (u slijedećim linearnim dijelovima) molekule alkohola postaju konkurentne molekulama vode u okruženju, a radi slabije izražene sklonosti stvaranju vodikovih veza, okruženje i efektivni radius aktiviranog kompleksa postaju voluminozniji i  $b^t$  veće.

Vrijednosti radiusa aktiviranih kompleksa za istu reakciju, u istim oblastima sastava mješovitog rastvarača, ali u sistemu voda-etanol (tabela 2.) pokazuju iste pravilnosti. Izbor amida je sada veći, raspon koncentracija katalizatora takođe, ali ovi parametri, kao što se vidi, ne utiču na vrijednost  $b^t$ . Trend porasta  $b^t$  za linearne oblasti  $\log k$  o  $l/D$  sa više alkohola i sada se ponavlja. Ako je način tumačenja bio pravilan, onda bijedan aprotonski rastvarač koji je znatno slabiji donator vodikovih veza morao dati vrijednosti radiusa aktiviranog kompleksa neosjetljive na sadržaj nevodene komponente u ras-



tvaraču. Takve uslove ispunjava DMSO, a na tabeli 3. se vidi da vrijednost  $b^{\wedge}$  ostaje nepromjenjena (u granicama eksperimentalne greške), bez obzira da li se radi o prvom ili drugom linearnom dijelu zavisnosti  $\log k$  o  $1/D$  (sa manje i više DMSO u rastvaraču). U ovom rastvaraču su dobivene manje vrijednosti za  $b^*$  jer u stvaranju okruženja oko aktivne grupe aktiviranog kompleksa DMSO sada nije konkurent vodi. I sada je registrovana neosjetljivost vrijednosti  $b^{\wedge}$  o amidu, temperaturi i koncentraciji katalizatora.

## LITERATURA

- <sup>1</sup> Bender, M.L., Chem.Rev., 60 (1960) 53.
- <sup>2</sup> Bolton, P.D., and Jackson, G.L., Aust.J.Chem., 24 (1971) 471.
- <sup>3</sup> Laidler, K.J. and Landskroener, P.A., Trans Faraday Soc., 52 (1956) 200.
- <sup>4</sup> Laidler, K.J. and Eyring, H., Ann. N.Y. Acad. Sci. 39 (1940) 303.
- <sup>5</sup> Kirkwood, J.G., J.Chem.Physics., 2 (1934) 351.
- <sup>6</sup> Kirkwood, J.G. and Westheimer, I., J.Chem.Physics., 6 (1938) 506.
- <sup>7</sup> Škundrić, B. and Penavin, J., Z.Phys.Chem.Neue Folge 141 (1984) 29.
- <sup>8</sup> Škundrić, B. i ostali, Katalitička hidroliza amida u mješovitim rastvaračima, Elaborat za SIZ nauke BiH, Banja Luka, 1983.
- <sup>9</sup> Škundrić, B. i ostali, Ispitivanje nekih osobina mješovitih rastvarača kinetičkim putem, Elaborat za SIZ nauke BiH, Banja Luka, 1987.
- <sup>10</sup> Akerlof, G., J.Am.Chem.Soc. 54 (1932) 4125.
- <sup>11</sup> Tommila, E. and Pajunen, A., J.Suomen Kemistilehti B 41 (1968) 172.
- <sup>12</sup> Parker, A.J., Quart.Rev. (London) 16 (1962) 163.

## SUMMARY

**THE RADII OF ACTIVATED COMPLEXES FOR ACID CATALYSED HYDROLYSES OF AMIDES IN MIXED SOLVENTS**

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

Laidler's equation predicts a linear dependence of the logarithm of the rate constant on the reciprocal of the dielectric constant. Specific model is proposed for the activated complex formed during the acid hydrolysis of amides. In this paper the radii of these activated complexes were calculated from the slopes of plots of  $\log k$  against  $1/D$ .

It was found in water-alcohol mixtures three intervals of linear dependence of  $\log k$  on the mole fraction of alcohol. It was reason why calculation gives three different slopes and of course three different values for activated complex radii. In water-DMSO mixtures only two different slopes were obtained.

The size of activated complexes in water-alcohol mixtures increase if linear part of  $\log k$  against  $1/D$  contain more alcohol component, but radii are completely insensitive of catalyst concentration, reaction temperature and amide structure.

In water-DMSO mixtures the radii are independent even of content of aprotic solvent in mixture. These effects are explained with capability of solvents to form hydrogen-bonds with active group of activated complex.

FACULTY OF TECHNOLOGY  
UNIVERSITY OF BANJA LUKA  
BANJA LUKA, YUGOSLAVIA

Received June 28. 1988.

TEORIJSKI ASPEKT MAKRO- IMIKROKINETIKE KLORIRANJA  
SULFITNE CELULOZE, KAO OBJEKTA MATEMATIČKOG  
MODELIRANJA

S. Mutić-Šajnović

Tehnološki fakultet, Univerzitet »Đuro Pucar Stari«, Banja Luka

Primljeno 20. septembra 1988.

U raduje prezentiran razvoj teorijskog matematičkog mo-  
dela makro- i mikrokinetike kloriranja celuloze. Model je temeljen na  
danas raspoloživim znanjima iz oblasti delignifikacije celuloze  
kloriranjem.

Kloriranje celuloze provodi se u polifaznom heterogenom sistemu,  
gdje se odvija veći broj paralelnih reakcija. To su transport hemikalija za  
kloriranje (kroz pokretni sloj tečnosti između celuloznih vlakana i kroz  
mirujućí sloj tečnosti oko vlakna, te transport difuzijom kroz čvrstu fazu do  
područja reakcije, adsorpcija kemikalija na reakcionu površinu čvrste faze,  
kemijska reakcija, te desorpcija produkata reakcije kroz čvrstu fazu u oko  
tečnost. Teorijski matematički modd o\o%tipa &e\i&mfrkac\}e zasnovan na

ma \ \e\ikom \ytO}U p|x>\\CAiam\i taAo^a vz.

delignifikacije kloriranjem još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. Stoga je pri  
razvoju modela bilo neophodno uzeti u obzir određena uopštavanja i  
pretpostavke, kako slijedi.

Sa makrokinetičkog stanovišta, za brzinu kloriranja dominantne su  
najsporije reakcije: difuzija kemikalija ka mjestu reakcije i difuzija produkata  
reakcije kroz sloj čvrste faze vlakna. Uzima se da su one jednake, te da je za  
njihovu brzinu presudan koncentracioni gradijent. Međutim, na brzinu  
kloriranja utiče i gradijent koji nastaje kao sekundarna makrokinetička  
pojava unutar zida vlakna, u ćeliji i kapilarnom sistemu između vlakana  
suspenzije. Stoga je potrebno usvojiti pretpostavku, da se reakcija odvija  
najprije na površini čvrste faze, a tek potom zona reakcije prodire unutar nje.

Time se nužno nameću dalje aproksimacije: celulozno se vlakno tretira kao izduženi cilindar, čije dimenzije se tokom reakcije ne mijenjaju; lignin je ravnomjerno raspoređen unutar reakcione zone; ostvaruje se kvazistacionaran proces difuzije, sa promjenljivim gradijentom koncentracije, a koeficijent difuzije se smanjuje sa debljinom proreagiranog sloja<sup>35-38</sup>.

Istraživanja mikrokinetičkih svojstava delignifikacije celuloze omogućilo je dva pristupa: kao homogenim ili kao heterogenim reakcijama<sup>37-39</sup>. Najveći broj ovih studija iznosi pretpostavku, daje delignifikacija kloriranjem homogen proces. Lignin se tada posmatra kao „rastvoreni“ polisaharidno-ligninski gel<sup>36-40</sup>, a mikrokinetika delignifikacije se razmatra na osnovu disperzije lignina u drvu<sup>41</sup>. Postoje mišljenja, da se delignifikacija kloriranjem može definirati sistemom više paralelnih reakcija prvog reda<sup>37-41</sup>, ili da su reakcije kloriranja lignina slične tipu reakcija koje se javljaju pri procesima petrokemijske industrije npr. hidrodesulfurizacija ili hidrogenitrogenacija<sup>42</sup>.

Obzirom na specifičnosti odvijanja reakcije u ovako složenim uvjetima pokazalo se svrsishodnim, a u saglasnosti je sa teorijom matematičkog modeliranja<sup>42-47</sup>, da se razmatrani matematički model razdvoji na blok makro- i mikrokinetike kloriranja, od kojih se svaki modelira odvojeno.

#### RAZVOJ MODELA MAKROKINETIKE

Ako se pretpostavi da je smanjenje razlike koncentracije reagensa u reakcionoj zoni u funkciji količine formiranog klor-lignina, ili u najopštijem slučaju, u funkciji stepena delignifikacije  $X_L$ , ova se ovisnost u prvoj aproksimaciji može smatrati linearnom, pa početni makrokinetički izraz za razliku koncentracija reagensa u reakcionoj zoni glasi:

$$A_c - c_n - \dot{c}(X_L - E) \quad (1)$$

Pri prethodno usvojenim pretpostavkama, brzina sa kojom će reagens stupati u reakciju u određenoj jedinici vremena, jednaka je brzini difuzionog protoka reagensa kroz sloj kloriranog lignina radijusa  $r$ , tj.:

$$\frac{dN}{dt} = -D \frac{dC}{dr} \quad (2)$$

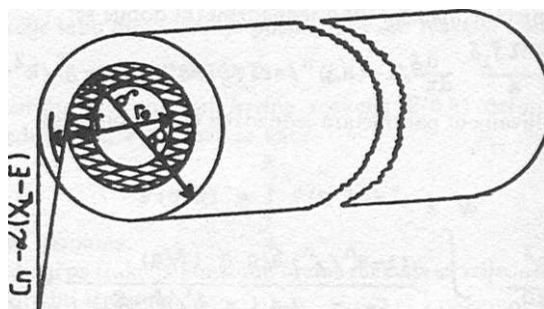
U saglasnosti sa navedenim pretpostavkama uzima se da je  $D \approx D_0$  (Fir). Ako je dalje  $F(r) = (r/R)^n$ , difuzioni protok klora u smjeru radijalnom na jedinicu površine vlakna može se izraziti jednačinom:

$$D_p = D - a f > \dots V V \wedge > n - \xi f \quad (3)$$

Uvrštavanjem ovog izraza u jednažbu (2) dobije se:

$$1 \quad D_e (r/R)^n \cdot \xi \tag{4}$$

Stepen delignifikacije definira se kao količina proreagirano g lignina u odnosu na ukupnu količinu lignina u vlaknu, a shema promjene koncentracije reagensa u vlaknu predočena je na slici 1.



Slika 1. — Shema promjene koncentracije reagensa u vlaknu

Tada je:

$$1-X \cdot \frac{T(6^2 - rf) J \quad \xi^2 / R^2 - r^2 / R^2}{3T(R^2 - r_0^2) \xi_L} \tag{5}$$

iz čega se dobije:

$$1 - \tag{6}$$

Pretpostavka o uvjetu kvazistacionarnosti difuzije reagensa u određenoj jedinici vremena na nekom radijusu zone omogućava integriranje jednažbe (4). Iz jednažbi (4) i (6) se na taj način dobije da je:

$$dr = 2TD_0 \int \frac{dc}{C_n - c(1 - \xi^2 / R^2 - E_1)} \tag{7}$$

gdje je:

$$E_1 - E_2 j \quad , \quad a/3 = 1 - r^2 / R^2 .$$

Integriranjem jednažbe (7) dolazi se do rješenja:

$$2L2 \tag{8}$$

Uz pretpostavku da je za reakciju kloriranja lignina u vlaknu važeća shema: 1 g klora + X<sub>k</sub> lignina → produkt, promjena količine klora dN<sub>p</sub> može se povezati sa promjenom količine lignina dN<sub>L</sub>, koji je stupio u reakciju, tj.:

$$X dN - dN \cdot dt / (1 - r^2) \quad ?_1 = 2Tl?_1 < Sd5 \quad (9)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (9) u jednadžbu (8) dobije se:

$$T \cdot a \cdot |i / (1 - tR/4)^n = 2TD_oL / c_n - ci(1 - 6^2 / R^2 - E) / \quad (10)$$

Raspodjeljivanjem parametara jednadžbe (10) dobit će se:

$$\frac{6}{R} \cdot 5 \cdot R^2 \cdot I \cdot (1 - R^n / 4^n) \cdot S / R \cdot d \cdot (i / R) \cdot V \cdot C_n - cC \cdot C \cdot 1 - 5VR^1 - E \cdot ) = \int_0^t dt \quad (11)$$

Jednadžba (11) pisana je u opštem obliku i može biti korištena za opisivanje kinetike bijeljenja celuloze klorom ili drugim reagensima. Pri tome vrijednost parametra n određuje se za svaki konkretan reagens. Ako se jednadžba primjenjuje pri delignifikaciji kloriranjem, vrijednost za n će se kretati između 6 i 8<sup>38</sup>. Pri vrijednosti n=6, iz jednadžbe (11) dobit će se:

$$\frac{?L^k \cdot i}{2XxDol2(E-Cjj/oC-1)} \cdot x \cdot C_{jj}^R \cdot (1) \cdot \frac{1}{(E+Cjj/oC-1)} - x \cdot \frac{R}{<5} \cdot (-x - \cdot t) \cdot \pm \cdot \ln \frac{6^2/R^2(E-C_H \cdot \dot{c})}{E+CgAC-1+\check{Z}T/R^*} \cdot \ln \frac{^{\wedge}-C_H/QC^{\wedge}2/R^2-1}{E + C_{,,}/\Delta t} \quad (12)$$

Uvrštavanjem izraza (6) u jednadžbu (12) dobije se:

$$\frac{i}{2(E+C_E/dL-1)l(1-1x_L)} \cdot \frac{i}{j} \cdot \frac{1}{(E+Cjj/\epsilon-1)} \cdot 2 - \frac{M}{i} \cdot \frac{i}{(E-C^{\wedge}/oC-ir)} \cdot \ln \frac{(1-3x) \cdot (E-C^{\wedge})}{E + C_h/\epsilon} + \ln \frac{E+C}{E + C_H/oC} \quad (13)$$

gdje je:  $\check{T} = t \quad t_Q = \frac{Sl_w R^2}{p i D^{\wedge}}$

Jednadžba (13) predstavlja teorijski makrokinetički model delignifikacije kloriranjem, odnosno vezu između stepena delignifikacije celulozne mase i dužine trajanja procesa<sup>38</sup>.

RAZVOJ MODELA MIKROKINETIKE

Ako se prihvati pretpostavka o kloriranju lignina po sistemu većeg broja paralelnih, istovremenih i neovisnih reakcija prvog reda, u kojima učestvuju različite reaktivne grupe lignina<sup>50</sup>, konstante brzina takvih reakcija mogu varirati u širokom rasponu, od veoma niskih do veoma visokih vrijednosti. Frekventna raspodjela konstanti brzina ovih reakcija f(k) definira se kao frakcija konstanti brzina reakcija od k do k+dk. Pretpostavlja se da je ona neovisna o vremenu trajanja reakcije tako dugo dok je posmatrani red reakcije konstantan. Tada je:

$$F(k)dk - 1 \tag{13}$$

Funkcija distribucije konstanti brzine reakcija F(0,k) definira se kao frakcija konstanti manjih ili jednakih k, a izražava se kao:

$$F(Q,k) = \int_0^k f(k')dk' \tag{14}$$

gdje je k'— figurativna varijabla.

Tada se pojedinačna frakcija konstanti brzine reakcija sa vrijednošću k, u intervalu od k=a, do k=b, može odrediti izrazom:

$$F(a,b) = \int_a^b f(k)dk \tag{15}$$

Ukupni efekat velikog broja paralelnih reakcija prvog reda može se izraziti kao reakcija a -tog reda, obzirom na sadržaj prisutnog lignina, pri čemu se ukupni sadržaj lignina L u vremenu t određuje iz bilansa mase, kao zajednički za sve reakcije kloriranja:

$$\frac{dL}{dt} = -k_* L \tag{16}$$

Jednadžba (15) vrijedi uz već iznesene pretpostavke, da je koncentracija klorirajućeg reagensa unutar vlakna konstantna, te da vlakno bubrenjem ne mijenja dimenzije. Njenim integriranjem dobije se:

$$\frac{L-L_0}{L_0} = -k_* t \tag{17}$$

što se dalje može izraziti kao:

$$L=L_0 / (1 + k_* t) \tag{18}$$

Za ligninsku frakciju f(k)dk, sadržaj lignina u vremenu t danje izrazom  $\int_0^k f(k)exp(-tk)dk$ , uz uslov, da svaka frakcija reagira saglasno sa kinetikom prvog reda, a ukupni lignin svih frakcija izražava se količinom L u jednadžbi (18). Dijeljenjem sa L, dobije se:

$$\frac{L-L_0}{L} = - \int_0^k f(k)exp(-tk)dk \tag{19}$$

Desna strana ove jednadžbe može biti interpretirana kao Laplace-ova transformacija od f(k), pri čemu je t uobičajena Laplace-ova varijabla s, čime se dobije izraz:

$$1 / [ (s-1) k j ^ t + 1 ] ^ { 1 / e t " 1 } \tag{20}$$

(2.)

$$\hat{e} J e: \quad q - [ \ll . - D k ^ { n - 1 } ]$$

Za neko  $p-1$  ( $a-1$ ) $>0$ , tj. za  $a > 1$ , inverzna transformacija jednačbe (21) može se dobiti korištenjem tablice Laplace-ovih transformacija<sup>41</sup> i izraziti slijedećim izrazom:

$$\hat{z} \hat{z} (k^{p-1} \exp(-qk)) = f(p)/(t+q)^p \quad (22)$$

gdje je  $P = \text{gama funkcija}$ .

Upoređujući jednačbe (20) i (21), frekventna funkcija se konsekventno može izraziti kao:

$$f(k) = 3 \frac{\int_0^{\infty} \xi \exp(-qk) \dots}{\Gamma(\dots)} \quad (23)$$

Za vrijednosti  $1 < \dots < 2$ , frekventna funkcija ima maksimum pri  $k=(2-Ot)k_a L^{\dots}$ . Tada se može smatrati, da funkcija  $f(k)$  sadrži samo tri parametra:  $a$ ,  $k_a$  i  $L$ , koje je potrebno odrediti.

Frekventnu funkciju  $f(k)$  moguće je analitički odrediti i u slučaju kad je  $Ot < 1$ . Budući da ona nema uobičajenu fizičku srednju vrijednost, može se smatrati daje  $f(k)$  derivativna kao Dirac-ova delta funkcija  $\delta(k)$ . U slučaju ustanovljenom od strane nekih autora<sup>49</sup>, kada je red reakcije  $ot = 2/3$ , može se smatrati da je  $f(k)$  funkcija treće derivacije Dirac-ove delta funkcije. Ovako nizak red reakcije nije moguće objasniti velikim brojem paralelnih reakcija prvog reda. nego se pribjegava objašnjenju distribucijom molekulske mase lignina<sup>42</sup>, na slijedeći način: sadržaj lignina u celulozi (kg lignina/kg mase celuloze) može se stehiometrijski izraziti jednačbom:

$$\dots \quad (24)$$

Kako se funkcijom  $f(M)$  uvodi distribucija molarne mase, jednačba (24) može se pisati kao:

$$L = \int_0^{\infty} M f(M) dM \quad (25)$$

Ako frakcija lignina molekulske mase  $M_i$  ima relativnu distribuciju danu funkcijom frekvencijefi(k), tada se sadržaj lignina u vremenu  $t$  može izraziti kao:

$$L = \int_0^{\infty} f \langle \dots \rangle i^M | \dots \quad (26)$$

Ako je, nadalje, funkcija  $f_i(k)$  ovisna o molskoj masi lignina, ona se može izraziti kao  $f(M,k)$ . Slijedeća derivacija će se pojednostaviti, ako pretpostavimo, da se  $f(M,k)$  može separirati saglasno izrazu  $f(M,k) = g(M)h(k)$ .

Tada jednačba (26) glasi:

$$\dots \quad (27)$$

Funkcija  $h(k)$  može se odrediti korištenjem jednačbe (23), kojom se određuje red reakcije  $Ot$ .

S druge strane, ako je funkcija  $f_i(k)$  neovisna o  $n$ , tj., ako je  $f_i(k) = f_2(k) = \dots = f(k)$ , jednačba (26) se može pisati kao:

$$L = \int_0^{\infty} \langle L_Q \rangle e^{-tk} f(k) dk \quad (28)$$

gdje je srednja molekulska masa dana izrazom:

$$\langle L_Q \rangle = \int_0^{\infty} L^Q f(L) dL \quad (29)$$

Poznata su zapažanja nekih autora, da napredovanjem kloriranja raste red reakcije. Ta pojava objašnjava se činjenicom, da napredovanjem delignifikacije mnoge aktivne j grupe lignina iščezavaju, dok grupe sa manjom reaktivnošću postaju značajno dominantne. Tada se za svaki pojedini dio reakcije kloriranjem definira nova početna tačka, za koju će vrijediti odgovarajuća raspodjela konstanti brzine reakcije k, posmatranih kao reakcije prvog reda<sup>8</sup>.

#### POPIS OZNAKA:

- Cn - koncentracija klora na površini vlakna, koja je u ravnoteži sa njegovom koncentracijom u tečnoj razini  
 a, E - parametri modela  
 Np - količina klora u vlaknu, u posmatranoj jedinici vremena,  
 l - dužina vlakna.  
 QP - difuzioni protok reagensa na jedinici površine vlakna,  
 t - vrijeme,  
 R - radijus vlakna,  
 r - radijalna koordinata,  
 D, - konstanta,  
 n - empirijski koeficijent,  
 c - koncentracija klora na površini radijusa r,  
 R - radijus fronta reakcije,  
 r, - unutarnji radijus reakcione zone,  
 5 i - količina lignina u jedinici volumena reakcione zone (gustoća lignina),  
 L - ukupni sadržaj lignina u drvu,  
 L<sub>0</sub> - sadržaj lignina na početku reakcije,  
 a - posmatrani red reakcije,  
 k, k<sub>a</sub> - konstanta brzine reakcije, konstanta brzine ukupnih reakcija kloriranja,  
 (Cl)<sub>i</sub> - koncentracija lignina molekulske mase M<sub>i</sub>,  
 n<sub>i</sub> - udio supstance molekulske mase M<sub>i</sub>,  
 W - ukupna masa reagujućeg sistema u nebijeljenoj celulozi,  
 n, - unos u molovima lignina na početku rastvaranja.

#### ZAKLJUČAK

Teorijski matematički model makro i mikrokinetike delignifikacije celuloze kloriranjem razvijen je korištenjem danas dostupnih teorijskih saznanja. Makrokinetički model predstavlja vezu između dužine trajanja reakcije i stepena delignifikacije /jednadžba (13)/, dok mikrokinetički model definira frekvenciju raspodjele konstanti brzina reakcije, na osnovu statističke distribucije lignina u suspenziji celuloze /jednadžbe (23) i (28)/.



Kako mehanizam delignifikacije kloriranjem još uvijek nije u potpunosti razjašnjen, oba teorijska modela uključuju mnoga uopštavanja i pretpostavke. Istovremeno se mnogi od parametara razvijenih modela u konkretnim industrijskim uvjetima teško mogu odrediti i kontrolirati.

Stoga bi bilo svrsishodno istražiti eksperimentalne mogućnosti razvoja matematičkog modela delignifikacije celuloze kloriranjem, u svrhu njegovog prilagođavanja neposrednoj praktičnoj primjeni.

## LITERATURA

- <sup>1</sup> Rudholm, S.: Pulping Processes, John Wiley and Sons, New York, 1967.
- <sup>2</sup> Tumanova, F.A.: Fizicko-himickoe osnov otbelke celjulozi, Les. Prom.-st, Moskva. 1984.
- <sup>3</sup> Rackov, G.V., Loikko, L.V., Laskeeva, T.P.: Bum. Prom.-st. (1983) 11.
- <sup>4</sup> Novikov, G.J., Bum. Prom., (1982) 2.
- Bodenheimer, V.M.. Eirole.O.: Southern Pulp and Paper Manufacturer. 39 (1976) 4.
- <sup>h</sup> Nikitin, A.V., et al. Bum. Prom., (1983) 5.
- Nikitin, V.M.: Teoreticheskie osnovi delignifikacii. Les. Prom.. Moskva, 1981.
- <sup>k</sup> Rankin, P.A., Bialkovski, W.L., Tappi. 67 (1984) 7.
- <sup>9</sup> Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H.: Lignins, John Wiley and Sons. New York, 1971.
- <sup>1a</sup> Rao, V., Indian Pulp Pap.. 34 (1980) 4.
- <sup>11</sup> Komarov, F.P.: Legockaja, A.M., Bum. Prom., (1983) 5.
- <sup>12</sup> Sobolev, J.. J.Org.Chem.. 26 (1961) 5080.
- <sup>13</sup> Sarkar, P.B.. Sci.Cult. (Calcuta). 2 (1977) 551.
- <sup>14</sup> Errikson, R., Sockman, L.. Svensk Papperstidn, 59 (1956) 663.
- <sup>15</sup> P.B.D.de la Mare, Hushesmond, E.D., Vernon, C.A.. Research. London. 3 (1950) 192, 193.
- P.B.D. de la Mare, Hilton, I.C., Varma, S.; J.Chem.Soc., (1960) 4044.
- <sup>17</sup> Weinberger, L., Dav, A.R.; J.Org.Chem., 24 (1959) 141.
- <sup>18</sup> Holmberg, G.A.; Acta Chem.Scand., 8 (1954) 728.
- <sup>19</sup> Boiker, H.J., Kung, FT., Kee, M.L.; Tappi. 50 (1967) 199.
- <sup>20</sup> Dence, C.W., Sarkanen, K.V.; Tappi, 43 (1960) 87.
- <sup>21</sup> Van Buren, J.B.. Dence, C.V.; Tappi, 50 (1967) 553.
- <sup>22</sup> Salatonova, G.K.. Sviteiskij, V.P.; Khim.Drev., (1978) 5.
- <sup>23</sup> Ginsberg, D.; J.Am.Chem.Soc., 73 (1951) 702.
- <sup>24</sup> Fleischer, C.A.; Org.Syn., 33 (1965) 65.
- <sup>25</sup> Ivancic, A., Rydholm, S.; Svensk Papperstidn., 62 (1959) 554.
- <sup>26</sup> Sarkanen, K.V.. Dence, C.W.; J.Org.Chem., 25 (1960) 715.
- <sup>27</sup> Sarkanen, K.V., Strauss, R.W.; Tappi, 44 (1962) 469; 45 (1962) 29.
- <sup>28</sup> Sarkar, P.B.; Sci.Cult. (Calcuta), 2 (1977) 551.
- <sup>29</sup> Fuchs, E.R., Single, G.I.: Tappi. 59 (1976) 2.
- <sup>30</sup> Wells, C.H., Johns, E.C., Chapman, F.Z.; Tappi, 58 (1975) 8.
- <sup>31</sup> Errikson, L.. Lektikoski, O.; Paprija Puu, (1970) 12.
- <sup>32</sup> Birkett, R.B., Henderson, R.L., Hobart, D.G., Tsai, T.H.; Tappi, 51 (1968) 10.
- <sup>33</sup> Rettinger, J.J., Tappi. 58 (1975) 12.
- <sup>34</sup> Norreus, S., Wallin, G.. Otsson, T., Sandblom, H., Pulp.Pap.Mag.Can., 75 (1974) 5.
- <sup>35</sup> Loschbrandt, F., Wetlesen, C.V., Svensk Papperstidn. 61 (1958) 656.

- <sup>36</sup> A x e g r d, P., M o i d e n i u s, S., O i m, L., Svensk Papperstidn., 82 (1979) 131.
- <sup>37</sup> T e d e r, A., T o r m u n d, D.,; AICHE Symp.Ser., 76 (1980): 200. 133.
- <sup>38</sup> L a x e n, T.; Zellstoff und Papier, (1974) 6.
- <sup>M</sup> K o t t, L.G.: Tappi, 50 (1967) 7, 41A.
- <sup>40</sup> L j u n g g r e n, S., Svensk Papperstidn., 83 (1980) 363.
- <sup>41</sup> G e r m a g a r d, U., T e d e r, A., Trans.Tech.Sect.CPPA, 6 (1980) : 2, TR 31.
- <sup>42</sup> S c h ö ö n, N-H: Svensk Papperstidn., 85 (1982) 18.
- <sup>43</sup> V j u k o v, I.E., Z o r i n, I.F., P e t r o v, V.P.: Matematičeskie modeli i upravlenie tehnologičeskim processami celjuložno-bumažnoi promišlenosti, Les.Prom.-st., Moskva, 1975.
- <sup>44</sup> A d l e r, Yu.P.: Vvedenije v planirovanije eksperimenta, Nauka, Moskva, 1969.
- <sup>45</sup> N a i m o v, V.V.: Teorija eksperimenta, Nauka, Moskva, 1971.
- <sup>46</sup> K a f a n o v, V.V., P e r o v, V.L., M e š a i k i n, V.P.: Principy matematičeskogo modelirovanija himikotehnologičeskih sistem, Himija, Moskva, 1974.
- <sup>47</sup> B o x, G., D r a p e r, N.; Evolutionary Operation, John Wiley at Sons, New York, 1968.
- <sup>48</sup> A b r a m o v i t z, M., S t e g u n, I.A. (Editors): Handbook of Mathematical Functions, National Buerau of Standards, Applied Mathematics Series, 55,9th Printing, Washington D.C., 1970.
- <sup>49</sup> H a g b e r g, B., S h ö ö n, N-H., Svensk Papperstidn., 76 (1973) 561.
- <sup>50</sup> T e d e r, A., T o r m u n d, D., Trans.Tech.Sect.CPPA, 3 (1977) : TR 41.

## SUMMARY

**THEORETICAL ASPECT OF THE MACRO- AND MICROKINETICS OF THE SULFITHE CELLULOSE CHLORINATION, AS THE OBJECT OF THE MATHEMATICAL MODELLING**

S. Mutic-Sajnovic

This paper presents a theoretical mathematical model of the macro- and microkinetics of the cellulose chlorination. The model is based on the previous published theoretical knowledge in the field of the cellulose chlorination.

FACULTY OF TECHNOLOGY,  
UNIVERSITY »DURO PUCAR STARI«  
78000 BANJA LUKA. YUGOSLAVIA

Received September 20. 1988.

VOLTAMETRIJSKI STUDIJ SISTEMA  
ROTIRAJUĆA Zn ELEKTRODA/ELEKTROLIT

J. Vindakijević, B. Lovreček\*, Z. Pavlović

Tehnološki fakultet, Banja Luka  
\*Nalješkovićeve 29, Zagreb

Primljeno 19. oktobra 1988.

Iz opsežnih istraživanja ponašanja cinkove elektrode u otopini elektrolita, za prikaz u ovom radu je odabran jedan dio rezultata dobivenih sa katodički polariziranom rotirajućom disk elektrodom koja je u kontaktu sa otopinom NaCl, koncentracije  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , uz prisustvo zraka. Elektroda je polarizirana metodom linearne promjene potencijala u jednom ciklusu, tj. katodizirana je od mirujućeg potencijala za 500 mV i natrag. Pritom je varirano nekoliko parametara: brzina rotacije elektrode (480, 720, 960, 1200 i 1440 (1/60) Hz), brzina polarizacije elektrode (2 i 5  $\text{mV s}^{-1}$ ) i pH vrijednost otopine (4 i 10). Dobiveni voltamogrami su složenog oblika, ali im je tok sličan i karakterističan. Polazna i povratna grana katodičke polarizacije se bitno razlikuju. Na polaznoj grani, i kod pH 4 i kod pH 10, se pojavljuje redukcionni pik koji se na povratnoj grani gubi, a naši rezultati ukazuju na redukciju adherentnog sloja korozionog produkta oksidnog karaktera. Također se i na polaznoj i na povratnoj grani voltamograma kod oba pH javljaju izražene granične struje. Izvršena je analiza graničnih struja, koje se javljaju na povratnoj grani, prema Lewichu. Analiza je pokazala da su obadvije granične struje na povratnoj grani ustvari difuzijske struje redukcije otopljenog kisika, čiji se mehanizam mijenja u ovisnosti o rasponu potencijala.

Unatoč brojnim radovima koji su objavljeni na ovom području, elektrokemijski studij cinka i dalje predstavlja interesantno područje istraživanja jer je cink s tehničke tačke gledišta veoma značajan materijal, a problemi vezani za njegovu primjenu vrlo kompleksni. Interesantnost i kompleksnost predstavlja činjenica da cink posjeduje sposobnost katodičkog taloženja, anodičkog otapanja kao i pasiviranja na čemu se zasnivaju njegove

zaštitne osobine. Cink u otopini posjeduje i sposobnost stvaranja kompleksnih spojeva.

Reakcije koje dovode do pasiviranja, reakcije koje se odvijaju na već pasiviziranoj površini kao i reakcije depasiviranja površine su bile predmetom ovoga rada. S ciljem da se iste istraže, proveden je čitav niz voltametrijskih istraživanja: sa katodički i anodički polariziranom cinkovom elektrodom, stacionarnom i rotirajućom, u otopini elektrolita natrijevog klorida uz prisustvo zraka kao i u otopini koja je prethodno deaerirana dušikom. Navedenim eksperimentima je obuhvaćeno i kiselo i alkalno područje, tj. pH područje 4 - 10.

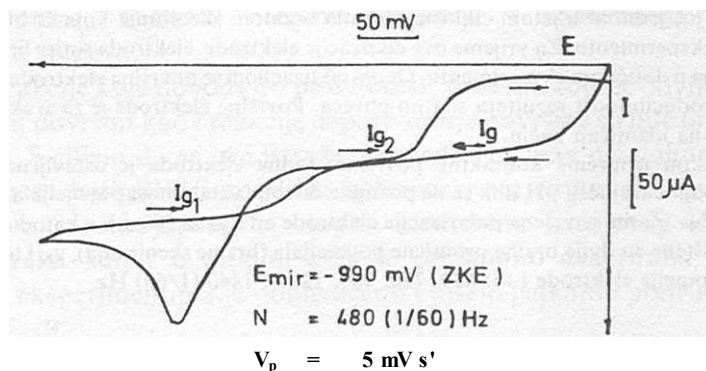
Za prikaz i analizu ovdje je odabrana grupa eksperimenata izvedenih sa cinkovom rotirajućom disk elektrodom koja je polarizirana katodički u elektrolitu sa prisustvom zraka, a biti će prikazani rezultati mjerenja kod dvije pH vrijednosti otopine i to pH 4 i pH 10, s tim što je dio rezultata ranije referiran<sup>1</sup>.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Kao što je već napomenuto, u ovom radu će biti prikazani i diskutiram eksperimentalni rezultati voltametrijskih mjerenja sa katodički polariziranom cinkovom rotirajućom disk elektrodom koja je uronjena u otopinu elektrolita, natrijevog klorida, koncentracije 0.1 mol dm<sup>-3</sup>. Polarizacija elektrode je vršena metodom linearne promjene potencijala. Aparatura koja je korištena sastoji se od elektrokemijske ćelije, uređaja za polarizaciju elektrode (potenciostat HI TEK Instruments tip 2101), uređaja za oblikovanje strujnih funkcija (generator funkcija HI TEK Instruments tip PP RI) i uređaja za automatsko registriranje krivulja struja—napon (Gouldov x,y pisac). Sva mjerenja su izvršena sa Tacusselovom ćelijom od Pyrex stakla. Na poklopcu ćelije, osim brušenih otvora za postavljanje triju elektroda, su i otvori za postavljanje cijevi za deaeriranje.

Radna elektroda je cinkova elektroda površine 0,16 cm<sup>2</sup>, pomoćna ili protuelektroda je Pt elektroda koja se sastoji od Pt pločice površine 2 cm<sup>2</sup>. Struja teče između pomoćne i radne elektrode čiji se potencijal mjeri prema referentnoj elektrodi, ovdje zasićenoj kalomel elektrodi (ZKE). Eksperimentalni uvjeti su takovi da je pad IR mali pa nije neophodno korištenje Lugginove kapilare. Radna elektroda je povezana sa uređajem za rotiranje koji omogućava izbor brzina rotacije do 3000 (1/60) Hz. Brzina rotacije elektrode je kontrolirana pomoću uređaja Tacussel Controvit. Kao elektrodni materijal za izradu radne elektrode upotrijebljen je elektrolitički cink čistoće 99,99%. Valjak od cinka, čiji presjek ima dijametar 0,45 cm, je prevučen polimernom smolom i pod pritiskom ubačen u telefonsko kućište koje se pomoću odgovarajućeg navoja pričvrsti na metalnu osovinu uređaja za rotiranje. Ova osovina ima kontakt sa valjkom od cinka.

Kružna površina radne elektrode, baza valjka, koja je u toku eksperimenta aktivna, je neposredno pred izvođenje svakog eksperimenta očišćena od korozivnih produkata poliranjem na abrazivnom papiru od SiC, grit 800, isprana vodom, odmašćena etanolom. ponovo isprana vodom i osušena. Nakon ovoga je izvršena elektrokemijska obrada elektroda koja je provedena cikličkom polarizacijom elektrode od mirujućeg potencijala,  $E_{mir}$ , za 500 mV u katodičkom smjeru i zatim natrag. Ciklizacija je provedena u pet ciklusa brzinom skeniranja od 50 mVs<sup>-1</sup>, a



Slika 2. — Tipična E – I krivulja katodičke polarizacije rotirajuće Zn elektrode kod pH 10

Vraćajući se od krajnje tačke potencijala, do koje je elektroda katodizirana, ponovo prema  $E_{mir}$ , strujni maksimum iščezava i pojavljuje se jedno područje granične struje,  $I_{R1}$ , nakon čega dolazi do strujnog pada na novi nivo granične struje  $I_{R2}$ . Nakon toga slijedi konačni pad struje.

Sa voltamogramom čiji je tok upravo opisan, dobiveni su podaci o karakterističnim veličinama koji su svrstani u dvije tabele, ovisno o pH vrijednosti otopine elektrolita koja je korištena u eksperimentu. Svi tabelirani rezultati, izuzev Q, dobiveni su neposrednim očitanjem voltamograma. Q, odnosno količina elektriciteta potrebna za redukciju depolarizatora čija redukcija počinje kod  $E_{poč}$  pika je određena iz pripadajuće površine ispod pika metodom vaganja.

Tabela 1. — Podaci očitani sa voltamograma kod pH 4

	N	E/mV va. ZKE					O/uAa
		• trujući poč•tlu	pik*	pite«			lapod Pile«
• c l. i S c M u c	480	-1014	-1318	-1354	111	89	1479
	720	-1009	-1306	-1371	137	106	1719
	960	-998	-1310	-1379	152	122	1905
	1200	-997	-1275	-1392	185	150	2014
	1440	-1003	-1334	-1385	194	151	2015
« C-1 Jj m « B W T	480	-1017	-1322	-1395	115	72	1842
	720	-1018	-1292	-1377	137	103	1074
	960	-1006	-1290	-1389	160	117	1659
	1200	-1008	-1300	-1383	190	152	1985
	1440	-1011	-1324	-1392	199	156	1536

U tabeli 1. prikazani su rezultati dobiveni sa voltamograma snimljenih sa rotirajućim diskom od cinka u 0,1 M NaCl čiji je pH 4.

Tabela 2. prikazuje rezultate istih mjerenja kao i tabela 1., samo što je otopina elektrolita imala pH 10.

Tabela 2. – Podaci očitani sa voltamograma kod pH 10

	N	E/mV			va.ZKE		Q/vA»
		mirujući	početk« pika	Pika	" i 9 l	ispod pika	
u VI * i C M H * a c	«*0	-989	-1308	-1356	101	63	857
	720	-982	-1306	-1355	128	106	77«
	960	-978	-1303	-1351	150	124	731
	1200	-982	-1336	-1372	164	138	651
	1440	-977	-1334	-1393	185	159	SSS
* i V i * C H M 13-8	460	-990	-1305	-1370	101	66	623
	720	-985	-1316	-1376	132	91	700
	960	-988	-1309	-1371	150	118	664
	1200	-982	-1307	-1370	164	128	658
	1440	-977	-1322	-1382	185	153	510

U obadviye tabele su rezultati grupirani prema brzini skeniranja koje su korištene, a to su 2 i 5 mV s<sup>-1</sup>. Potrebno je naglasiti da svi tabelarni rezultati predstavljaju srednje vrijednosti rezultata od najmanje dva istovjetna voltametrijska mjerenja.

Pregledom i poređenjem vrijednosti za Emir iz tab. 1. i tab. 2. se vidi da su vrijednosti Emir kod pH 4 negativnije od vrijednosti kod pH 10.

Vrijednosti potencijala početka pika. Epoc. pika, i potencijala pika. Epika, su za svaki pojedini pH približno jednake za obadviye brzine skeniranja. Ove vrijednosti se značajnije ne mijenjaju promjenom pH otopine od 4 na 10.

Izvršena je analiza u tabelama navedenih vrijednosti graničnih struja prema Lewichu. U tu svrhu konstruiranje za svaki pH po jedan dijagram koji prikazuje ovisnost granične struje, I«, o kvadratnom korjenu ugaone brzine rotirajuće elektrode, oo Vi (Slika 3. i slika 4.).

U dijagramima su prikazane granične struje koje se javljaju na povratnoj grani katodičke krivulje, tj. Ipi i Ie2. Vrijednosti Jj. nisu prikazane jer kod obadva pH postoji znatnije rasipanje rezultata pa to ne dozvoljava sigurnije zaključivanje.

U nekim slučajevima, a specijalno kod većih brzina rotacije elektrode, postoji indikacija za razdvajanje ^ u dva platoa. Ponekad se realizira prvi plato. Ova granična struja se može pripisati redukciji kisika na elektrodi na čijoj se površini nalazi primarno stvoreni korozioni produkt koji je nastao u toku vremena u kome je elektroda bila ostavljena da se potencijal stabilizira i postigne Emir. Mogućnost takve redukcije kisika pretpostavljaju usvojim radovima Leidheiser i Suzuki<sup>2</sup> i Suzuki<sup>3</sup>.

Osim eksperimentalnih pravaca zaj^t i u dijagramima se nalaze i dva teoretska pravca dobivena računskim putem pomoću Lewicheve jednadžbe:

$$I_d - 0,62 \cdot z \cdot F \cdot A \cdot C_Q \cdot D^{2/3} \cdot \dots \quad (1)$$

Za primijenjene brzine rotacije i pretpostavljeni dvo-, odnosno četveroelektronski proces

redukcije kisika na elektrodi, ( $z=2$  i  $z=4$ ). korištene su slijedeće veličine u Lewichevbjednadžbi (1):

$I_d - A$  — granična difuzijska struja

$F - 96\ 500\ \text{As}$  — Faradayeva konstanta

$A - 0,16\ \text{cm}^2$  — površina elektrode

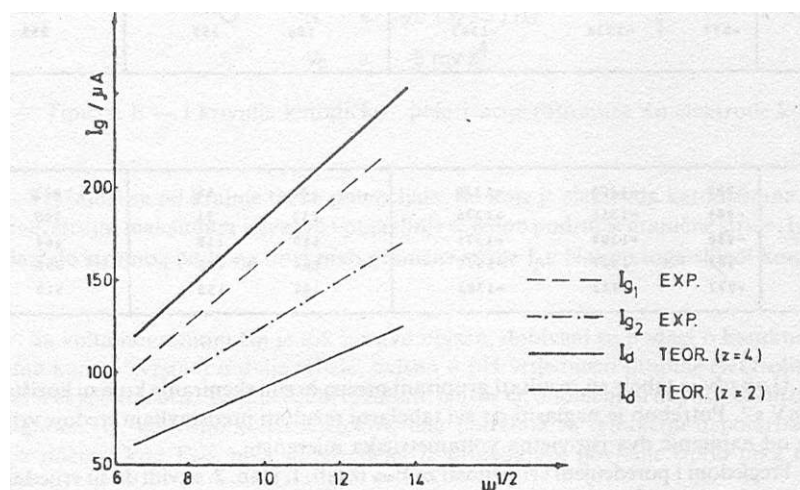
$C_0 - 2,72 \times 10^{-4}\ \text{mol dm}^{-3}$  — koncentracija otopljenog kisika u 0,1 M NaCl, kod normalnog pritiska zraka

$D - 2,3 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$  — difuzijski koeficijent za kisik u 0,1 M otopini NaCl

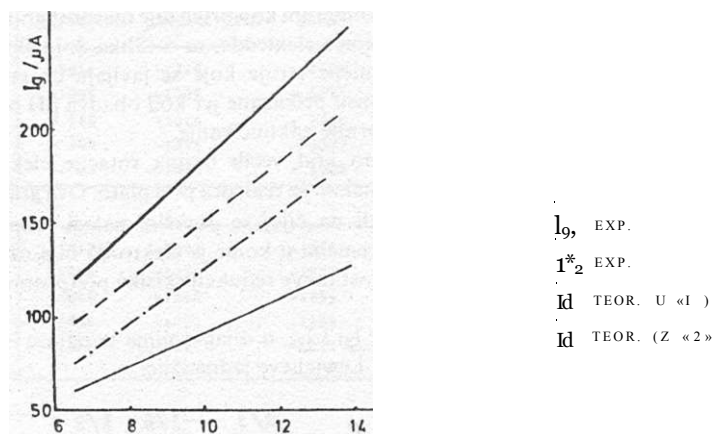
$\nu - 9,3 \times 10^{-3}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$  — kinematička viskoznost za 0,1 M NaCl

$\omega$  —  $\text{s}^{-1}$  — ugaona brzina rotirajuće elektrode

Na opisani način konstruirani dijagrami su prikazani na slici 3. i slici 4. Kako se i?



Slika 3. — Verifikacija graničnih struja prema Lewichevom kriteriju — pH 4



Slika 4. — Verifikacija graničnih struja prema Lewichevom kriteriju — pH 10

tabelarnih rezultata za  $J_{>Ri}$  i  $J^2$ , prikazanih u tabelama 1. i 2.. vrijednosti dobivene za obadvije brzine polarizacije elektrode se hitnije ne razlikuju pa su za grafički prikaz na si. 3. i si. 4. odabrani rezultati dobiveni sa  $v_p = 2mV s^{-1}$ .

Poređenjem nagiba eksperimentalnih pravaca i teoretskog pravca određen je formalni broj elektrona,  $z$ , koji učestvuju u reakciji koja se odvija uz proticanje odgovarajuće granične struje. Ovi rezultati su prikazani u tabeli 3. Ti rezultati ukazuju da  $J^2$  i  $J_{>Ri}$  predstavljaju zaista difuzijom kontrolirane struje elektrokemijske redukcije kisika.

Tabela 3. – Formalni broj elektrona,  $z$ , određen za granične struje na povratnoj grani katodičke polarizacije

$J_{>Ri}$	$z$	
	pH 4	pH 10
Jul	3,5	3,3
$J^2$	2,7	2,7

$J^2$  predstavlja struju redukcije  $O_2$  na, pretpostavljeno, nepokrivenoj površini elektrode. Kod obadvije pH vrijednosti je ta redukcija pretežno četveroelektronski proces jer je formalni  $z > 3$ .

$J^2$  se nalazi u području stabilnosti prevlake oksidnog karaktera gdje se redukcija  $O_2$  odvija na oksidiranoj površini. I kod pH 4 i kod pH 10 taj proces redukcije je pretežno dvoelektronski pošto je formalni  $z < 3$ .

Ineteresantan je svakako katodički pik koji se može pripisati redukciji adherentnog sloja korozionog produkta. Navedeni autori (Lit., citati 2 i 3) navode čitav niz mogućnosti koje uključuju cinkov oksid, hidroksid, hidrokso-kloro- i miješane komplekse. Te mogućnosti u sastavu korozionih produkata cinka, koristeći se i termodinamskim razmatranjima, posebno je razradio Feitknecht<sup>4</sup> uzimajući u obzir amorfne i kristalinične forme kao i metastabilne faze. Ima i novijih istraživanja kao što su ona u alkalnim otopinama<sup>5</sup>.

Naši rezultati nesumnjivo ukazuju na redukciju neke specije (specija) u čvrstoj fazi sa površine elektrode u oba istraživana i predstavljena sistema. Ali, pri tome treba imati u vidu da se sistem Zn/PhO kod pH 4 nalazi u području korozije, a onaj kod pH 10 u području pasiviteta na potencijal -pH dijagrama.<sup>6</sup>

Također Feitknecht<sup>4</sup> na pCl – pH dijagramu ne predviđa čvrsti spoj za koncentracije klorida 0,1 mol dm<sup>-3</sup>) kod pH 4, a predviđa kod pH 10. U ovom posljednjem slučaju stabilna forma bi mogla biti  $3 Zn(OH)_2$  i eventualno,  $ZnCl \cdot 6Zn(OH)_2$  i „aktivni" ZnO.

Na osnovu naših mjerenja i imajući u vidu literaturne podatke, možemo zaključiti slijedeće: kod pH 10 postoji kompaktniji pasivirajući sloj. Kod pH 4 postoji, vjerovatno, čvrsta faza oksidnog karaktera, kao prelazna forma u korozionoj reakciji otapanja cinka. Kako je utrošak elektriciteta,  $Q$ , u tom sistemu značajno veći od onog kod pH 10. uz mogućnost različite površinske specije, moguće je daje korozioni sloj manje kompaktni, tj. rastresitiji i porozniji.

Zaključno, može se konstatirati da u sistemu Zn/kloridna otopina i u slabo kiselom i u slabo alkalnom mediju u prisutnosti kisika teku spontane reakcije čije adherirajuće produkte možemo katodičkom redukcijom detektirati. Također se javljaju u katodičkoj polarizaciji i



struje redukcije otopljenog kisika i to u polaznoj i povratnoj grani voltamograma. Dobro su definirane difuzijske granične struje u povratnoj polarizaciji i njihova analiza pokazuje da se mehanizam redukcije mijenja u ovisnosti o rasponu potencijala sa granicom u području redukcionog pika specija čvrste faze koja je posljedica korozionog procesa.

#### LITERATURA

- <sup>1</sup> V i n d a k i j e v i ć, J., L o v r e č e k, B., P a v l o v i ć, Z., X Jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji, Bečići 1987. Knjiga radova, str. 367.
- <sup>2</sup> L e i d h e i s e r, H. Jr., S u z u k i, I., Corrosion-NACE, 36 (1980) 701.
- <sup>3</sup> S u z u k i, I., Corros. Sci., 25 (1985) 1029.
- <sup>4</sup> F e i t k n e c h t, W., Chem. Ind., 36 (1959) 1102.
- <sup>5</sup> M a c i a s, A., A n d r a d e, C., Br. Corros. J., 22 (1987) 113; *ibid* 22 (1987) 119.
- <sup>6</sup> P o u r b a i x, M.; Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars and C<sup>c</sup>, Editeur. Paris 1963, p. 410.

#### S U M M A R Y

#### VOLTAMMETRY OF THE SYSTEM ROTATING Zn ELECTRODE — ELECTROLYTE

This paper is a part of an extensive voltammetric investigation of the Zn electrode behaviour in electrolyte solution. The results of a group of experiments, obtained with cathodically polarized rotating Zn electrode in chloride solution (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) and in the presence of air, will be presented and discussed here. The electrode was polarized using the method of a linear sweep in one cycle, i.e. beginning with the rest potential the electrode was cathodized for 500 mV and then returned to the rest potential. In that, the following parameters were varied: rotation rate (480, 720, 960, 1200 and 1440(1/60) Hz), scanning rate (2 and 5 mVs<sup>-1</sup>) and pH of the solution (4 and 10). All the voltammograms obtained were of a complex but also similar and characteristic shape. The forward and the reverse part of voltammograms were essentially different. In both cases of pH used there is a well expressed reduction peak on the forward part. Our results indicate that the peak can be attributed to the reduction of an adhesive corrosion product layer of oxidic character. The peak disappears on the reverse part of the voltammogram. The voltammograms, in addition, show well expressed limiting currents at both pH values. One limiting current appears on the forward part and two on the reverse part of the cathodic cycle. The last two limiting currents were analysed according to Lewich. The analysis showed that the both currents on the reverse part are actually the diffusion controlled reduction of the dissolved O<sub>2</sub>, the mechanism of which changes depending on potential range.

MEHANIZAM REAKCIJE ELEKTROHEMIJSKOG IZDVAJANJA ZLATA

D. Davidović, R.R. Adžić

Tehnološki fakultet Banja Luka i Institut za elektrohemiju, IHTM, Beograd

Primljeno 18. oktobra 1988.

Izučavano je elektrohemijsko izdvajanje zlata na zlatu, niklu i bakru iz puferovanih cijanidnih rastvora. Na osnovu podataka dobijenih rotirajućim diskom, Tafel-ovih nagiba u dve oblasti potencijala predloženi su mehanizmi depozicije zlata. U potencijalnom opsegu  $-1,0V < E < -0,5$  u kojem su Tafel-ovi nagibi nekoliko stotina milivolti, adsorbovani film na elektrodoj površini čine AuCN i CN koji su uzrok ovih nagiba. Pokazano je da u navedenom potencijalnom intervalu „predpik“ ne predstavlja adsorpcioni proces, već depoziciju zlata koja vjerovatno ide preko nekog adsorbovanog intermedijera. Najvjerovatnije da se radi o adsorbovanom AuCN, koji se može redukovati do Au na tim potencijalima. Na potencijalima  $E < -1,0$  V zavisnost struje od transporta reagujućih čestica i promjena nagiba ukazuje na direktno razelektrisanje  $Au(CN)_2^-$  kao spor stupanj.

Potenciostatske krive ne pokazuju nikakavjnukleocioni prenapon elektrodepozicije zlata. Brzina prenosa naboja je dovoljno brza da obezbijedi kontinualan rast oformljenog nukleusa pri difuzionoj kontroli.

Metoda potencijalnog pulsa jasno pokazuje da se depozicija zlata odvija na visokim nadnaponima uz trenutnu nukleaciju.

U odsustvu liganada, koji su skloni da formiraju komplekse, zlato je nemoguće oksidirati rastvorenim kiseonikom ni u prisustvu jakih kiselina i baza. Da bi elementarno zlato stupilo u reakciju, mora se obaviti proces

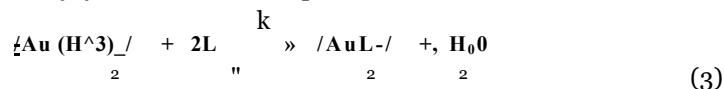


Afinitet za odvijanje ove reakcije određuje se Nernst-ovom jednačinom

$$E = E^{\circ} + 2,303 \log [Au^{+}/Au]$$

gdje je  $E^{\circ}$  standardni elektrodni potencijal koji iznosi  $+1,7 \text{ V}^1$  ili prema nekim autorima  $+1,83 \text{ V}^2$ .

U prisustvu liganada, koji sa zlatom stupaju u kompleks vrijednost tih potencijala se smanjuje. Ono se može predstaviti sledećom ravnotežnom reakcijom



Vrijednost standardnog potencijala  $E^{\circ}$  redukcije ovisi o vrijednosti konstante reakcije, odnosno o stabilnosti kompleksa  $\text{AuL}_2^{+}$ . Naročito mala vrijednost  $E^{\circ}$  je za oksidaciju zlata u prisustvu cijanid jona. Upravo zbog lakoće oksidacije zlata u prisustvu cijanid jona, u tehnologiji izdvajanja zlata najčešće se koristi do sada dobro ispitani cijanidno fosfatni elektrolit u kome su dobro definisane granične struje za redukciju kalijum dicijano aurat (1). Osim toga, koriste se elektroliti na bazi tiosulfatnih i sulfatnih kompleksa i drugih<sup>3</sup>.

Elektrohemijska oksidacija i redukcija zlata u elektrolitima koji sadrže cijanide može se prikazati na sledeći način:

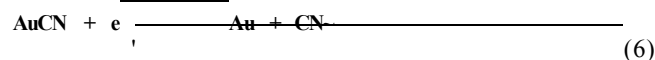


Standardni elektrodni potencijal,  $E^{\circ}$ , ove reakcije na  $25^{\circ}$  je  $-0,60 \text{ V}^4$ , a u vodenim rastvorima na ravnotežni potencijal para  $\text{Au}(\text{CN})_2/\text{Au}$  utiču i druge reakcije<sup>5</sup>. Ipak, treba imati u vidu da se prema standardnim potencijalima može ocjenjivati samo termodinamička mogućnost reakcije. Koliko će se lako odvijati neka reakcija, zavisi od kinetičkih faktora. Ispitivanje kinetike elektrodepozicije zlata najvećim djelom je usmjereno na redukciju  $\text{Au}(\text{I})$  cijanida iz cijanidno fosfatnih rastvora u kojima su dobro definisane struje za redukciju dicijanoaurat (I) jon i gdje je koncentracija slobodnog cijanida vrlo niska.

Maja<sup>4</sup> je ispitivao depoziciju Au iz alkalnih rastvora  $\text{Au}(\text{CN})_2$  i predložio direktnu redukciju adsorbovanih  $\text{Au}(\text{CN})_2$ -jona kao mehanizam depozicije. Cheh. i sard.<sup>6</sup> su pretpostavili isti reakcioni put na osnovu galvanostatskih mjerenja sa rotirajućom elektrodom od zlata u cijanidno citratnim rastvorima. Korištenjem potenciodinamičke tehnike sa rotirajućom zlatnom elektrodom Harison i Thomson<sup>7</sup> su iz katodnog pomjerenja potencijala depozicije sa povećanjem koncentracije slobodnih cijanida našli da je čestica koja se redukuje neutralni kompleks  $\text{AuCN}$  koji je u ravnoteži sa  $\text{Au}(\text{CN})_2$ , tj.



prethodi sporom prenosu naboja \_\_\_\_\_



Sličan zaključak je dao MacArthur<sup>8</sup> iz ispitivanja cikličkom

voltametrijom depozicije Au na stacionarnu Au elektrodu iz cijanidnih citratnih i fosfatno puferovanih rastvora. Nađen je dokaz o adsorpciji AuCN. Na nižim potencijalima direktna redukcija Au(CN)<sub>2</sub> je predložena na bazi difuzione kontrole strujnih pikova.

U ovom radu izučavano je elektrohemijsko izdvajanje zlata na zlatu, bakru i niklu iz puferovanih cijanidno fosfatnih rastvora. Učinjen je pokušaj razjašnjenja mehanizma reakcije elektrohemijskog izdvajanja zlata iz navedenih rastvora.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalna ispitivanja su izvođena u uobičajenoj elektrohemijskoj ćeliji male zapremine. Mala zapremina ćelije umanjuje potrošnju zlatnih soli. Zbog izabranih eksperimentalnih uslova (spora brzina promjene napona, relativno niska koncentracija reagensa i niska koncentracija pomoćnog elektrolita) iR- pad napona, tj. pseudoomska polarizacija u elektrolitu je malena i položaj Luggin-ove kapilare nije kritičan. Elektrode imaju izloženu površinu koja se obrađuje poliranjem pre svakog eksperimenta. Komercijalno zasićena kalomelova elektroda je služila kao referentna, a platinska pločica kao pomoćna.

Rastvori elektrolita su pripremani rastvaranjem odgovarajućih soli u trostruko destilovanoj vodi. Pomoćni elektrolit je K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O – 0,175 M i KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0,0735 M a koncentracija KAu(CN)<sub>2</sub> je varirana od 0,5 do 0,1 M. pH vrijednost rastvora je održavana 8,5 a podešavana sa zasićenim rastvorom KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Radna temperatura je kontrolisana termostatički. Kiseonik je uklonjen iz ćelije provođenjem prečišćenog azota na uobičajeni način. Potenciostatsko i potenciodinamička mjerenja su vršena pomoću potenciostata HI-TEK Instruments type 2101, generator funkcija HI-TEK Instruments PPRI i GOULD 3054 X-Y rekordera.

#### REZULTATI I DISKUSIJA

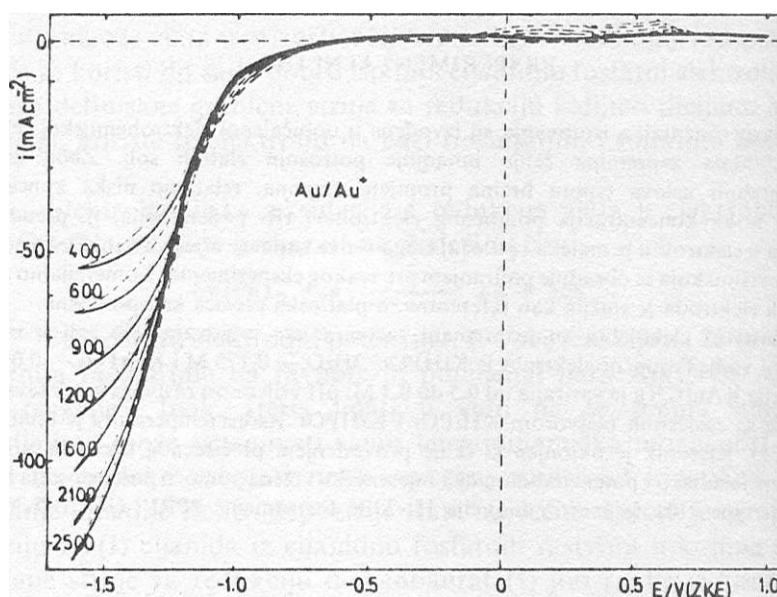
Elektrolitičko izdvajanje zlata iz kompleksnog cijanidno-aurat(I)-jona u puferovanom slabo baznom fosfatnom elektrolitu, odvija se prema reakciji 4. Standardni elektrodni potencijal ove reakcije je -0,60 V na 25°C. Navedeni potencijal se teško ostvaruje, obično se dobijaju negativnije vrijednosti. U poređenju sa reakcijama elektrodepozicije drugih plemenitih metala, elektrohemijsko izdvajanje zlata zahtjeva relativno velike nadpotencijale. Ovo se pripisuje elektrostatskom odbijanju između negativno nabijenih Au(CN)<sub>i</sub>-jona i Au katode, niskoj konstanti stabilnosti Au(CN)<sub>2</sub>- kompleksa ( $1,1 \cdot 10^{39}$  na 25°C), adsorpciji CN-jona ili HCN molekula oslobođenih za vrijeme reakcije depozicije i izdvajanja nerastvorljive vrste, AuCN, na Au površini, nastale u prethodnoj hemijskoj reakciji<sup>8</sup>.

Ispitivanja kinetike elektrodepozicije zlata bila su uglavnom usmjerena na redukciju Au(I)-cijanida iz slabo baznih i baznih rastvora<sup>4,7,8</sup>. Određivanje kinetičkih parametara za redukciju cijanidnog kompleksa iz kiselih i neutralnih rastvora je otežano jer granična struja nije dobro određena zbog izdvajanja vodonika.

Na slici 1. prikazana su polarizacione krive dobijene za katodnu redukciju Au(CN)<sub>2</sub>-jona i anodno rastvaranje zlata u fosfatno cijanidnom elektrolitu na rotirajućem disku, naznačenih rotacionih brzina. Temperatura elektrolita je 65°C, a pH vrijednost 8,5.

Koncentracija  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  jona je  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Promjena polarizacije počinje od  $10^{-2}$  potencijalnom intervalu  $-1,0 \text{ V} < E < -0,5 \text{ V}$  primjećuje se struja koja, po nekim au predstavlja adsorpcioni proces. Prema Parsons-u<sup>9</sup> i Miller-u<sup>10</sup> ova odgovara razelek specifično adsorbovanog  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . U ovom radu nedvosmisleno je pokazano da se u adsorpciji već o depoziciji zlata, koja vjerovatno ide preko nekog adsorpcionog interm-

U ovom opsegu potencijala formira se jasno vidljiv talog zlata na niklu. Tempt zavisnost ovih struja potvrđuje gornju tvrdnju. Slika 2. pokazuje da struja značajno povišenjem temperature, što ne bi bio slučaj za adsorpcioni proces.

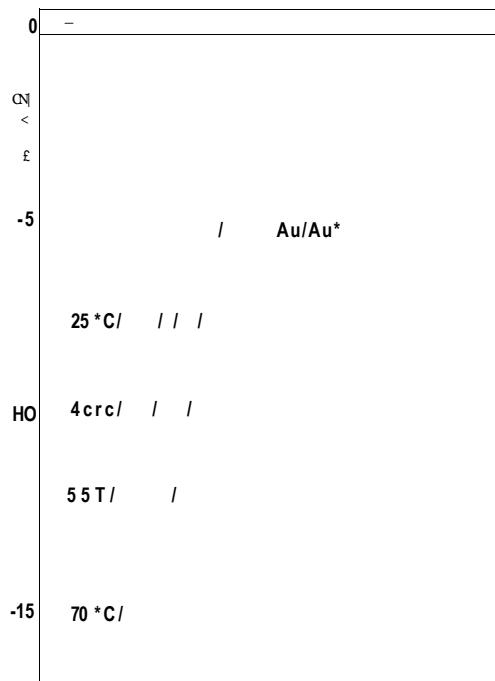


Slika 1. — Polarizaciona kriva katodne redukcije  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  i anodnog rastvaranja zlat rovanom fosfatnom rastvoru (pH 8,5,  $65^\circ$ ) brzina promjene potencijala 50

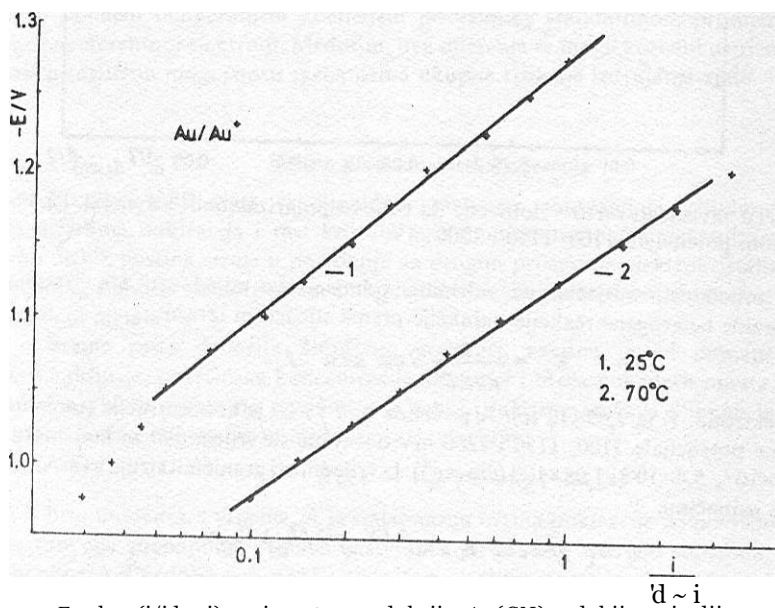
Na potencijalima negativnijim od  $-1,0 \text{ V}$  struja naglo raste i odgovara razele  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  dopremljenog do površine konvektivnom difuzijom. Difuziona granična proporcionalna kvadratnom korjenu brzine obrtanja  $\omega^{1/2}$ .

Struje u potencijalnom opsegu  $-1,0 \text{ V} < E < -0,5 \text{ V}$  pokazuju za ne ma rijivu za v brzine obrtaja diska, što opet ukazuje na određenu ulogu adsorpcije u toj reakciji. Ako iz slike 1. analiziraju u dijagramu  $E - \log |i/(i_d - i)|$ , dobijaju se Tafel-ovi nagibi koji ne brzine obrtanja. Nagibi, međutim, pokazuju zavisnost od temperature elektrolita, dobijen je nagib od  $150 \text{ mV}$  što je donekle u saglasnosti sa podacima Harrison-a i Th a<sup>17</sup>, slika 3., dok na  $25^\circ \text{C}$  dobijen je nagib od  $175 \text{ mV}$ .

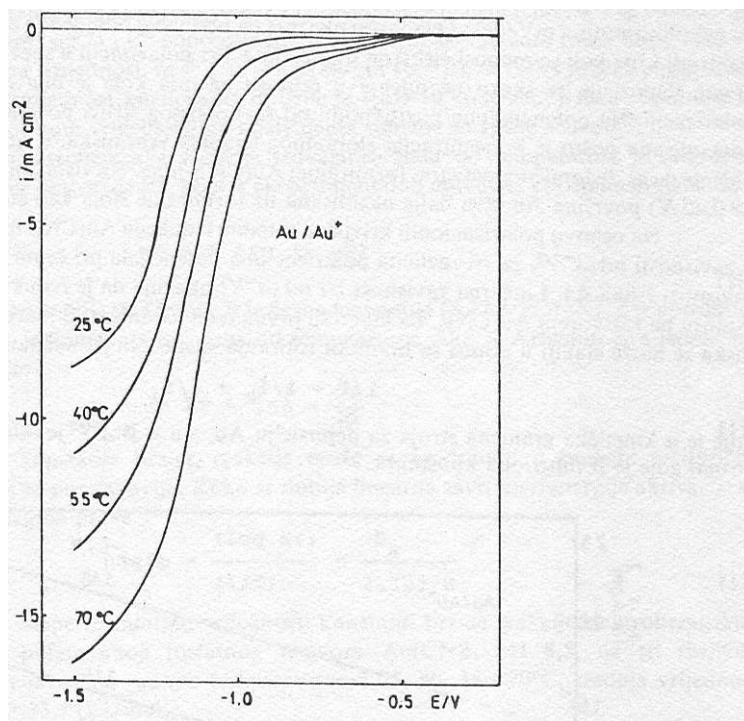
Nagibi veći od  $120 \text{ mV}$  često se javljaju u elektrolitima kao što su cijanidi, jaka adsorpcija jona ili intermedijera može znatno da promijeni uslove prenosa nal granicu faze. Na niskim temperaturama adsorpcija cijanida je veća, pa ona može t ovom povećanju nagiba.



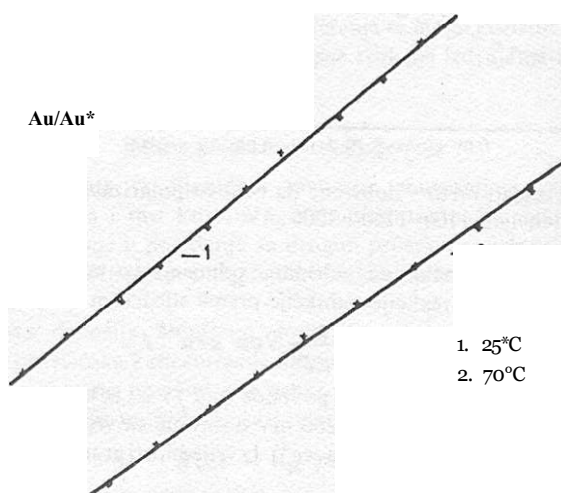
Slika 2. - Polarizacione krive katodne redukcije Au(CN)<sub>2</sub> na različitim temperaturama. Ostali



. - E - log (i/id - i) zavisnost za redukciju Au(CN)<sub>5</sub>, dobijena iz dijagrama SI. 2.



Slika 2. — Polarizacione krive katodne redukcije  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  na različitim temperaturama. Ostali uslovi kao na SI. 1.



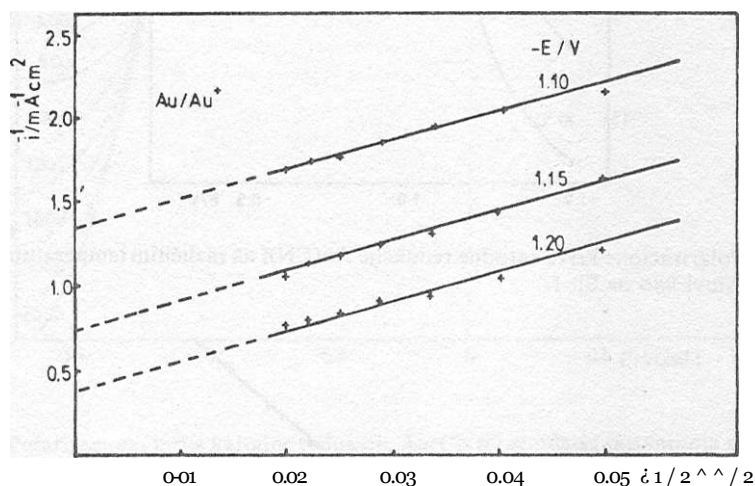
Slika 3. —  $F - \log(i/i_d - i)$  zavisnost za redukciju  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , dobijena iz dijagrama SI. 2.

U opsegu potencijala  $-1,0 \text{ V} < E < -0,5 \text{ V}$  nagib se znatno mjenja i dostigne vrijednost od nekoliko stotina  $\text{mV/dek}$ . Ovo jasno ukazuje na prisustvo određenog adsorpcionog sloja na elektrodi kroz koji se prenosi elektron ili jon zlata. Pri polarizaciji u suprotnom smjeru (si. 1.) brzina depozicije se skoro ne mjenja u odnosu na onu koja je bila u početnoj katodnoj polarizaciji. Na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnog struja postaje anodna i difuziona kontrolisana pošto je koncentracija slobodnog cijanida vrlo niska, a izdvojeni depozit zlata počinje da se djelomično rastvara, formirajući  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  jone. Na višim anodnim potencijalima ( $> 0,40 \text{ V}$ ) površina Au biva dalje oksidovana uz formiranje sloja kao što je  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .

Na osnovu polarizacionih krivih za katodnu redukciju  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  i nacrtan je dijagram  $1/i$  u zavisnosti od  $\omega^{1/2}$  za tri različita polarizaciona potencijala pri čemu je dobivena linearna zavisnost (slika 4.). Linearna zavisnost  $1/i$  od  $\omega^{1/2}$  ukazuje da je redukcija Au prvog reda u odnosu na rastvoreni  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Za kinetiku prvog reda u odnosu na rastvoreni reaktant struja diska se može staviti u odnos sa brzinom rotiranja sljedećom jednačinom

$$1/i \gg 1/i_k + 1/i_d, \quad (7)$$

gdje je  $i_k$  kinetička granična struja za depoziciju Au, a  $i_d = B\omega^{1/2}$  je odgovarajuća difuziona struja, gdje je B difuziona konstanta.



Slika 4. —  $1/i$  u zavisnosti od  $\omega^{1/2}$  dobivene na osnovu polarizacionih krivih (SI. 1.). Polarizacioni potencijali 1100, 1150 i 1200 mV.

Iz vrijednosti odsjeka na odrediti, odnosno iz vrijednosti  $1/i$  izračunata je konstanta brzine heterogene reakcije redukcije prema sljedećem izrazu:

$$K \gg \frac{\Gamma}{nFAc} / \text{cm sec}^{-1} \quad (8)$$

$n$  je broj elektrona,  $F$  je  $9,65 \times 10^4 (\text{c})$ ,  $A$  površina ( $\text{cm}^2$ ) i  $C^0$  je koncentracija ( $\text{mol/dm}^3$ ). Za polarizacione potencijale 1100, 1150 i 1200 mV dobivene su vrijednosti za konstantu brzine reakcije  $2,9 \times 10^{-2}$ ,  $5,4 \times 10^{-2}$  i  $1,08 \times 10^{-1}$  ( $\text{cm sec}^{-1}$ ). Iz vrijednosti graničnih struja  $i_l$  (mA), koristeći Lewich-ovu jednačinu:

$$I_l = 0,62 n F A D^{2/3} \omega^{1/6} n_j^{1/2} C^0 \quad (9)$$

izračunat je koeficijent difuzije  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  u puferovanom fosfatnom elektrolitu, pH 8,5 na  $65^\circ\text{C}$ .



U jednačini 9, je površina disk elektrode ( $\text{dm}^2$ ),  $D$  difuzioni koeficijent ( $\text{cm sec}^{-1}$ ). V kinematski viskozitet rastvora ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ) i  $C^\circ$  koncentracija u glavnoj masi rastvora ( $\text{mol/dm}^3$ ). Ako se uzme eksperimentalna vrijednost za  $V$ , ( $\wedge = 0,0188/\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$ )<sup>M</sup> za četiri različite rotacione brzine diska srednja vrijednost koeficijenta difuzije je  $1,61 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$ ). Ova vrijednost se dobro slaže sa predloženim vrijednostima koeficijenta difuzije za slične sisteme<sup>12</sup>.

Zavisnost elektrohemijske reakcije izdvajanja zlata od temperature je određena vrijednostima entalpije aktivacije  $E_a$ , koja je eksperimentalno određena korištenjem Arrhenius-ove jednačine

$$K_r = A \exp \left( - \frac{E_a}{RT} \right) \quad (10)$$

gdje je  $E_a$  aktivaciona energija u ( $\text{J/mol}$ ),  $R$  je gasna konstanta ( $8,32 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}$ ). T je apsolutna temperatura ( $^\circ\text{K}$ ),  $A$  je konstanta neovisna od temperature. Ako se Arrhenius-ova jednačina logaritmuje, dobije se:

$$\ln K_r \ll \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (II)$$

Logaritam konstante brzine reakcije može se predstaviti u funkciji recipročne temperature na kojoj se proces javlja. Kako se dobija linearna zavisnost, energija aktivacije se može izračunati iz nagiba prave

$$\text{nagib} = \frac{(\log K_r)}{(1/T)} = \frac{E_a}{2,303 R} \quad (12)$$

Na osnovu eksperimentalnih vrijednosti konstanti brzine reakcije elektrohemijskog izdvajanja zlata iz puferovanog fosfatnog rastvora  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , pH 8,5, na tri različita polarizaciona potencijala i na radnim temperaturama 25, 40, 35 i  $70^\circ\text{C}$ , srednja vrijednost energije aktivacije  $E_a = 33,1$  ( $\text{kJ/mol}$ ).

Tačno značenje entalpije aktivacije nije dovoljno jasno, pošto se ono određuje mjerenjem gustine struje na raznim temperaturama pri konstantnom potencijalu, koji se mjeri u odnosu na neku drugu referentnu elektrodu. Pri promjeni temperature i referentna elektroda ima neki konačni temperaturni koeficijent povezan sa standardnom promjenom entalpije reakcije na referentnoj elektrodi. Međutim, ova mjerenja se mogu koristiti u orijentacione svrhe za analizu različitih mogućnosti mehanizma ukupne reakcije izdvajanja zlata.

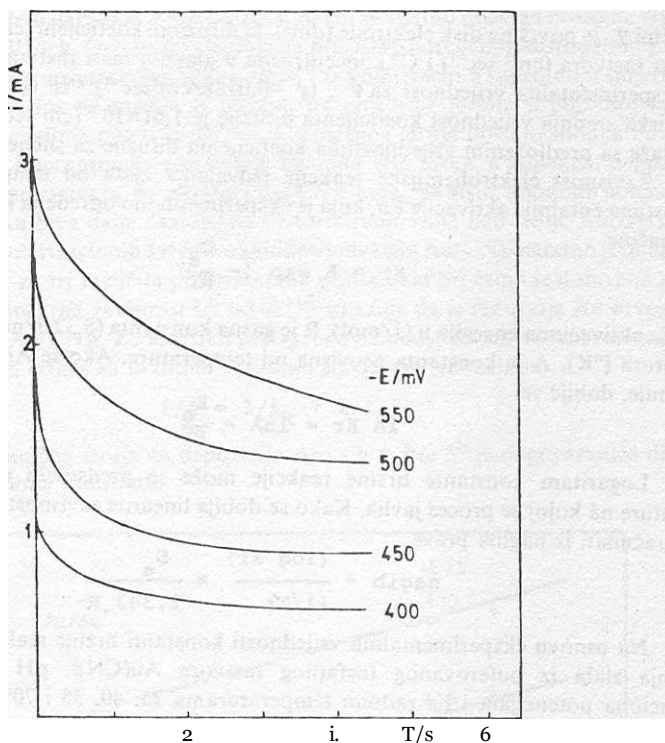
#### Pulsna potenciostatska mjerenja

- Pri depoziciji zlata iz cijanidnih rastvora, zahvaljujući velikim aktivacionim nadpotencijalima nukleacija i rast kristala čine dominantan način elektrokristalizacije kod relativno niskih gustina struje u poređenju sa drugim procesima elektrokristalizacije. Metod potencijalnog pulsa je najkorišćenija i najpogodnija tehnika za detekciju prisustva nukleacije pri depoziciji metala.

Brzina rasta depozita, uopšteno govoreći, zavisna je od prenapetosti, brzine površinske difuzije, površinske koncentracije adatomata i broja pogodnih mjesta za ugradnju. Kada broj aktivnih mjesta na površini nije veliki i tako ograničava ukupan broj nukleusa, stacionarna brzina nukleacija se može opisati relacijom:

$$N(t) = N^\infty / (1 - \exp(-AN^\infty t))$$

gdje je  $N$  broj nukleusa,  $t$  vrijeme,  $A$  je stacionarna brzina nukleacije po površinskom mjestu, koja je funkcija prenapetosti, sastava rastvora i površinske energije substrata. Pri visokim vrijednostima  $A \frac{dN}{dt} \gg N^\infty$  i  $N \gg N_w$ , maksimalnom broju nukleusa koji može biti dobijen pri datim uslovima.



Slika 5. — Potencijostatska kriva promjene jačine struje sa vremenom pri depoziciji zlata na zlatu (pH 8,5, 65°C).

Za većinu procesa depozicije metala brzina prenosa naboja je dovoljno brza za obezbjeđenje kontinualnog rasta oformljenog nukleusa pri difuznoj kontroli. Veći nukleusi znatno iznad dimenzije koje postoje pri formiranju se tretiraju kao kristaliti. Za određen broj kristalita  $N$  koji raste pri hemisferičnoj difuzionoj kontroli je data izrazom

$$I(t) = zF \cdot f(2Dc)^{3/2} M^{1/2} N t^{1/2} / \epsilon^{1/2}$$

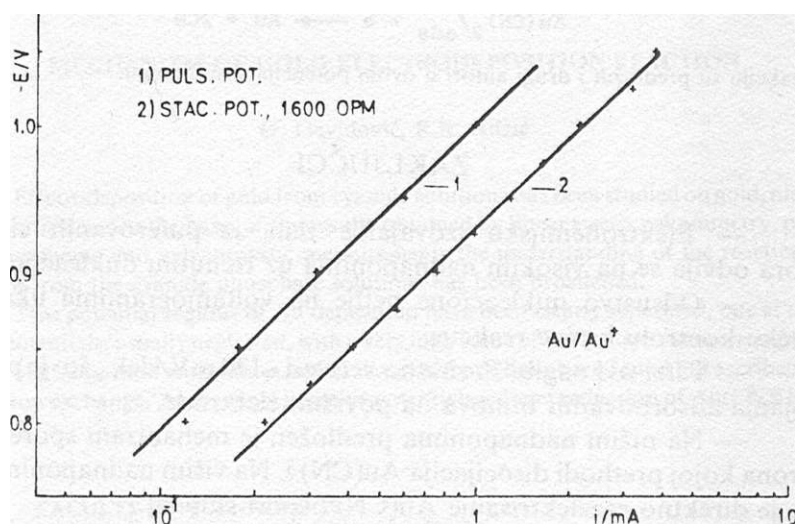
gdje je  $zF$  molarni naboj čestice koja se deponuje,  $D$  difuzioni koeficijent,  $c$  koncentracija u mol  $\text{cm}^{-3}$ ,  $M$  molekulska masa i  $S$  gustina. Linearna zavisnost  $I$  od  $t/2$  se često dobija. Nije neophodno da kristaliti budu hemisferičnog oblika koji se javljaju na živi<sup>13</sup> (drugačije morfologije su zapažene)<sup>13, M</sup>, ali pošto zone osiromašenja oko rastućih kristalita se šire radijalno mnogo brže nego veličina kristalita, fluks prenosa mase odmah dostiže hemisferičnu simetriju u čijem fokusu kristaliti djeluju kao tačke za depoziciju.

Često se primjećuje da gustina nukleusa brzo distiže graničnu konstantnu vrijednost, bilo što je broj mjesta za nukleaciju na datom nadnaponu iscrpljen ili zbog početka osiromašenja elektrolita i koncentracione polarizacije. Uslov zaustavljene nukleacije se naziva trenutnom nukleacijom.

Tipična potencijostatska kriva promjene jačine struje sa vremenom pri depoziciji zlata na zlatu je prikazana na slici 5. Sa slike se najpre uočava da potencijostatske krive ne pokazuju nikakav nukleacioni prenapon elektrodepozicije zlata, za razliku od potencijostatskih krivih pri depoziciji zlata u prisustvu tragova nekih teških metala<sup>15</sup>. Pulsevi su zadavani od  $E = -0,4$  V

prema Z.K.E. potencijalu koji je pozitivniji od potencijala početka depozicije zlata. Za dostizanje struje veličine mA neophodna je znatno dodatno polarizacija od  $-0,40$  V i više. Ovo je u skladu sa opštim zapažanjima visokih prenapetosti za depoziciju Au iz cijanidnih rastvora<sup>16</sup>. Difuziona kontrola se ne postiže ni na polarizacijama od  $-0,55$  V.

Nepostojanje nukleacione prenapetosti na poliranom polikristalnom zlatu sa velikim brojem dislokacija, stepenica i kinkova, tj. nukleacionih centara pri ovako visokim polarizacijama je razumljivo, jer gustina nukleusa brzo dostiže graničnu konstantnu vrijednost. Ove krive su u saglasnosti sa odsustvom nukleacione petlje na voltamogramima (slika 2.), obzirom da prenos naelektrisanja kontroliše depoziciju zlata. Slika 5., ustvari, ukazuje na kinetičku kontrolu brzine reakcije. Ako se kvazistacionarne struje pri dužim vremenima  $t > 4s$ , stave u dijagram E-log i dobije se Tafel-ov nagib  $bc = -205$  mV/dek., slika 6. Isti nagib se dobije i pri stacionarnim mjerenjima,  $bc = 205$  mV/dek., što ukazuje na istovjetnost kontrole reakcije u ova dva eksperimenta. Ovi nagibi su u saglasnosti sa nagibom dobijenim na  $25^{\circ}C$ , datim na slici 3.



Slika 6. — E - log i zavisnost dobivena na osnovu potenciostatskog pulsa pri depoziciji zlata na zlatu (SI. 5.).

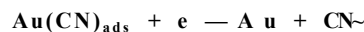
#### Depozicija zlata na bakru i niklu

Za dobijanje eksperimentalnih podataka za izdvajanje zlata na bakru i niklu korištene su tehnike rotirajućeg diska. Bakarne i nikl RDE su pripremane na napred opisani način. Nakon nekoliko prvih monoslojeva zlata izdvojenog za vrijeme katodne polarizacije, elektroda se efektivno ponašala kao zlatna rotirajuća disk elektroda. Polarizacione krive se neznatno razlikuju od ovih za depoziciju zlata na zlatu.

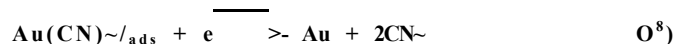
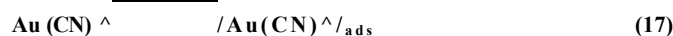
#### Mehanizam reakcije

Na osnovu analize podataka dobijenih rotirajućim diskom, Tafel-ovih nagiba u dve oblasti potencijala mogu se predložiti sledeći mehanizmi depozicije zlata. U potencijalnom opsegu  $-1$  V  $<$  E  $<$   $-0,5$  V, u kojem je Tafel-ov nagib nekoliko stotina milivolti (500-600 mV),

razložna je pretpostavka da adsorbovani film čine AuCN i CN koji je uzrok ovih nagiba.



AuCN se može redukovati do Au na tim potencijalima kao što je pokazano u ovom radu. Ovaj mehanizam su pretpostavili Harisson i Thompson za cio opseg potencijala na bazi prvog reda reakcije po  $\text{CN}^{-17}$ . Na negativnijim potencijalima, međutim, ciklička voltametrijia i rotirajući disk jasno pokazuju zavisnost struje od transporta reagujućih čestica, a nagib se mjenja u 150 mV na 70°C. Ovo ukazuje na promjenu mehanizma reakcije. Vjerovatno je direktno razelektrisanje  $\text{Au(CN)}_2$  spor stupanj.



Ovu reakciju su predložili i drugi autori u ovom potencijalnom opsegu.

## ZAKLJUČCI

- Elektrohemijsko izdvajanje zlata iz puferovanih cijanidnih rastvora odvija se na visokim nadnaponima uz trenutnu nukleaciju.
- Odsustvo nukleacione petlje na voltamogramima ukazuje na kinetičku kontrolu brzine reakcije.
- Tafel-ovi nagibi su znatno veće od -120 mV/dek., stoje posledica postojanja adsorbovanih filmova na površini elektrode.
- Na nižim nadnaponima predložen je mehanizam spore izmjene elektrona kojoj prethodi disocijacija  $\text{Au(CN)}_2$ . Na višim nadnaponima vjerovatno je direktno razelektrisanje  $\text{Au(CN)}_2$  spori stupanj.

## LITERATURA

- <sup>1</sup> Hancock, R.D., Finkoistein, N.P., Inorg.Nucl.Chem.Leff., 7, 477 (1971).
- <sup>2</sup> Hawkins, C.J., Mocrsted, O., Bjerrum, J., Acta Chem.Scand., 24, 1059 (1970),  
Skibsted, L.H., Bjerrum, I., Acta Chem. Scand. Ser. A., 31, 155 (1979).
- <sup>3</sup> Page, K.T., Met. Finish. J, 20, 87 and 122 (1974).
- <sup>4</sup> Maja, M., Atti.Accad.Sci. Torino Cl.Sci.Fis.Mat.Nat. 99, 1111 (1965).
- <sup>5</sup> McIntyre, I.D.E., and Peck, W.P., J. Electrochem.Soc. 123, 1800 (1976).
- <sup>6</sup> Cheh, H.Y., and Sard, R., J. Electrochem.Soc. 119, 672 (1972).
- <sup>7</sup> Harrison, J.A., Thompson, J., Electrochim. Acta 18, 829 (1973).
- <sup>8</sup> MacArthur, D.M., J. Electrochem.Soc. 119, 672 (1972).
- <sup>9</sup> Parsons, R., J. Electroanal. Chem. 21, 35 (1969).
- <sup>10</sup> Miiller, B. and Menezes, Alfonso, J. Electrochem.Soc. 118, 1117 (1976).
- <sup>11</sup> Kubanov, O.L., Zh.Anal.Khim. 17, 996 (1962).

- <sup>12</sup> C h e h, H.Y., J.Electrochem.Soc. 118, 551 (1971).  
<sup>13</sup> G u n a w a r d e n a, G., Hills, G., Montenegro, I., and Scharifker, B., J. Electroanal.Chem. 138, 225 (1982).  
<sup>14</sup> G u n a w a r d e n a, G., H i l l s, G. and Montenegro, I., J. Electroanal.Chem. 138,241, (1982).  
<sup>15</sup> D a v i d o v i c, D., A d i i c, R.R., Electrochim. Acta 33, 103 (1988).  
<sup>16</sup> S c h m i d, G.M. and Curley, M.E., Fiorino, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol 4 (Ed.A.I.Bard) Marcel Dekker, New York (1975).  
<sup>17</sup> H a r r i s o n, J.A. and T h o m p s o n, J., J. Electroanal.Chem., 40, 113 (1972).

## SUMMARY

## MECHANIZM OF GOLD ELECTRODEPOSITION REACTION

D. Davidovic, R.R. Adiić

Electrodeposition of gold from cyanide solutions has been studied on gold, nickel and copper electrodes. On the basis of the results obtained by linear sweep voltammetry, potential step measurements and galvanostatic measurements the understanding of the reaction of Au deposition from the cyanide phosphate solutions has been broadened.

Two potential regions of Au deposition have been clearly separated, one at the most positive potentials, usually neglected, with a very high value of Tafel slope. At more negative potentials Tafel slopes still with values higher than - 120 mV have been found but ascribed to slow one electron exchange. At the most negative potentials a direct reduction of Au(CN)<sub>4</sub> has been postulated.

FACULTY OF TECHNOLOGY  
UNIVERSITY »ĐURO PUCAR STARI« BANJA LUKA,  
INSTITUTE OF ELECTROCHEMISTRY,  
IHTM BEOGRAD

Received October 18. 1988.

## KOROZIJA KEMIJSKI AKTIVIRANOG ŽELJEZA

LJ. Krstulović i M. Karšulin

Zavod za istraživanje korozije i desalinaeiju Istraživačkog centra JAZU - Dubrovnik

Primljeno 26. novembra 1986.

U cilju definiranja lokalnih korozijskih članaka izvršeno je izlučivanje elektrokemijski pozitivnijih metala (srebra i bakra) na površini elektronegativnijeg metala (željeza) iz otopine  $\text{AgNO}_3$  odnosno  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Ispitivana je brzina korozije u izrazito kiselom mediju ( $\text{HCl}$  1 mol/l;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/l) i u prirodnoj morskoj vodi kao slabo alkalnom mediju ( $\text{pH}=8,3$ ).

Rezultati pokazuju da povećani broj mikročlanaka usljed prisutne prevlake srebra na uzorcima čelika djeluje i na povećanu korozijsku aktivnost pripremljenih uzoraka u  $\text{HCl}$  (1 mol/l) i u prirodnoj morskoj vodi. Čelični uzorci sa prevlakom bakra pokazuju pojačanu korozijsku aktivnost u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol/l) dok je u prirodnoj morskoj vodi ta aktivnost snižena u odnosu na uzorke bez prevlake bakra.

Poznato je daje kemijski sastav morske vode veoma složen. Na osnovu dosadašnjih istraživanja kemijske ravnoteže u morskoj vodi, ustanovljeno je da otopljene komponente u moru dolaze najčešće u obliku hidrata, kompleksnih iona, te ionskog para. Kinetika kemijskih reakcija u moru je veoma važno područje, ali nažalost do danas je vrlo malo ispitano<sup>10</sup>.

Zbog kompleksnosti sastava morske vode kao i njezinog složenog utjecaja na pojedine metale, a posebno na konstrukcijski čelik, u novijoj literaturi nailazimo na veliki interes autora u tom području<sup>1-10</sup>.

Tumačenja pojedinih autora, koja nalazimo o produktima korozije, koji nastaju na željezu u prirodnoj morskoj vodi nisu jednoznačna. Tako su C.W. Petersen i autori, rentgenskom analizom utvrdili, da su produkti korozije željeza u prirodnoj morskoj vodi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{FeOOH}$ <sup>1</sup>. Na temelju ispitivanja konstrukcijskog čelika u morskoj vodi E. Herzog smatra da na površini željeza dolazi do stvaranja magnezij (II)-karbonata i kalcij (II)-karbonata, koji takode djelomično pokrivaju površinu željeza<sup>6</sup>.

Djelovanjem prirodne morske vode dolazi u svakom slučaju do djelomičnog pokrivanja površine željeza (katodna mjesta) i do povećanja već prisutnih galvanskih mikročlanaka na površini željeza što uzrokuje povećanje korozije u prirodnoj morskoj vodi. Zna se, da željezo na svojoj površini ima veliki broj mikročlanaka, te daje to jedan od osnovnih razloga zbog čega željezo veoma brzo korodira. Mikročlanci se, međutim, pojavljuju i kod drugih metala, pa čak i kod onih ekstremno čistih. Poznato je, da mikročlanci nastaju usljed heterogenog kemijskog sastava metala, bilo da su to legirajući dodaci ili su to mehanički uklopki različitih metala i oksida, a pojavljuju se čak i kod monokristala.

U okviru ovih ispitivanja nastojalo se utjecati na broj lokalnih korozivskih mikročlanaka na površini metala putem izlučivanja elektrokemijski pozitivnijih metala srebra i bakra na površinu elektronegativnijeg metala željeza iz otopine  $\text{AgNO}_3$ , odnosno otopine  $\text{CuSCM} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Ispitivana je promjena brzine korozije u različitim elektrolitima i to u izrazito kiselim, kao što su otopina  $\text{HCl}$  (1 mol/l), odnosno otopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol/l), a kao slabo alkalni elektrolit korištena je prirodna morska voda (pH=8,3).

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci od hladno valjane čelične trake površine cca 13 cm<sup>2</sup> obrađeni su na uobičajeni način, pomoću brusnog papira rastuće finoće zrna 200-600 a zatim odmašćeni u etanolu.

Kemijski sastav čeličnih traka prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. — Kemijski sastav čelika, koji je upotrebljen u pokusima

C	Mn	P	S	Si	Cu	V	Al	Sn
0,067	0,334	0,0058	0,0115	0,012	0,049	0,015	0,0172	0,005

Prethodno obrađeni uzorci čelika uronjeni su u otopinu  $\text{AgNO}_3$  (0,01 mol/l) dok se na uzorku čelika nije izlučilo srebro. U svim pokusima korišteno je vrijeme izlučivanja srebra na površinu čelika od 25 sekundi, koje se nakon sistematskog ispitivanja pokazalo najpogodnijim. Kao test o potpunom izlučivanju srebra iz otopine  $\text{AgNO}_3$  primjenjena je reakcija sa otopinom  $\text{NaCl}$ .

Na sličan način izvedeno je i kemijsko izlučivanje bakra na obrađenim uzorcima iz otopine  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,1 mol/l), zakiseljene sa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,05 mol/l). Koncentracija reakcijske otopine sistematski je mijenjana od  $10^{-2}$  do  $10^{-5}$  mol/l. Reakcija sa amonijakom korištena je kao test o potpunom izlučivanju bakra iz otopine.

Metodom pijerenja gubitka materijala određena je brzina korozije ispitivanih uzoraka. Čelični uzorci sa izlučenim slojem srebra ispitivani su u otopini  $\text{HCl}$  (1 mol/l) i prirodnoj morskoj vodi kao elektrolitu. Brzina korozije pobakrenih uzoraka mjerena je u otopini  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol/l) i u prirodnoj morskoj vodi.

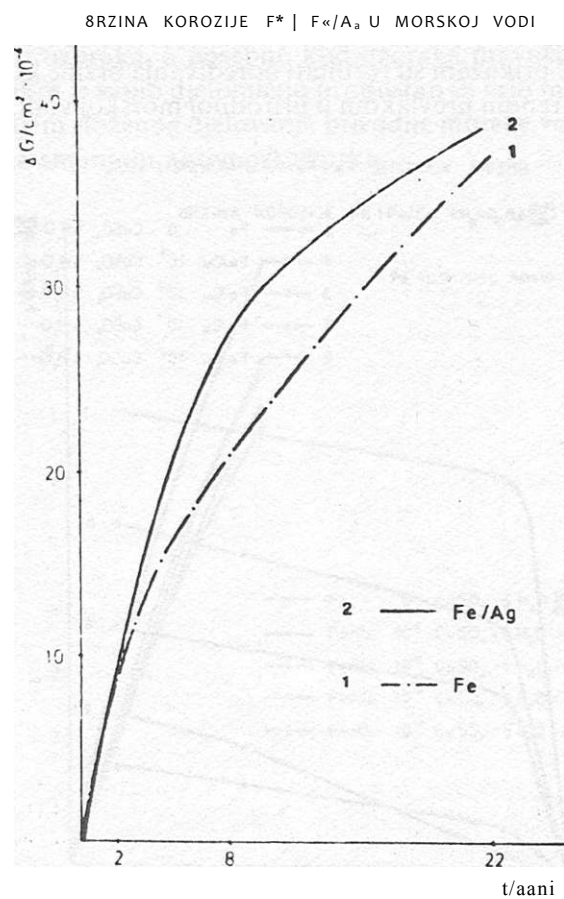
U toku ispitivanja primijenjena je i metoda identifikacije anodnih, odnosno katodnih mjesta na uzorcima pomoću feroksil-indikatora i to prije pokusa, u toku pokusa, kao i nakon pokusa (modro obojenje na uzorku — anodna mjesta, crveno obojenje — katodna mjesta).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1. prikazani su rezultati određivanja brzine korozije uzoraka čelika bez sloja srebra (krivulja 1) i sa slojem izlučenog srebra (krivulja 2) u prirodnoj morskoj vodi. Može se primijetiti da se u toku dva dana krivulje međusobno podudaraju i da povećani broj mikročlanaka, usljed izlučivanja srebra na uzorku čelika, utječe u tom periodu i na povećanje korozije. U periodu od dva dana može se reći da je brzina korozije posrebnih uzoraka (krivulja 2) linearna funkciji vremena.

$$V_{kor} = K \cdot t$$

Nakon tog perioda dolazi do smanjenja gradienta brzine korozije, odnosno do



Slika 1.



prijelaza iz linearnog na logaritamski tok krivulje.

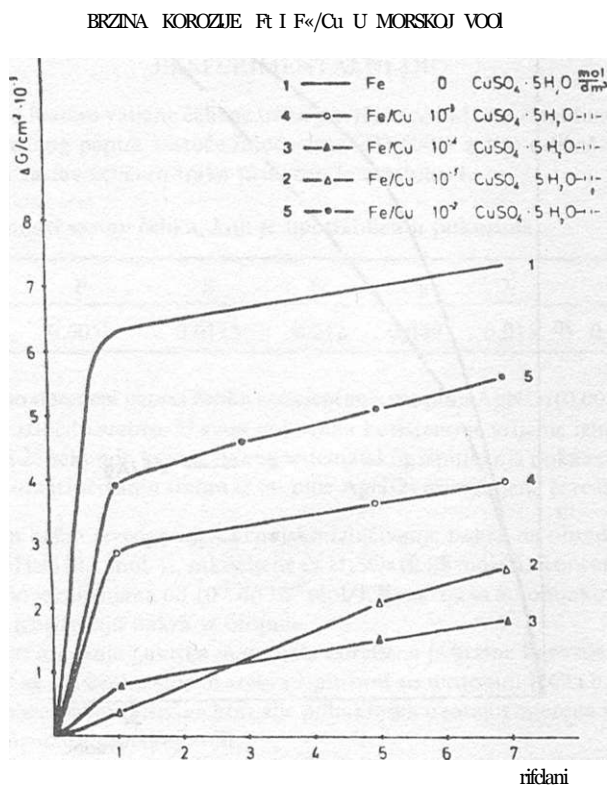
$$V_{kor} = K' \cdot \log t \quad (K' < K)$$

Takvo ponašanje posrebnih uzoraka uvjetovano je, vjerojatno, stvaranjem sloja produkata korozije uslijed djelovanja povećanog broja mikročlanaka na površini, a takode i kompleksnim djelovanjem prirodne morske vode (slabo alkalni medij pH=8,3).

Uzorci čelika koji nisu prevučeni slojem srebra posmatrani su radi usporedbe (krivulja 1). U periodu od dva dana brzina korozije, kako se iz slike vidi, je linearna funkcija vremena, a nakon tog perioda brzina korozije i dalje ostaje linearna ali s manjim gradientom brzine korozije.

Kompariranjem rezultata brzine korozije uzoraka željeza sa i bez kemijske prevlake srebra, na slici 1, vidljivo je daje kemijski izlučeno srebro na površini željeza u bitnoj mjeri utjecalo na povećanje brzine korozije. Sličan tip krivulja dobiven je i u pokusima sa otopinom HCl (1 mol/l) kao elektrolitom.

Na slici 2 prikazani su rezultati određivanja brzine korozije uzoraka čelika bez i sa bakrenom prevlakom u prirodnoj morskoj vodi. Krivulja 1 od-

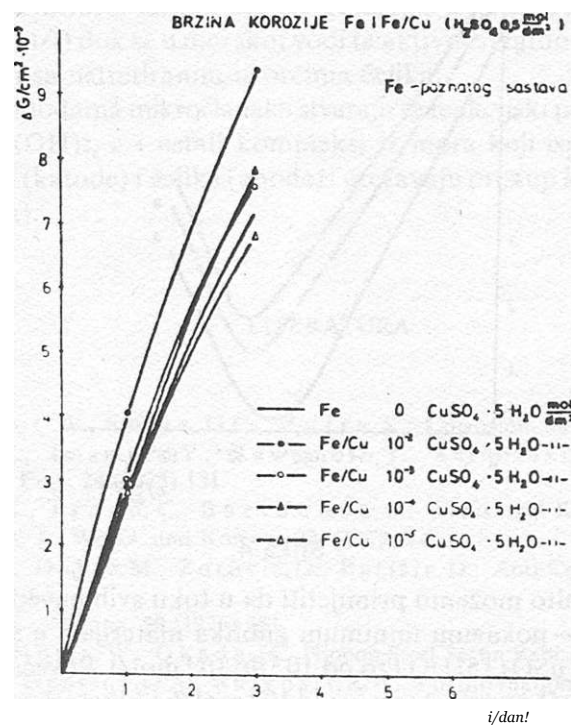


Slika 2.

nosi se na gubitak težine uzoraka čelika bez prevlake bakra, dok se krivulje 2, 3, 4 i 5 odnose na uzorke čelika izloženih rastućoj koncentraciji otopine  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Iz slike je vidljivo da je u toku prvog dana aktivnost uzorka čelika bez prevlake bakra bila najveća (krivulja 1), odnosno vrijednost gubitka težine bila je maksimalna ( $6 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), nakon čega se brzina korozije smanjuje.

Krivulje sa rastućim sadržajem izlučenog bakra na uzorcima čelika općenito pokazuju znatno niže vrijednosti gubitka težine, neovisno o povećanom broju galvanskih mikročlanaka. I ovdje se takođe mogu razabrati dva karakteristična toka za sve krivulje. Jedan, strmi tok krivulje u periodu prvog dana, i drugi, manje strmi tok nakon tog perioda.

U prvom dijelu krivulje, u toku prvog dana brzina korozije je linearna funkcija vremena za sve uzorke. Nakon tog vremenskog intervala, brzina korozije je i dalje linearna ali sa manjim gradientom brzine korozije. Smanjenje gradienta brzine korozije uvjetovano je stvaranjem sloja produkata korozije na površini svih uzoraka, a posebno kod uzoraka prevučениh slojem bakra. Izlučeni sloj bakra je samo djelomično propuštан sa vrlo malim brojem pora, te se pod utjecajem složenog djelovanja prirodne morske vode, pore vrlo brzo zatvaraju i time smanjuju aktivnost uzorka.

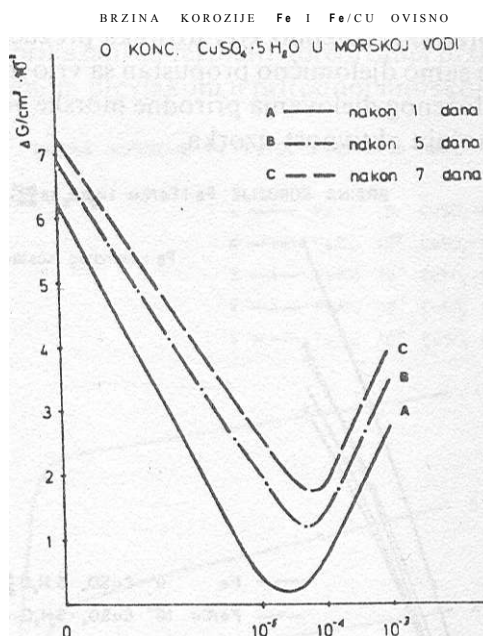


Slika 1.

Na slici 3 prikazane su ovisnosti gubitka materijala s vremenom za uzorke čelika bez prevlake bakra kao i sa rastućom koncentracijom izlučenog bakra u otopini  $H_2SO_4$  (0,5 mol/l).

U ovom slučaju možemo primijetiti da povećani broj mikročlanaka, uvjetovan izlučivanjem bakra, u bitnoj mjeri utječe i na povećanu aktivnost pobakrenih uzoraka, za razliku od prethodnog pokusa (elektrolit – morska voda).

Ovisnost korozije pobakrenih i nepobakrenih uzoraka o promjeni koncentracije otopine  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  u toku vremenskih razmaka od 1,5 i 7 dana u prirodnoj morskoj vodi kao elektrolitu, prikazani su na slici 4. Krivulja A odnosi se na promatranje promjene korozije u odnosu na rastuće koncentracije otopine  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  u toku prvog dana, B u toku 5 dana i C kroz vremensko razdoblje od 7 dana.



Slika 4.

Općenito možemo primijetiti da u toku svih navedenih vremenskih perioda krivulje pokazuju minimum gubitka materijala u slučaju vrlo male koncentracije  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  i to od  $10^5$  do  $10^4$  mol/l. Povećanjem koncentracije  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  na vrijednost iznad  $10^4$  mol/l, aktivnost uzoraka se povećava i to za sve vremenske intervale. Slijedi, da kod niskih koncentracija otopine  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ( $10^5$  -  $10^4$  mol/l) izlučeni sloj bakra je vjerojatno tanak, kom-

paktan i slabo porozan, te se vrlo brzo blokiraju pore djelovanjem produkata korozije kao i djelovanjem morske vode, i aktivnost uzoraka gotovo da izostaje.

Međutim, kod viših koncentracija otopine  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  iznad  $10^{-4}$  mol/l, izlučeni sloj bakra je vjerojatno nejednoliko raspoređen i nešto deblji, zbog čega ni izlučeni produkti korozije niti djelovanje morske vode nisu utjecali na blokiranje anodnih mjesta na uzorku.

#### ZAKLJUČAK

Iz navedenih pokusa možemo zaključiti da alkalni medij morske vode, za koji se zna daje vrlo složenog sastava, ima značajan utjecaj na odvijanje kemijskih i elektrokemijskih reakcija na površini ispitivanih uzoraka.

Na osnovu prikazanih rezultata možemo zaključiti:

— Povećani broj mikročlanaka nanošenjem prevlake srebra na uzorcima čelika bitno utječe i na povećanu aktivnost ispitivanih uzoraka i u kiselom elektrolitu  $\text{HCl}$  (1 mol/l) i u slabo alkalnom mediju prirodne morske vode.

— Bakrom tretirano željezo pokazuje pojačanu aktivnost u otopini  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol/l) dok se u morskoj vodi ta aktivnost bitno smanjuje, naročito u komparaciji sa netretiranim uzorcima čelika.

Na anodama mikročlanaka stvaraju se reakcijski produkti, vjerojatno i  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , a i ostali kompleksi iz mora koji ispunjavaju prostore između bakra (katode) i čelika (anode) i otežavaju pristup korozivnom mediju (morska voda).

#### LITERATURA

- <sup>1</sup> Petersen, C.W., S o i t z, G.C., M a i r s . K, Corrosion, 30 (1974.) 366.
- <sup>2</sup> A k a s h i, M., I m a m u r a, Y., K a w a m o t o, T., S h i n o z a k i, Y.: Boshoku Gijutsu, Corros. Eng., 24 (1975) 131.
- <sup>3</sup> B a r t o n, K., T r a n d, C., B a r t a n o v a, S.: Werks, und Korros. 28, (1977) 17.
- <sup>4</sup> P e t e r s e n, J.: Werks, und Korros., 28, (1977) 749.
- <sup>5</sup> R a d e k a, R., D a b i ć, M., Z o r o v i ć, D., B a r i š i n, D., Anti-Corros.Meth. and Mater., 24,(1977) 5.
- <sup>6</sup> H e r z o g, E., Metaux, 50 (1975) 281.
- <sup>7</sup> N a i t o, H., H o t t a, W., O k a d a, H., Nippon Steel Techn.Rept. Overseans, 8,(1976)43.
- <sup>8</sup> M e a n y, I.I., G e h r i n g, G.A., B u r k h a r t, R.W. 6-th International Congress on Metallic Corrosion, Sydney, (1975).
- <sup>9</sup> K a t o, C., O t o g u r o, Y., K a d o, S. and H i s a m a t s u, Y., Corr. Sci., 18, (1978) 61.
- <sup>10</sup> H o r n, P., Morska Himia, Mir, Moskva, 1972., str. 136.

## SUMMARY

## CORROSION OF THE CHEMICALLY COATED IRON

Lj. Krstulovic and M. Karsulin

According to this work, it was investigated the number of local corrosive elements on the iron surface using the solutions  $\text{AgNO}_3$  and  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . All experiments were performed to define the influence of electrochemical more positive metals (Ag, Cu) on the less noble iron metal surface.

The corrosion rate was determined by measuring the loss of weight of the treated iron samples in the explicitly acid solutions as  $\text{HCl}$  1 mol/l (Fe/Ag) and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/l (Fe/Cu) and weakly basic medium as well as natural sea water,  $\text{pH}=8,3$ .

Institute for Marine Corrosion and Desalination  
of the Yugoslav Academy of Sciences and Arts,  
Yugoslavia, 50000 Dubrovnik

Received November 26. 1986.

## REAKCIJE 4-HIDROSIKUMARINIL-3-SULFO-KLORIDA SA AMINOKISELINAMA I AMINIMA

M. Trkovnik, M. Kuleš, D. Kitan i M. Ismaili\*

Tehnološki fakultet, Univerzitet »Đuro Pucar Stari«, Banja Luka, Jugoslavija

\*Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet Kosova, Priština, Jugoslavija

Primljeno 29. jula 1988.

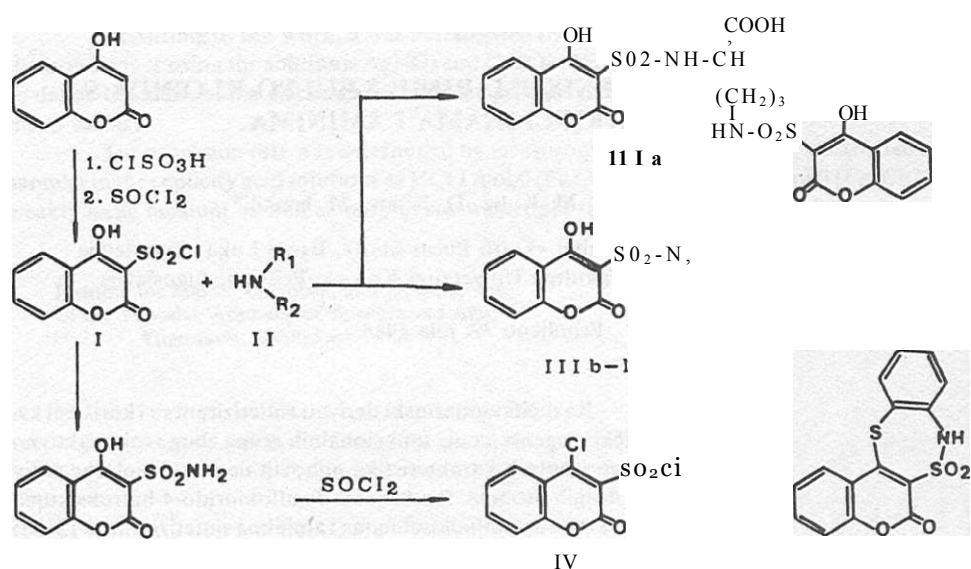
Različiti kumarinski derivati sintetizirani su i korišteni kao analitički reagensi na niz funkcionalnih grupa zbog svoje reaktivnosti, fluorescentnih karakteristika njihovih derivata, biološke aktivnosti i drugih osobina. Reakcijama 3-sulfoklorido-4-hidroksikumarina sa različitim aminokiselinama i aminima sintetizirano je 12 derivata, koji pored analitičkog imaju za cilj i ispitivanje bioloških aktivnosti onih molekula koje posjeduju citostatski aktivne funkcionalne grupe. Reakcijom 3-sulfoklorido-4-klorokumarina sa 2-merkaptanilinom sintetiziranje i 2H-1-benzpiran[4,3-b] 1,4-tiadizepin-2-on.

U posljednje vrijeme znatna pažnja se poklanja analitičkoj reakcionoj kromatografiji koja obuhvaća kemijske metode deriviranja supstanci koje se analiziraju, kromatografskom razdvajanju i detektiranju dobivenih derivata. U cilju primjene kumarinskih derivata kao analitičkih reagensa postignuti su zapaženi rezultati. 7-Metoksikumarin-4-karbohidrazid sa karbonilima daje hidrazone, 7-metoksikumarin-4-karbonilklorid sa alkoholima i aminima stvaraju estere i amide, dok 7-dimetilamino-4-metilkumarin-3-izocijanat u reakciji sa aminima daju tioureide<sup>1</sup>.

4-Klor-nitrokumarini korišteni su za reakcije sa aminokiselinama i njihovo kromatografsko određivanje<sup>2,3</sup>, a 3-karboksi-7-hidroksikumarin primjenjen je za fluorimetrijsko određivanje nekih alifatskih i cikličnih amina<sup>4</sup>.

Kao ishodni spoj za sinteze kumarinskih derivata aminokiselina i amina poslužio je 3-sulfoklorido-4-hidroksikumarin (I) i 3-sulfoklorido-4-klorokumarin (IV) kojeg su sintetizirali S. Chechi sa sur.<sup>5</sup> Reakcijama 3-sulfoklorido-4-hidroksikumarina sa aminokiselinama priređeno je sedam derivata iz acetona sa visokim iskorištenjem kod čega se nakon prekrystalizacije iz 95%-tnog etilnog alkohola dobiva kristaličan produkt u iskorištenju 44-81% (IIIa-1).

U reakciji sa lizinom (shema 1) dolazi do reakcije 3-sulfoklorido-4-hidroksikumarina na obje amino grupe lizina kod čega nastaje N,N-di-(4-hidroksikumarinil 3-sulfo) lizin (lila).



Shema 1.

Na sličan način su priređeni novi derivati sa različitim alifatskim aminima (IIIh-i) u benzenu kod kojih je reakciono vrijeme još kraće. Izborom odgovarajućih amina sa citostatski aktivnim funkcionalnim grupama sintetizirani spojevi u visokom iskorištenju su korišteni za antitumorska istraživanja na različitim eksperimentalnim tumorskim modelima. Rezultati ovih istraživanja biće naknadno, publicirani.

Preparativni i analitički podaci za sintetizirane spojeve dati su u tabeli 1, a spektroskopski podaci u tabeli 2.

Sinteza 3-sulfoklorido-4-klorkumarina (IV) moguća je refluksiranjem 4-hidroksikumarinil-3-sulfoklorida sa  $\text{POCb}$  sa niskim prinosima prema Chachi i sur.<sup>5</sup> naši višestruki pokušaji ostali su bezuspješni. Za sintezu korištenje postupak preko amonijeve soli, kalijeve soli i na kraju kloriranjem pomoću  $\text{POCl}_3$  uz refluks u toku 4 sata. Produkt je igličasta supstanca žućkaste boje nižeg tališta nego u literaturi (lit. t.t. 148-55, nađeno 140-2°). Reakcijom 3-sulfoklorido-4-klorkumarina sa 3-merkaptanilinom sintetiziranje 2H-1-benzpirano [4,3-b],4-tiadizepin-2-on.

Tabela 1. — Preparativni i analitički podaci 4-hidroksikumarinil-3-sulfo derivata

Produkt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Tačka tališta, C (litotanol)	Iskorištenje, %	Formula (rool.maaa)	Računato nadjeno	C	H	N
III <sub>a</sub>			173-6	45,2	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (593,9)	48,59	3,56	4,71	
						48,94	3,35	4,61	
m <sub>b</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> COOH	235-8	81,2	c u w s (290,3)	44,15	3,03	4,68	
						44,36	3,07	4,52	
	-H	C <sup>290H</sup> -CH-CH <sub>2</sub>	202-4	63,9	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> S (313)	46,00	3,54	4,47	
						45,94	4,11	5,56	
iri <sub>d</sub>	-H	COOH -CH-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	145-7	47,7	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> S (389,2)	55,52	3,88	3,59	
						55,69	3,98	3,34	
ni <sub>c</sub>	-H	COOH -CH-CK <sub>3</sub>	202-4	63,9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> S (313)	46,00	3,54	4,47	
						45,94	4,11	4,56	
iri <sub>r</sub>	-H	COOH -CH-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>	132-4	44,1	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S (356,3)	43,82	3,39	7,86	
						43,65	3,51	8,19	
iri <sub>r</sub> <sub>f</sub>	-H	COOH -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COKU <sub>2</sub>	205-8	75,0	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S (375)	44,01	3,94	7,97	
						43,71	4,05	7,64	
iri <sub>r</sub> <sub>*</sub>	-H	-CS <sub>2</sub> -CO-MH-CH <sub>2</sub> -CO- -MHCRCOOH	290-1	65,0	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> N <sub>2</sub> S «13)	43,60	3,98	2,6	
						43,18	4,55	2,62	
m <sub>h</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C1	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C1	164-6	78,0	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> SCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (366)	40,62	3,64	3,64	
						40,69	3,68	3,64	
n <sub>r</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C1	254-i	89,0	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> SCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (303,5)	41,06	3,43	4,35	
						41,14	3,64	4,08	
in <sub>1</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> F	258-60	90,0	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> SF (305)	43,28	3,62	4,58	
						43,01	3,60	4,44	
iri <sub>k</sub>		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	247-9	80,0	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> HCl (321,5)	41,19	3,43	4,36	
						41,73	3,73	4,11	
III <sub>a</sub>	-K	-CH <sub>2</sub> -	210-13	85,0	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S (332)	54,23	3,61	7,04	
						53,90	3,54	6,98	

## EKSPERIMENTALNI DIO

Tačke tališta nisu korigirane. Strukture sintetiziranih spojeva određene su mikroanalizom, ir-spektrima (Perkin-Elmer-M-377 i M-580-B), nmr-spektrima (Perkin-Elmer R-12B, Bruker WH 90), a tok reakcija i čistoća spojeva praćeni su na DC-Alufolijama sa kiselgel 60 F 254 firme Merck (otapalo za razvijanje: benzen-etilmetilketon-octena kis. 8:1:1 v/v).



Tabela 2. — Spektroskopski podaci 4-hidroksikumarinil-3-sulfo derivata nekih aminokiselina i amina

Produkt Br.	IR <sub>v</sub> (KBr) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR(DKSO/TMS) (ppm)
III a	3395(NH),3105(COOH),1682(CO)	
III b	3415(NH),3115(COOH),1750,1655(CO)	3,69 2H,CH <sub>2</sub> ,d, 7,23-8,09 4H,arom.,m 9,65 OH, COOH, n
III c	3420(NH),3150(COOH),1746(CO)	1,48 3H,CH <sub>3</sub> ,d  3,99 1H,CH,qj 7,28-8,20 4H, arom., m
III d	3405(NH),3118(COOH),1698(CO)	1,10 2H,CH <sub>2</sub> ,t» 3,16 1H,MH,dj 4,16 2H,OH,CH,m> 7,32 4H,Ph,s  7,20-8,05 4H,arom.,m
III e	3305(NH),3150(COOH),1695(CO)	1,14 2H,CH <sub>2</sub> ,t  2,88 1H,NH,dj 4,26 1H,CH,t> 3,59 NH,l  7,29-8,11, 4H, arom.,ni
III f	3415(NH),3092(COOH),1752,1715(CO)	2,60-2,05 4H,-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ,m) 3,95 1H,CH, 7,20-8,00 4H, arom., a t
III g	3490,3315(NH),3080(COOH),1730,1685,1654(CO)	-
III h	3405(NH),3026(OH),1689(CO)	3,40 4H,CH <sub>2</sub> ,t» 3,90 4H,CH <sub>2</sub> , t» 7,30-8,00 4H,arom., m
III i	3415(NH),3117(OH),1695(CO)	3,20-CH <sub>2</sub> ,t» 3,88,CH <sub>2</sub> , t> 7,30-8,00 4H,arom., re
III j	3420(NH),3105(OH),1698(CO)	3,00-3,30 2H,CH <sub>2</sub> ,t» 4,35-4,90 2H, CH <sub>2</sub> ,t» 7,25-7,95 4H,arom.,b
III k	3421(NH),3095(OH),1697(CO)	3,55, 4H, CH <sub>2</sub> ,t  7,25-7,95 4H,arom.,«  8,50-9,50 OH,,
III l	3455(NH),3064(OH),1695(CO)	4,45 2H,CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ,d  7,30-8,12 4H,arom.,» 9,10-9,40 4H,pirid,m  11,60 OH,a

**Sinteza 4-hidroksikumarinil-3-sulfo-aminokiselina (IIIa-q)**

U 0,0035 mola 4-hidroksikumarinil-3-sulfoklorida (I) otopljenog u 20 ml suhog acetona, doda se ekvivalentna količina (0,0035 mola) aminokiselina u 30 ml acetona. Miješanjem na sobnoj temperaturi kroz 6 sati, dobiveni talog se prekrizalizira iz 95%-tnog etilnog alkohola.

**Sinteza 4-hidroksikumarinil-3-sulfo-alkilamina (IIIh-1)**

Otopini 0,0035 mola 4-hidroksikumarinil-3-sulfoklorida (I) u 80 ml benzena, dodaju se (0,0035 mola) alkil-amini u 30 ml metanola, prethodno oslobođenih od hidroklorida. Nakon 1-2 sata miješanja dobiveni produkt se prekrizalizira iz aps. etanola.

**Sinteza 2H-1-benzpirano[3,4-b]1,4-tiadiazepin-2-ona (V)**

0,5 g (0,0017 mola) 3-sulfoklorido-4-klorkumarina (IV) otopi se u 5 ml suhog benzena i uz miješanje dodaje 0,22 g(0,0017 mola) 2-merkaptanilina. Nakon 5 minuta nastali crvenkas-

to-smedi talog se filtrira, suši i prckristalizira iz smjese etanol-benzen (1:9). Dobiveni kristali su dobiveni sa iskorištenjem 0,34 g (72%) i t.t. 197-9°C.

IR (KBr): 3324 (NH), 1665 (CO) cm<sup>-1</sup>. NMR S (ppm, Hz, DMSO/TMS), 5,10 1H. NH,s; 7,10-8,45 8H, arom., m

Analiza računata na C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> (molska masa 331). Računato(%): C, 54,38; H, 2,71; N, 4,22; Nađeno (%): C, 54,01; H, 2,38; N, 3,98:

#### LITERATURA

- <sup>1</sup> Shujiro, G., A kira, T., Toshiaki, T., Fumiko, N., YakugakuZasshi, **100**(3).(1980) 289.
- <sup>2</sup> K u i e š, M., Trkovnik. M., J u r i ć, A., Acta Pharm. Jugosl., **34** (1984) 81.
- <sup>3</sup> S t u n i ć, Z., Trkovnik, M., L a ć a n, M., J a n k o v i ć, T., J.Heterocyclic.Chem., **18** (1981) 511.
- <sup>4</sup> S t e w a r t, T.J., L o t t i, D.M., Anal. Chim. Acta, **52** (2), (1970) 390.
- <sup>5</sup> C h e c h i, S., V e t t o r i, L., B o m b a g i o t t i, M., A l b e r t i, A., Gazz. Chim. Ital., **97**(1967) 1749.

#### SUMMARY

##### REACTIONS OF 4-HYDROXYCOUMARINYL-3-SULFOCHLORIDES WITH AMINO ACIDS AND AMINES

M. Trkovnik. M. Kules, D. Kitan and M. Ismaili

Different coumarin derivatives have been synthesized and used as the analytical reagents to a series of functional groups due to its reactivity, fluorescent properties belonging to their derivatives, biological activity and other characteristics. In a continuation of our research on the synthesis and testing of the new reagents for thin layer chromatography of amino acids and amines with 3-sulfochlorido-4-hydroxycoumarin have been synthesized. By a reaction of 3-sulfochlorido-4-hydroxycoumarin with different amino acids (Gly, Ala, Phe, Asn, Lys, Gin, Gly-Gly-Gly), and amines (2-chloroethylamine, 2-fluoroethylamine, ethylenimino, bis-(2-chloroethylamino), 3-picolyamine) 12 derivatives have been synthesized, which, besides their investigate a biological activity of those molecules having cytostatic active functional groups. By a reaction of 3-sulfochlorido-4-chlorocoumarin with 2-mercaptoaniline affords 2H-1-benzpyrano[4,3-b]-1,4-thiadiazepin-2-on.

FACULTY OF TECHNOLOGY,  
»DURO PUCAR STARI« UNIVERSITY,  
BANJA LUKA  
FACULTY OF SCIENCE,  
UNIVERSITY OF KOSOVO,  
PRISHTINA

Received July 29. 1988

**SINTEZA BENZOPIRANOPIRIMIDINA I BENZOPIRANOIMIDAZOLA  
REAKCIJAMA 4-KLORNITROKUMARINA**

M. Kuleš, R. Đudić i M. Trković

Tehnološki fakultet, Univerzitet »Đuro Pucar Stari«,  
Banja Luka, Jugoslavija

Priljeno 28. augusta 1988.

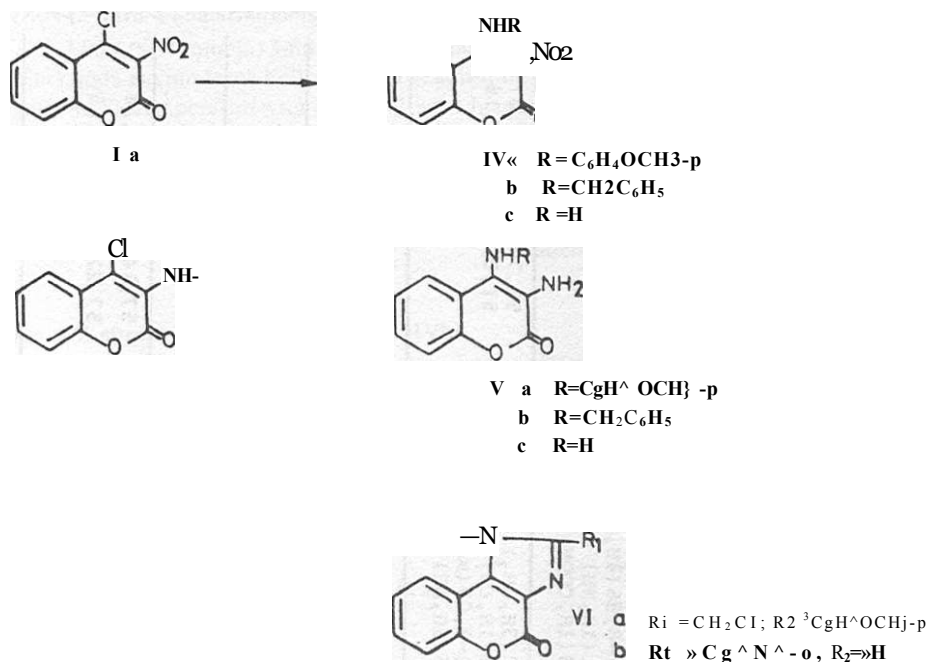
Reakcijom klornitrokumarina sa aminokiselinama ili njihovim esterima dobiveni su derivati koji su zbog dobrog razdvajanja na tankom sloju i fluorescentnih karakteristika bili primjenjeni kao novi reagensi u kromatografskoj analizi ovih spojeva. Sintetizirani su neki derivati aminokiselina sa 4-klor-3-nitrokumarinom i 4-klor-3,6-dinitrokumarinom koji redukcijom sa H<sub>2</sub>/Pd cikliziraju u l-benzpirano[3,2-c] pirimidin-3,5-dione.

3-Nitro-4-klorkumarin u acetonitrilu kondenzira sa anisidinom i benzilaminom pri čemu nastaju derivati koji su reducirani sa H<sub>2</sub>/Pd u N-(3-amino-4-kumarinil)-anisidin i N-(3-amino-4-kumarinil)-benzilamin. N-(3-Amino-4-kumarinil)-anisidin reagira sa monokloroocetenom kiselinom, pri čemu nastaje 4H[1] benzopirano[3,4-b]-l-anisil-2-klor-metilimidazol-2-on. Reakcijom 3,4-diaminokumarina i antranilne kiseline u PPA na 190°C dobiven je 4H[1]benzpirano[3,4-b]-2(2-aminofenil)imidazol-2-on.

l-Fluor-2, 4-dinitrobenzen<sup>1-3</sup> i 2-fluor-nitropiridin<sup>4</sup> koriste se za određivanje N-terminalnih aminokiselina peptida i proteina nakon hidrolize N-nitroaril derivata. Modifikacija ove metode<sup>5,6</sup> sastoji se u katalitičkoj redukciji ovih derivata i ciklizaciji sa kiselinama u tetrahidrokinoksalinske derivate (shema I).

U našim istraživanjima reakcijom klornitrokumarina sa aminokiselinama<sup>7</sup> ili njihovim esterima<sup>8</sup> dobiveni su derivati koji zbog dobrog razdvajanja na tankom sloju i fluorescentnih karakteristika mogu biti primjenjeni kao novi reagensi u kromatografskoj analizi ovih spojeva. U tom cilju sintetizirani su neki derivati aminokiselina sa 4-klor-3-nitrokumarinom (la) i 4-klor-3,6-dinitrokumarinom (lb) u 50%-tnom etanolu uz NaHCO<sub>3</sub>, kod





Shema III

## EKSPERIMENTALNI DIO

Tačke tališta određene su na Kofler-aparatu i nisu korigirane. IR-spektri snimljeni su na Perkin-Elmer M-377 spektrometru a <sup>1</sup>H NMR spektri / (TMS) = 0 / na Perkin-Elmer R 12A (60 MHz.) spektrometru.

## Sinteza N-kumarin-4-il aminokiselina (IIa-c)

0,00886 mola aminokiselina u 20 ml 50%-tnog etanola sa 0,75 g Na-bikarbonata, na termostatiranoj kupelji dodaje se u ekvimolarnu količinu nitro-4-klorkumarina (Ia.b) otopljenog u 40 ml acetona na 50-60°C. Kroz dva sata reakciona smjesa se upari na 1/3 volumena i zakiseli sa 1M HCl. Dobiveni talog se prekrizalizira iz 50%-tnog etanola.

## Sinteza 1,2.-dihidro-3H,5H-I-benzpirano[3,2-c]pirimidin-3,5-diona (IIIa-c)

U 200 ml octene kiseline otopi se 1 g nitro-kumarin-4-il aminokiselina (IIa-c) i sa 0,1 g 10%-tnog Pd na BaSO<sub>4</sub> reducira u struji vodika uz praćenje završetka redukcije pomoću lankoslojne kromatografije. Po završetku redukcije, katalizator se odvoji filtriranjem, filtrat upari do male zapremine, a dobiveni produkt prekrizalizira iz 50%-tnog etanola.

Tabela 1. — Preparativni i spektroskopski podaci N-kumarin-4-il aminokiselina i 1,2-dihidro-3H, 5H-1-benzpirano [3,2-c]pirimidin-3,5-diona (III)

Produkt br.	R <sub>2</sub>		Iskori- štenje (%)	T. t. (°C) (otapalo)	IR (KBr) v m -1	H-NMR DMSO-dg/TMS 6 (ppm)	Računato:		
	C	H					Nadjeno:		
ix <sub>a</sub>	H	H	42,8	190-3 (50% EtOH)	3320 (NH) 1685,1607 (00)	4,19 (2H, CH <sub>2</sub> ) 7,31-8,36 (4H, arom.) 5,91 (1H, NH) 10,73 (1H, COOH)	50,00 49,83	3,03 3,16	10,61 10,65
xi <sub>b</sub>	H	CH <sub>3</sub>	89	176-8 (50% EtOH)	3360 (NH) 3085 (COOH) 1630 (CO)	1,62 (3H, CH <sub>3</sub> ) 4,23 (1H, CHf) 7,21-8,05 (m. arom.) 8,45 (1H, NH)	51,79 51,85	3,59 3,91	10,07 10,18
xii <sub>c</sub>	NO <sub>2</sub>	H	55	175-8 (50% EtOH)	3395 (NH) 1692 (CO)	4,32 (2H, CH <sub>2</sub> ) 7,14-8,87 (3H, arom.) 9,12 (1H, NH)	42,72 42,93	2,26 2,53	23,59 23,31
i][i <sub>a</sub>	H	H	94	185-8 lit. 330					
ii z <sub>b</sub>	H	CH <sub>3</sub>	95	293-6 lit. 294-302					
ix <sub>c</sub>	NH <sub>2</sub>	H	97	276-9	3300-3250 (NH, NH <sub>2</sub> ) 1685,1605 (CO)	4,16 (2H, CH <sub>2</sub> ) 7,20-8,26 (3H, arom.) 9,75 (NH, NH <sub>2</sub> )	57,14 57,22	3,89 4,15	18,18 17,65

C,  
r  
m  
C  
p  
O  
C  
2

## Sinteza N-(3-nitro-4-kumarinil)anidina (IVa)

2,00 g (8.91 mmola) 3-nitro-4-klorkumarina (Ia) otopi se uz zagrijavanje u 100 ml acetonitrila i doda ekvimolarna količina (1.09 g) anidina otopljenog u 30 ml acetonitrila. Nakon zagrijavanja na temperaturi vrenja kroz 1 sat i hlađenja dobije se 2.41 g (87%) kristaličnog produkta koji prekrizacijom iz etanola daje žute kristale sa t.t. 196-9°C.

IR(KBr): 3300 (NH), 3080 (CH arom.), 2920 (CH<sub>3</sub>), 1710(CO), 1620(C=C arom.), 1510(NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>. NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta$  10,17 (NH), 6,80-8,50 (m, 8H, arom.), 3,80 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

Analiza računata na C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: C, 61,54; H, 3,87; N, 8,97  
Nađeno: C, 61,19; H, 3,72; N, 9,35

## Sinteza n-(3-nitro-4-kumarinil)benzilamina (IVb)

Reakcioni uslovi kao u prethodnoj sintezi (IVa). Iskorištenje na produktu 90%. Prekrizacijom iz etanola dobiju se žuti kristali na t.t. 179-81°C.

IR (KBr): 3320 (NH), 3090 (CH<sub>2</sub>), 3015 (CH. arom.), 1685 (CO), 1610 (C=C, arom.), 1505 (NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>. NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta$  8,9,10 (NH), 7,38-8,50 (m, 9H, arom.), 4,52 (s, CH<sub>2</sub>) ppm.

Analiza računata na C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 64,87; H, 4,08; N, 9,45  
Nađeno: C, 64,59; H, 3,87; N, 9,39

## Sinteza N-(3-amino-4-kumarinil)anidina (Va)

## Postupak A

U 150 ml aps. etanola otopi se 1,00 g (3,20 mmola) N-(3-nitro-4-kumarinil)anidina (IVa) i nakon dodatka katalizatora Pd/BaCO<sub>3</sub> provodi se redukcija u struji vodika, a završetak reakcije prati tankoslojnom kromatografijom. Nakon odvajanja katalizatora, reakciona smjesa se upari na mali volumen (20 ml) kod čega se kristalizira produkt. Nakon prekrizacije iz etanol-voda (2:1) dobiju se žuti kristali sa t.t. 130-2°C. Prinos na produktu 0,63 g (70%).

IR (KBr): 3300-3480 (NH, NH<sub>2</sub>), 3060 (CH, arom.), 2930 (CH<sub>3</sub>), 1740(CO), 1608 (C=C, arom.) cm<sup>-1</sup>. NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta$  6,65-7,70 (m, 8H, arom., NH), 4,75 (s, NH<sub>2</sub>), 3,72 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

Analiza računata na C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, 68,08; H, 4,99; N, 9,92  
Nađeno: C, 68,18; H, 4,70; N, 10,15

## Postupak B

U 100 ml benzena otopi se 0,50 g (2,56 mmola) 3-amino-4-klorkumarina i nakon dodavanja ekvimolarne količine anidina (0,31 g) reakciona smjesa se miješa 2 sata na sobnoj temperaturi. Uparavanjem do suhog i prekrizacijom iz smjese etanol-voda dobije se žuti igličasti produkt sa t.t. 130-2°C i iskorištenjem od 71%.

## Sinteza N-(3-amino-4-kumarinil)benzilamina (Vb)

Reakcioni uslovi kao u prethodnoj sintezi (Va). Iskorištenje na produktu prema postupku A 65%, a prema postupku B 72%. Prekrizacijom iz 50%-tnog etanola svjetlo-žuti kristali imaju t.t. 193-6°C.

IR (KBr): 3200-3450 (NH, NH<sub>2</sub>), 3040 (CH, arom.), 2940(CH<sub>2</sub>), 1660(CO), 1620 (C=C, arom.) cm<sup>-1</sup>.

Analiza računata na C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 72,17; H, 5,29; N, 10,51  
Nađeno: C, 72,39; H, 4,95; N, 10,23

Sinteza 4H[1]benzpirano[3,4,-b]-1-anisil-2-klormetilimidazol-2-ona (Via)

U 20 ml 5M HCl otopi se 0,22 g (2,30 mmola) monokloroocetene kiseline, a zatim doda 0,50 g (1,77 mmola) N-(3-amino-4-kumarinil)anidina (Va). Zagrijavanjem do ključanja istaloži se nešto malo žuto-zelenih kristala koji se odvoje filtriranjem a reakciona smjesa se hladi i neutralizira sa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dobiveni kristali se filtriraju i prekrizaliziraju iz etanola. Dobiju se žuti kristali t.t. 264-6°C u iskorištenju od 0,38 g (63%).

IR (KBr): 3060 (CH, arom.), 2930, 2840 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1730 (CO), 1600 (C=C, arom.) cm<sup>-1</sup>. NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 5 6,70-7,70 (m. 8H, arom.), 3,90 (s, CH<sub>2</sub>), 3,28 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

Analiza računata na C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl: C, 63,45; H, 3,84; N, 8,22  
Nađeno: C. 63,14; H, 3,61; N, 8,25

Sinteza 3,4-diaminokumarina (Vc)

U 250 ml metanola otopi se 2,00 g (9,70 mmola) 3-nitro-4-aminokumarina (IVc) i nakon dodatka 0,20 g katalizatora 10%-tnog Pd/BaSO<sub>4</sub> vrši redukcija s vodikom na sobnoj temperaturi. Nakon završetka redukcije (kontrola tankoslojnom kromatografijom). katalizator se odvoji filtriranjem a dobiveni produkt kristalizira nakon uparavanja filtrata na mali volumen (50 ml). Dobije se 1.65 g (97%) žutih kristala t.t. 203-5°C. (Lit." 203-5°C).

Sinteza 4H[1]benzpirano[3,4-b]2-aminofenilimidazol-2-ona (VIb)

U 20 ml polifosforne kiseline (PPA) zagrijane na 120°C otopi se 1.00 g (5.67 mmola) 3,4-diaminokumarina i 1.08 g (6.23 mmola) antranilne kiseline. Nakon zagrijavanja od 4 sata na temperaturi 190°C, reakciona smjesa se ohladi do 70°C i izlije u 500 ml hladne vode. neutralizira se amonijakom do pH=8, a dobiveni svjetlo-žuti talog filtrira i prekrizalizira iz etanol-octene kiseline (1:1) pri čemu je dobiveno 0,70 g (45%) žutih kristala t.t. 301-3°C.

IR (KBr): 3300 (NH). 3200-3300 (NH<sub>2</sub>). 1715 (CO), 1605 (C=C, arom.) cm<sup>-1</sup>. NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 8, 6.60-8,30 (m. 8H. arom.. NH. NH<sub>2</sub>) ppm.

Analiza računata na C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C. 63,31; H. 3,40; N. 15,15  
Nađeno: C. 63,02; H. 3,18; N. 14,83

## LITERATURA

- <sup>1</sup> Sanger, F., Biochem.. J., 39 (1945) 507.
- <sup>2</sup> Sanger, F., Bull. Soc. chim. biol., 37 (1955) 23.
- <sup>3</sup> Niederwieser, J., J. Chromatog., 54 (1971) 215.
- <sup>4</sup> Bergmann, E.D., Bentov, M., J. Org. Chem., 26 (1961) 1480.
- <sup>5</sup> Jutisz, M., Ritschard, W., Biochim. Biophys. Acta, 17 (1955) 548.
- <sup>6</sup> Johnstone, R., Jeffrey Poval, T., Entwistle, I., J.C.S. Perkin 1,14(1975) 1424.
- <sup>7</sup> Kules, M., Trkovnik, M., Juric, A., Acta Pharm. Jugosl., 34 (1984) 81.
- <sup>8</sup> Stunic, Z., Trkovnik, M., Lacan, M., Jankovic, R., J. Heterocycl.Chem., 18(1981) 511.
- <sup>9</sup> Trkovnik, M., Kaja, V. and Kitani, D., Org.Prep.Proc.Int., 19 (1987) 450.
- <sup>10</sup> USP 2 689 853 (Schering AG; ert. 1954; D. Prior, 1950)
- <sup>11</sup> Savejjev, V.L., Artamonova, O.S., Zagorevskii, V.A., Khim. Geterocikl. Soed., 316 (1976).
- <sup>12</sup> Sava jjev, V.L., Artamonova, O.S., Zagorevskii, V.A., Khim. Geterocikl. Soed., 885 (1973).



## SUMMARY

SYNTHESIS OF THE BENZOPYRANOPYRIMIDINES AND BENZOPYRANOIMIDAZOLES  
WITH THE REACTIONS OF THE 4-CHLORONITROCOUMARINS

M. Kules, R. Dudic and M. Trkovnik

With the reaction of the chloronitrocoumarin with the amino acids or with their esters, the derivatives have been obtained which were applied because of the food separation on the thin layer and their fluorescent characteristics as the new reactants in the chromatographic analysis of these compounds.

Some derivatives of amino acids are synthesized with 4-chloro-3-nitrocoumarin and 4-chloro-3,6-dinitrocoumarin which are cyclized by the reduction with H<sub>2</sub>/Pd into 1-benzopyrano[3,2-c]pyrimidin-3,5-diones. 3-Nitro-4-chlorocoumarin in acetonitrile is condensed with anisidine and benzylamine whereby the derivatives are developed which were reduced with H<sub>2</sub>/Pd into N-(3-amino-4-coumarinyl)-anisidine and N-(3-amino-4-coumarinyl)-benzylamine.

N-(3-Amino-4-coumarinyl)-anisidine reacts with the chloroacetic acid, whereby 4H-1-benzopyrano[3,4-b]-4-anisyl-2-chloromethylimidazol-2-one is developed. With the reaction of 3,4-diaminocoumarin and o-aminobenzoic acid in PPA on 190°C 4H-1-benzopyrano[3,4-b]-2-(2-aminophenyl)imidazol-2-one has been obtained.

LABORATORY OF ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY,  
FACULTY OF TECHNOLOGY,  
UNIVERSITY »ĐURO PUČAR STARI«  
BANJA LUKA

Received August 28, 1988

## SINTEZA DERIVATA PIRIDIN-4-ALDEHIDA

A. Nikolin, M. Kekić, B. Nikolin, N. Kristan\*

Prirodno-matematički fakultet i \*Pedagoška akademija, Univerzitet u Sarajevu

Primljeno 30. septembra 1988.

Suprotno podacima u literaturi naša istraživanja su pokazala da piridin-4-aldehid, kao i piridin-2-aldehid daju benzoinsku kondenzaciju uz katalitičko djelovanje kalijum cijanida. Ovaj rezultat izbacio je u prvi plan potrebu određivanja strukture dobivenog piridoina-4. Smatrali smo da se taj problem može riješiti primjenom spektrometrijskih metoda i hemijskim reakcijama. Pri izboru hemijskih reakcija odlučili smo se za reakciju oksidacije kojom je planirano prevođenje piridoina-4 u piridin-4, reakciju benzilno-kiselinskog premještanja piridila-4 i reakciju Beckmannovog premještanja monooksima piridila-4. Ove reakcije ne samo da su potvrdile našu pretpostavku da iz piridin-4-aldehida benzoinskom kondenzacijom nastaje piridoin-4, već su trebale dati uvid u stereochemiju ovih spojeva. Naime, na osnovu rezultata Beckmannovog premještanja moguće je naći odgovor na pitanje da li sintetizirani monooksimi piridoina-4 i piridoina-2 imaju Z ili E konfiguraciju.

Piridin-2-aldehid, kao i benzaldehid sa vodenom otopinom kalijum cijanida podliježe benzoinskoj kondenzaciji uz obrazovanje piridoina-2. Prema podacima u literaturi piridin-3-aldehid ne ulazi u ovu reakciju dok piridin-4-aldehid daje smjesu izonikotinske kiseline i piridin-karbinola<sup>1</sup>. Ovi produkti se zapravo mogu očekivati Canizzar-ovom reakcijom iniciranom sa kalijum hidroksidom koji nastaje hidrolizom kalijum cijanida u vodenoj otopini. Na osnovu naših ispitivanja zaključili smo da piridin-4-aldehid u etanolnoj otopini kalijum cijanida ipak ulazi u reakciju benzoinske kondenzacije dajući piridoin-4. Kao potvrda služe rezultati spektrometrijskih

istraživanja, rezultati elementarne analize sintetiziranog piridoina-4 kao i mogućnost njegovog prevođenja u oksim i piridil-4.

Strukturu sintetiziranog piridoina-4 potvrdili smo i reakcijom Beckmann-ovog premještanja monoooksima piridila-4 kao i benzilno-kiselinским premještanjem piridila-4. S obzirom da je reakcija Beckmann-ovog premještanja kod monoooksima nesimetričnih diketona streospecifična jer se gotovo uvijek odvija trans supstitucija, iskoristili smo ovu reakciju za određivanje konfiguracije i monoooksima piridila-2 i monoooksima piridila-4. Pri reakciji Beckmann-ovog premještanja dolazi do zamjene mjesta oksimske hidroksilne grupe i radikala koji se prema njoj nalazi u trans položaju. Pri tome, kao intermedijer najprije nastaje iminolni oblik koji zatim prelazi u amid. Kako stereoizomerni oksimi pri ovoj transformaciji mogu obrazovati izomerne N-supstituirane amide, to se, na osnovu produkata njihove hidrolize može zaključiti o konfiguraciji polaznog oksima<sup>2</sup>.

E, Z-konfiguracija<sup>3</sup> oksima danas se uglavnom određuje metodom NMR koja se koristi u nekoliko varijanti. Može se o konfiguraciji suditi na osnovu veličine hemijskog pomaka signala protona iz hidroksilne grupe<sup>4</sup> ili se koristi NMR<sup>5</sup> na <sup>15</sup>N. Razdvajanje izomera ovog tipa moguće je provesti i hromatografskim metodama<sup>6</sup> usljed razlike u fizičkim osobinama.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Tačke topljenja analiziranih spojeva određene su na Kofler-ovom mikroskopu. Elementarna mikroanalitička određivanja azota izvršena su u Laboratoriji za mikroanalizu, Odsjeka za herniju PMF u Sarajevu. IC spektri su snimljeni na aparatu „Perkin—Elmer” Grating infra red spektrofotometru 337. NMR spektri su snimljeni na JNM-C HL, JEOL aparatu. Mas spektri određeni su na aparatu VG Mikromas ZAB-IF dvoznačni spektrometar masa.

##### Sinteza piridoina-2

U čaši od 1000 ml rastvori se 150 g piridin-2-aldehida u 200 ml 96%-tnog etanola. Rastvoru se postepeno dodaje, uz energično miješanje i hlađenje, 150 ml 10%-tnog vodenog rastvora KCN. Nakon dodatka otopine KCN izdvajaju se žutonarandžasti kristali. Nakon filtriranja dobiveni piridoin-2 se prekrystalise iz 96%-tnog etanola. T.t. 152°C.  
Anal.: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (214,22) Rač.: 13,08% N, Nad.: 12,61% N  
IC (KBr) ^ maks. 1718 cm<sup>-1</sup> (CO), 3400 cm<sup>-1</sup> (OH).

##### Sinteza piridoina-4

U tikvicu od 250 ml stavi se 50 ml piridin-4-aldehida i doda 50 ml 10% vodenog rastvora KCN. Smjesa se grije na vodenoj kupelji pod povratnim hladilom 1 sat. Hlađenjem se izdvaja žuto-narandžasti talog piridoina-4. Prekrystalizacija se vrši iz smjese metanol-voda (75:25). T.t. 199-200°C. Iskorištenje 70%.  
Anal.: C<sub>12</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (214,22), Rač.: 13,08% N, Nad.: 13,26% N.  
IC (KBr)V maks. 1710 cm<sup>-1</sup>(CO), 3450 cm<sup>-1</sup> — 2700 cm<sup>-1</sup> (CH).  
NMR (piridin) 10,3  $\tau$  (OH), Ms m/e 214,0764 (M<sup>+</sup>).

**Oksidacija piridoina-4 u piridil-4**

Reakcija oksidacije piridoina-4 u piridil-4 izvedena je sa koncentrovanom  $\text{HNO}_3$ . Na 11 g piridoina-4 doda se 15 ml koncentrovane  $\text{HNO}_3$  i grije na vodenoj kupelji oko 2 sata. Potom se smjesa ulije u 90 ml vode i neutralizira sa  $\text{NaHCO}_3$  do  $\text{pH}=7$ , kada dolazi do izdvajanja svijetložutog taloga koji se filtrira uz ispiranje sa vodom. Prinos 72%. T.t.  $215^\circ\text{C}$ .

Anal.:  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  (212,18), Rač.: 13,22% N, Nađ.: 12,87% N  
IC(KBr) y maks  $1720\text{ cm}^{-1}$  i  $1710\text{ cm}^{-1}$  (CO).

Na isti način iz piridoina-2 sintetiziran je oksidacijom  $\text{HNO}_3$  piridil-2. Tačka topljenja  $154^\circ\text{C}$ .

**Sinteza monooksima piridila-2**

Količina od 1 g fino pulveriziranog piridila-2 otapa se na toplo u 50 ml etanola i hladi do sobne temperature. Ako se u ohlađenoj smjesi stvaraju kristali potrebno je dodati još etanola. Na otopinu se zatim dodaje 1 ml 35%-tne vodene otopine hidroksilaminhidrohlorida i 1 ml piridina. Reakciona smjesa se miješa uz hlađenje ledom na magnetnoj mješalici kroz 2 sata. Nakon neutralizacije amonijakom do  $\text{pH}=7$ , smjesa se ostavi da kristalizira. Prekristalizacija se vrši iz velike količine etanola. T.t.  $197^\circ\text{C}$ .

Anal.:  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$  (228,23), Rač.: 18,49% N, Nađ.: 18,96% N  
IC (KBr) y maks.  $1600\text{ cm}^{-1}$  (ON),  $1720\text{ cm}^{-1}$  (CO),  $3450\text{ cm}^{-1}$  (OH).

**Beckmann-ovo premještanje monooksima piridila-2**

Količina od 2 g monooksima piridila-2 otopi se u 50 ml metiletiketona, doda 3 g fosforpentahlorida. Smjesa se grije na vodenom kupatilu pod povratnim hladilom 3 sata. Na kraju reakcije smjesi se dodaje 25 ml vode, zagrije do ključanja i ostavi da se ohladi. Ohlađena smjesa se neutralizira amonijakom do  $\text{pH}=7$ . Stajanjem se izdvaja amid I. Prekristalizacija se vrši iz etanola. T.t.  $74^\circ\text{C}$ .

Anal.:  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$  (227,22), Rač.: 18,49% N, Nađ.: 17,62% N  
IC (KBr) y maks.  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $3300\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  multiplet (CONH).

**Hidroliza N-suptituiranog amida nastalog Beckmann-ovim premještanjem monooksima piridila-2**

Količina od 2 g amida I refluksira se 3 sata sa 20 ml 10%-tne sumporne kiseline. Reakciona smjesa se zatim hladi i neutralizira sa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  do  $\text{pH}=7$  i doda eter. Odvojeni eterski sloj se upari pri čemu se javlja talog pikolinske kiseline. T.t.  $128\text{-}131^\circ\text{C}$ . Sublimacijom prečišćena pikolinska kiselina ima tačku topljenja  $134\text{-}135^\circ\text{C}$ .

IC (KBr) y maks.  $1710\text{ cm}^{-1}$  (CO),  $3500\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  široka traka (dimer kiseline).

**Sinteza monooksima piridila-4**

U čaši od 500 ml otopi se 2 g dobro pulveriziranog piridila-4 uz zagrijavanje u 96%-tnom etanolu i hladi do sobne temperature. Ako se u ohlađenoj smjesi obrazuju kristali postupak se ponavlja uz dodatak etanola. U ohlađenu otopinu doda se 2 ml 35%-tne vodene otopine hidroksilaminhidrohlorida i 2 ml piridina. Reakciona smjesa se miješa uz hlađenje ledom na magnetnoj mješalici dva sata, neutralizira amonijakom do  $\text{pH}=7$  i ostavi da kristalizira. Izdvaja se bijeli talog. Prekristalizacija se vrši iz etanola. T.t.  $220^\circ\text{C}$ .

Anal.:  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$  (228,23), Rač.: 18,51% N, Nađ.: 18,81% N  
IC (KBr) y maks.  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $1770\text{ cm}^{-1}$  (CO)  $3290\text{ cm}^{-1}$  (OH).

**Beckmann-ovo premještanje monooksima piridila-4**

Količina od 2 g monooksima piridila-4 pulverizira se i prenese u balon, doda 20 ml etera i 3 g sprasenog fosforpentahlorida. Monooksim piridila-4 se ne otapa u eteru, ali se grijanjem ovakve smjese pod povratnim hladilom na vodenoj kupelji izvrši transformacija. Nakon tri sata grijanja, eter i volatilni produkti se otpare, a ostatku doda 25 ml vode i izvrši neutralizacija amonijakom do pH=7. Stajanjem se izdvaja talog N-suptituiranog amida III. Višestrukum prekrizalizacijom iz etanola produkt ima T.t. 184°C.

Anal.: C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (227,22), Rač.: 18,51% N, Nad.: 19,01% N  
 IC (KBr)  $\nu$  maks. 1750-1700 cm<sup>-1</sup> (CONH), 3400-3200 cm<sup>-1</sup> (NH, OH).

**Hidroliza N-supstituiranog amida nastalog Beckmann-ovim premještanjem monooksima piridila-4**

Količina od 1 g N-supstituiranog amida III kuha se tri sata sa 20 ml 10%-tne sumporne kiseline. Nakon hlađenja, reakciona smjesa se neutralizira sa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> do pH=7, a zatim se dodaje eter i smjesa intenzivno mućka. U eterskom sloju pojavljuju se kristali tačke topljenja iznad 300°C. Prečišćavanjem sublimacijom dobiju se igličasti kristali T.t. 314°C, što odgovara izonikotinskoj kiselini.

IC (KBr)  $\nu$  maks. 1710 cm<sup>-1</sup> (CO), 3400-2800 cm<sup>-1</sup> (dimer kiseline).

**Benzilno-kiselinsko premještanje piridila-2 i piridila-4**

Smjesa od 4 g piridila-4 (ili piridila-2), 5 g KOH u 10 ml 96%-tnog etanola i 10 ml vode refluksira se 30 minuta. Reakciona smjesa se prelije u 100 ml vode i zagrije do ključanja uz dodatak koštanog uglja. Profiltrirana otopina se ulije na 75 g leda i 15 ml koncentrovane HCl. Izdvojeni kristali se filtriraju i čiste prekrizalizacijom iz vrele vode. Piridil-4-karbonska kiselina se tali na 245°C a piridil-2-karbonska kiselina na 280°C. Prinos oko 3 g.

Anal.: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (214), Rač.: 13,09% N, Nad.: 13,54% N  
 IC (KBr)  $\nu$  maks. 1740 cm<sup>-1</sup> (CO), 3450 cm<sup>-1</sup> (OH).

Na IC (KBr) spektrima natrijumovih soli sintetiziranih piridilnih kiselina javlja se traka na 1460 cm<sup>-1</sup> karakteristična za karboksilatni jon.

**DISKUSIJA**

Na NMR spektru piridoina-4 uočljivci su signali koji potiču od protona iz piridinske jezgre (6,80 & ) i OH grupe (10,30 5 ) a nema signala koji bi odgovarao protonu iz karboksilne grupe, koji bi se morao javiti ako ne dolazi do obrazovanja piridoina-4 već izonikotinske kiseline.

Na IC spektru piridoina-4, kao i na IC spektru piridoina-2 uočljiva je traka karbonilne grupe na 1710 cm<sup>-1</sup> i traka koja odgovara OH grupi na 3400 cm<sup>-1</sup> do 2750 cm<sup>-1</sup>, što ukazuje na prisustvo vodikove veze.

Određivanje mase piridoina-4 metodom masene spektrometrije dobiven je molekularni jon M<sup>+</sup> mase 214,0764, dok bi prema molekularnoj formuli masa piridoina-4 (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) iznosila 214,0762. Ovaj rezultat nedvojbeno govori da je benzoinskom kondenzacijom iz piridin-4-aldehida nastao piridoin-4.

Reakcija Beckmann-ovog premještanja iskorištena je za određivanje konfiguracije monooksima piridila-4 i monooksima piridila-2, ali je ujedno poslužila i kao potvrda strukture piridoina-4 dobivenog benzoinском kondenzacijom iz piridin-4-aldehida. Monooksime piridila-2 i piridila-4 priredili smo djelovanjem hidroksilaminhidrihlorida na alkoholnu otopinu piridila-2 i piridila-4 uz piridin.

Monooksini piridila-2 i piridila-4 su nesimetrični pa mogu postojati u dva stereoizomerna oblika E i Z.

Reakcijom Beckmann-ovog premještanja i naknadnom hidrolizom nagrađenog amida ustanovili smo da monooksim piridila-2 ima E konfiguraciju. Beckmann-ovim premještanjem, u reakciji sa fosforpentahloridom, dolazi do zamjene mjesta oksimske hidroksilne grupe i radikala  $-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2$  usljed čega nastaje amid I. Kiselinskom hidrolizom ovog amida nastaju dva produkta, pikolinska kiselina i njen amid, koji se odmah dalje hidrolizira, tako da se kao konačni produkt dobije samo pikolinska kiselina. Nastajanje pikolinske kiseline potvrđuje da se oksimska hidroksilna grupa i radikal  $-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2$  nalaze u trans položaju, odnosno da monooksim piridila-2 ima E konfiguraciju. Kada bi ovaj oksim imao Z konfiguraciju, Beckmann-ovim premještanjem nastao bi amid II, čijom bi hidrolizom dobili 2-aminopiridin i piridin-2-glioksilnu kiselinu.



Amid I



Amid II

Na isti način smo ustanovili da i monooksim piridila-4 ima E konfiguraciju. Tretiranjem ovog oksima sa fosforpentahloridom dobili smo amid III, čijom hidrolizom je nastala izonikotinska kiselina. Ova činjenica potvrđuje daje u monooksimu piridila-4 hidroksilna grupa zamijenila mjesto sa grupom  $-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-4$  koja se kod E konfiguracije nalazi prema njoj u trans položaju. Ako bi se ova grupa u monooksimu piridila-4 nalazila u sin položaju, tj. kada bi monooksim imao Z konfiguraciju, Beckmann-ovim premještanjem bi dobili amid IV čijom bi hidrolizom nastali aminopiridin i piridin-4-glioksilna kiselina.



Amid III



Amid IV

## ZAKLJUČAK

Struktura piridoina-4, koji je dobiven benzoinском kondenzacijom iz piridin-4-aldehida potvrđena je na osnovu rezultata spektrometrijskih i hemijskih istraživanja. Piridoin-4 uspješno je preveden oksidacijom sa  $\text{HNO}_3$

u piridil-4 iz kojeg je sintetiziran odgovarajući monooksim. Monooksim piridila-4 uveden je u reakciju Beckmann-ovog premještanja pod djelovanjem fosforpentahlorida. Hidrolizom nastalog amida dobivena je izonikotinska kiselina, što ukazuje da monooksim piridila-4 ima E konfiguraciju.

Reakcijom Beckmann-ovog premještanja monooksima piridila-2, kao konačan produkt dobivena je pikolinska kiselina, na osnovu čega je izveden zaključak da monooksim piridila-2 takođe ima E konfiguraciju.

Sa piridilom-4 i sa piridilom-2 je takođe uspješno provedena reakcija benzilno-kiselinskog premještanja.

#### LITERATURA

- <sup>1</sup> Acheson, R.A.; An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds, London, 1967, str. 223.
- <sup>2</sup> Potapov, V.M.; Stereohimija, „Himija“, Moskva 1976, str. 559.
- <sup>3</sup> Cah n, R.S., In g o 1 d, C.K., P r e 1 o g, V.; Experientia 12 (1956) 81-94.
- <sup>4</sup> Kleimspahn, G.G., Jung, J.A., Studniarz, A.S.; J.Org.Chem., 32(1967)460-462.
- <sup>5</sup> Crepaux, D, Leh n, J.M., Dean, R.R.; Mol.Phys. 16 (1969) 225-39.
- <sup>6</sup> Horir, Z., Nishide, J., Momose, T.; Chemistry and industry, 1 (1971) 32.

#### SUMMARY

##### DERIVATIVES OF PYRIDIN-4-ALDEHYDE

A. Nikolin, M. Kekić, B. Nikolin and N. Kristan

Pyridine-4-aldehyde has been converted to 4-pyridoin with aqueous potassium cyanide, and oxidized to 4-pyridil. Monoximes of 2- and 4-pyridii were prepared and submitted to Beckmann rearrangement and to benzilic acid rearrangement.

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

Received September 30. 1988.

IZOLACIJA I ODREĐIVANJE STRUKTURE GLIKOZIDA IZ SJEMENA  
MIRABILIS JALAPA L.

M. Maksimović, A. Nikolin

Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet Sarajevo, Jugoslavija

Priljeno 10. juna 1988. godine

Iz sjemena *Mirabilis jalapa* L. ekstrakcijom etanolom izoliran je glikozid nepoznate strukture. Izolirani glikozid i njegov sintetizirani acetilni derivat podvrgnuti su kiselinskoj hidrolizi. Na osnovu rezultata elementarne analize, hemijskih, spektroskopskih i hromatografskih istraživanja, utvrđenojedajeu izoliranom glikozidu galaktoza vezana na aglikon CNHISOS (302). koji sadrži hidroksilnu i karbonilnu grupu kao i aromatsko jezgro. Molekularna formula acetiliranog glikozida je  $C_{33}H_{38}O_{15}$ (674).

Najstariji rad koji obrađuje hemijsko ispitivanje biljke *Mirabilis jalapa* L. potiče iz 1912. godine i u njemu je citirano prisustvo alkaloida trigonellina<sup>1</sup>. Do danas nije bilo nekog sistematskog rada na ispitivanju hemijskog sastava *Mirabilis jalapa* L. Behari<sup>2</sup> i saradnici u petroleterskom ekstraktu lišća dokazali su prisustvo ugljikovodika sa C<sub>23</sub>—C<sub>35</sub>, sa najvećom količinom onih sa neparnim brojem C-atoma, ketona 12-trikosanona, zatim primarnih alkohola sa C<sub>20</sub>—C<sub>32</sub>, od kojih je u većoj količini izoliran n-heksakosanol. Zapaženo je, takođe, prisustvo različitih sterola, a glavne komponente su o -sitosterol, stigmasterol i kamposterol. U petroleterskom ekstraktu od slobodnih kiselina izolirana je u najvećoj količini tetrakosanska kiselina, dok je u vodeno-alkoholnom ekstraktu dokazano prisustvo nevolatilnih karbonskih kiselina (limunska i vinska kiselina) i aminokiselina (glicin, alanin, triptofan, valin i leucin).

Piattelli, Minale i Nicolaus<sup>3</sup> u okviru svojih obimnih istraživanja pigmenata sedam familija biljaka reda Centrospermae, posebnu pažnju posvetili su izolaciji i karakterizaciji osam betaksantina prisutnih u cvjetovima *Mirabilis jalapa* L. Dva od izoliranih su bili poznati od ranije kao indiksantin i vulgaksantin I, dok su ostali nova jedinjenja sličnih svojstava. Osim



pigmenata tipa betaksantina, isti autori<sup>4</sup> su u *Mirabilis jalapa* L. zapazili prisustvo betanina i izobetanina koji spadaju u veliku klasu crvenoljubičastih pigmenata betacijanina.

Ekstrakt svježeg lišća biljke *Mirabilis jalapa* L. pokazuje umirujuće djelovanje kada se koristi protiv urtikarije, pa je zbog toga svrstana u red medicinski važnih biljaka.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Za izolaciju glikozida korišteno je sjeme biljke *Mirabilis jalapa* L. nabavljeno kod preduzeća „Seme“ u Zemunu. Spektri masa snimani su na VG Analytical 7070 E spektrometru masa. <sup>1</sup>H NMR spektri snimani su na instrumentu Jeol C-60 HL. Infracrveni spektri snimani su na Perkin Elmer 337 Grating Infrared spektrofotometru, tehnikom KBr pločice. Snimanje ultravioletnih spektara vršeno je na UV/VIS spektrofotometru Perkin Elmer 124.

Hromatografija na tankom sloju provedena je na pločama sa silikagelom G. odnosno GF254 („Merck“), a hromatografija na papiru na Schleicher Schull No 2043 hromatografskom papiru. Gasno-hromatografska analiza izvedena je na gasnom hromatografu Perkin Elmer Sigma 3B. opremljenim Sigma 10 Data sistemom, uz plamenoionizacioni detektor.

Tačke topljenja određivane su na Koffler aparatu.

#### IZOLACIJA GLIKOZIDA

Izolacija glikozidnog materijala iz sjemena biljke vršena je metodom ekstrakcije. Sjeme (500 g) je prethodno dobro oprano vodom, sušeno na sobnoj temperaturi, zatim u sušnici na 40°C i samljeveno u prah. Tako pripremljeno sjeme je prvo odmašćivano petrol-eterom (t.k. 40-70°C) u Soxhlet aparaturi u toku 24 sata. Na isti način je dalje obrađivano hloroformom i acetonom u cilju uklanjanja balastnih materija. U dobivenim ekstraktima nije dokazano prisustvo glikozida. Iz ovako obrađenog sjemena glikozidni materijal je izoliran ekstrakcijom 96%-tnim etanolom u toku 48 sati. Sakupljeni etanolni ekstrakt (3 l) uparen je pod smanjenim pritiskom na temperaturi od 40°C. Dobivena smolasta masa obrađena je apsolutnim etanolom i suhim eterom i na taj način je prevedena u amorfni prah, blijedožute boje, stabilan na zraku (9g, iskrištenje 1,8%).

Prečišćavanje izoliranog glikozidnog materijala vršeno je višestrukim otapanjem u metanolu i ponovnim taloženjem eterom. Prečišćeni glikozid ima t.t. 102-5°C.

Izolirani glikozid daje pozitivnu reakciju sa bromnom vodom, kalijum permanganatom, feri hloridom, Molischovim reagensom i 2.4-dinitrofenilhidrazinom.

Infracrveni spektar  $\nu_{\text{max}}$ : 3600-3200(OH), 2900(C-H), 1720(C=O), 1520 i 1410 (aromatski prsten)  $\text{cm}^{-1}$

Ultravioletni spektar  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH) 230, 280 i 320 nm; (EtOH + NaOH) 365 nm.

#### ACETILIRANJE GLIKOZIDA

Acetiliranje izoliranog glikozida provedeno je na slijedeća dva načina:

a) Glikozid (1 g) otopi se u suhom piridinu (15 ml) i acetilira anhidridom acetatne kiseline (20 ml), stajanjem na sobnoj temperaturi tokom 24 sata, zaštićen od vlage. Ova smjesa se nakon toga zagrijava jedan sat pod povratnim hladilom, na vodenom kupatilu, hladi i ulije u ledenu vodu (200 ml), pri čemu se izdvaja žuti amorfni produkt — acetilirani glikozid.

b) Glikozid (1 g) dobro se izmiješa sa bezvodnim natrijum acetatom (0,6 g) i na to se doda anhidrid acetatne kiseline (10 ml). Acetiliranje se provodi zagrijavanjem na vodenom

kupatilu, pod povratnim hladilom u toku 3 sata. Nastali acetilirani glikozid izdvoji se u obliku žućkastog praha, izlijevanjem ove smjese u ledenu vodu (200 ml).

Dobiveni sirovi acetilirani glikozid prvo se dobro ispere vodom, a zatim prekriztalizira iz smjese etanol/voda (t.t. 65°C). Zahvaljujući fluorescentnim osobinama acetiliranog glikozida bilo je moguće njegovo prečišćavanje i precizna separacija od tragova nečistoća koje nisu mogle biti uklonjene jednostavnom prekriztalizacijom, koristeći se metodom hromatografije na tankom sloju u sistemu n-butanol-acetatna kiselina-voda (4:1:5), (Rf=0.70). Sa sloja silikagela skinutog sa ploča, acetilirani glikozid je izoliran ekstrakcijom metanolom. Metanolni ekstrakt je uparen pod smanjenim pritiskom na temperaturi od 40°C, na mali volumen i zatim je izliven u ledenu vodu. U vodi netopivi acetilirani glikozid je izdvojen u obliku svijetložutog praha (t.t. 70°C).

Infracrveni spektar  $\nu$  m<sup>-1</sup>: 2950 (C-H), 1760 i 1740 (C=O), 1680, 1530, 1500, 1440, 1380, 1230, 1050, 905 cm<sup>-1</sup> (glikozidna veza)

Ultravioletni spektar  $\lambda_{max}$  (EtOH) 220, 274 nm

Spektar masa m/e (% rel. int.): 43 (100), 98 (47), 109(55), 115(69), 157(42), 169 (80), 211 (19), 271 (5), 331 (50)

Elementarna analiza: rač.: C 58.75%, H 5.64%, nad.: C 58,00%, H 6,08%; molekularna formula C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (274).

#### KISELINSKA HIDROLIZA GLIKOZIDA

Glikozid (1 g) zagrijava se pod povratnim hladilom 4 sata sa 3M hloridnom kiselinom (30 ml). Ohlađeni hidrolizat ekstrahira se eterom (3X25 ml), a vodeni sloj, nakon neutralizacije zasićenom otopinom natrijum hidrogen karbonata, ekstrahira se etilacetatom. Eterski ekstrakt nakon uparavanja daje aglikonsku komponentu, smolastu masu žute boje i intenzivnog, prijatnog mirisa. Prečišćavanje je vršeno prekriztalizacijom izetanola uz aktivni ugljik; dobiveni su kristali (t.t. 155°C), vrlo nestabilni, jer se na zraku osmoljavaju. Etilacetatni ekstrakt dobiven uparavanjem pod smanjenim pritiskom, korišten je za ispitivanje šećerne komponente glikozida.

#### ANALIZA ŠEĆERNE KOMPONENTE

U svrhu identifikacije, šećerni dio dobiven hidrolizom glikozida, ispitan je primjenom različitih hromatografskih metoda.

Hromatografija na papiru: n-butanol – acetatna kiselina – voda (4:1:5) Rf=0,15, etilacetat – acetatna kiselina – voda (9:2:2) Rf=0,09, etilacetat – piridin – voda (3,6:1:1,15)<sup>6</sup> Rf=0,08. Hromatografija na tankom sloju: benzen – acetatna kiselina – metanol (1:1:3) Rf=0,84.

Rezultati hromatografskog ispitivanja su ukazali da je u hidrolizatu prisutna galaktoza kao konstituent glikozida. Konačnu potvrdu dali su rezultati gasne hromatografije. U tu svrhu, nakon hidrolize glikozida, dobiveni šećerni dio preveden je u tetrasilicijum eter (TMSi). Gasno-hromatografska analiza provedena je na koloni 3%OV-17 na Chromosorb G AW DMCS, 60-80 mesha, 2 m X 1/4". Iz podataka o retencionom vremenu (Rt=12,15) potvrđena je pretpostavka da šećernu komponentu u izoliranom glikozidu predstavlja galaktoza.

#### ODREĐIVANJE STRUKTURE AGLIKONA

Nakon hidrolize dobiveni aglikon je smolasta masa, intenzivnog mirisa, dobro topiv u vodi, teže u eteru, etanolu, metanolu (t.t. 155°C). U baznoj sredini pokazuje isto svojstvo promjene boje u žutosmeđu, kao i polazni glikozid. Takođe daje karakteristične reakcije sa bromnom vodom i sa otopinom kalijeveg permanganata. Priredeni su derivati aglikona 2,4-dini-

trofenilhidrazon<sup>7</sup> (t.t. 225°C) i 3,5-dinitrobenzoat\* (t.t. 102°C), kao potvrda prisustva karbonilne, odnosno fenolske grupe u strukturi aglikona izoliranog glikozida.

Hromatografija na papiru: n-butanol — acetatna kiselina — voda (4:1:5) Rf=0,87

Hromatografija na tankom sloju: n-butanol — acetatna kiselina — voda (4:1:1) Rf=0,85. etilacetat — etilmetilketon — mravlja kiselina (5:3:1:1) Rf=0,90, benzen — dietileter — mravlja kiselina (30:15:1) Rf=0,97, petroleter — dietileter — acetatna kiselina (70:30:2) Rf=0,22.

Infracrveni spektar  $\nu_{\max}$ : 3400 (OH), 2960,2920, 2850 (C-H), 1720 (C=O), 1640, 1460,1380 i 1270  $\text{cm}^{-1}$ .

Ultravioletni spektar  $\lambda_{\max}$ : (EtOH) 210,235,290,320 nm; (EtOH+NaOH) 265,310, 385 nm. <sup>1</sup>H NMR spektar (CDCl<sub>3</sub>): 1,2  $\delta$  (CH<sub>3</sub>, šest protona), 4,3  $\delta$  (CH<sub>2</sub>, četiri protona), 7,3  $\delta$  (aromatski protoni).

Spektar masa: m/e 302, 293, 279, 234, 219, 191, 167, 149, 129, 111, 97, 83, 71, 57, 43.

Elementarna analiza: rač.: C 67,71%, H 6,01%, nad.: C 67,81%, H 5,84%, molekularna formula C<sub>n</sub>H<sub>15</sub>O<sub>s</sub> (302).

## DISKUSIJA REZULTATA I ZAKLJUČAK

Iz sjemena *Mirabilis jalapa* L. ekstrakcijom 96%-tnim etanolom, izoliran je glikozid nepoznate strukture. Iz etanolnog ekstrakta glikozid je taložen eterom. Pokušaji da se iz sjemena glikozid izolira ekstrakcijom etanolom koncentracije 50% ili 70% nisu dali zadovoljavajuće rezultate. Prečišćavanje glikozida vršeno je višestrukim otapanjem u metanolu i ponovnim taloženjem eterom. Ovako prečišćeni glikozid ima t.t. 102-5°C i dobro je topiv u vodi.

Rezultati dobiveni snimanjem IC spektara glikozida ukazuju na prisustvo slijedećih strukturnih detalja, odnosno funkcionalnih grupa: OH (3600-3200  $\text{cm}^{-1}$ ), C-H (2900  $\text{cm}^{-1}$ ), C=O (1720  $\text{cm}^{-1}$ ), aromatski prsten (2640, 1620, 1520, 1410  $\text{cm}^{-1}$ ). U UV spektru glikozida uočljiva su tri apsorpciona maksimuma (230, 280 i 320 nm) za koje je karakteristična promjena pod djelovanjem baza; apsorpcija se pomjera prema vidljivom dijelu spektra.

Acetiliranjem anhidridom acetatne kiseline priređen je acetilirani glikozid (t.t. 70°C). Na osnovu rezultata elementarne analize C 58,00%, H 6,08% postavljena je molekularna formula acetiliranog glikozida C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O<sub>15</sub> (674). Prečišćeni glikozid podvrgnut je kiselinskoj hidrolizi zagrijavanjem sa 3 M HCl. Na isti način, paralelno, hidroliziran je acetilirani glikozid. Aglikoni dobiveni kiselinskom hidrolizom iz glikozida i acetiliranog glikozida su identični. Na IC spektru aglikona uočljiva je fenolska OH grupa (3400), karbonilna C=O grupa (1720) i aromatski prsten (1640,1460  $\text{cm}^{-1}$ ). Snimljeni UV spektar aglikona ( $\lambda_{\max}$ : 210, 235, 290, 320 nm) i pomak apsorpcionih maksimuma izazvan dodatkom baze, natrijum hidroksida, ( $\lambda_{\max}$ : 265, 310, 385 nm), potvrđuje prisustvo fenolske OH grupe u aglikonu. <sup>1</sup>HNMR spektri

aglikona ukazuju na postojanje tri vrste protona: CH<sub>3</sub> (  $\delta$  1.2, šest protona), CH<sub>2</sub> (  $\delta$  4.3, četiri protona) i aromatski protoni (  $\delta$  7.3)

Hidrolizom dobiveni šećerni dio identificiranje na osnovu rezultata gasne hromatografije kao galaktoza. Spektri masa acetiliranog glikozida i hidrolizom dobivenog aglikona dali su rezultate koji su nam omogućili da odredimo masu aglikona (302) i acetiliranog glikozida (674), vodeći računa da se radi o monogalaktozidu. Mišljenja smo da u slučaju acetiliranog glikozida dolazi do fragmentacije i gubitka mase od 43 cijepanjem na acetiliranoj fenolskoj grupi<sup>10</sup> da je masa izoliranog acetiliranog glikozida 674, što odgovara izraženom piku 631 uvećanom za masu 43. Relativni intenzitet pika koji odgovara molekularnom ionu M<sup>+</sup>acetiliranog glikozida u pravilu je vrlo mali, kao posljedica nestabilnosti C-l veze. Pojava intenzivnog pika m/e 331 rezultat je primarne fragmentacije acetiliranog glikozida koji se dešava na C-l ugljikovom atomu, kao rezultat velike nestabilnosti C-l veze u acetatima glikozida, dok m/e 331 pik predstavlja tetraacetilheksozooksonium ion<sup>11</sup>, što ukazuje na prisustvo nesupstituirane heksoze u glikozidu. Na spektru masa acetiliranog glikozida uočljiv je i pik m/e 343 koji bi odgovarao molekularnom piku acetiliranog aglikona, nastao kao posljedica fragmentacije acetiliranog glikozida na glikozidnoj vezi.

Na osnovu dobivenih rezultata smatramo daje glikozid izoliran iz sjemena *Mirabilis jalapa* L. — galaktozid. Molekularna formula acetiliranog glikozida je C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O<sub>15</sub>, a masa 674. Aglikon dobiven kiselinom hidrolizom izoliranog glikozida, molekularne formule C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> i mase 302, sadrži slijedeće strukturne detalje: OH grupu fenolskog karaktera, karbonilnu grupu C=O i aromatsko jezgro. Acetiliranjem glikozida nastaje pentaacetil derivat, odnosno glikozid sadrži pet OH grupa, od kojih je jedna fenolskog karaktera locirana na aglikonu, a četiri su uključene u strukturu galaktoze.

## LITERATURA

- <sup>1</sup> Yoshimura, K., Trier, G., Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 77, 290 (1912).
- Behari, M., Andhiva I, C.K., Streibl, M., Collection Czechoslov. Chem. Commun., 41, 295 (1976).
- <sup>3</sup> Piatteili, M., Minaie, L., Nicolaus, A., Phytochem., 4, 817 (1965).
- <sup>4</sup> Piatteili, M., Minaie, L., Phytochem., 3, 547 (1964).
- <sup>5</sup> Barker, S.A., J. Chem. Soc., 171 (1954).
- <sup>6</sup> Colombo, P., Corbettla, D., Pirotta, A., Ruffini, G., Sartori, A., J. Chromatog., 3, 343 (1960).
- <sup>7</sup> Nikočin, A., Nikočin, B.; Sintez i identifikacija organskih spojeva, Veselin Masleša, Sarajevo, 1977.
- <sup>8</sup> Wild, F.; Characterisation of Organic Compounds, University Press, Cambridge, 1967.
- <sup>9</sup> Pearl, I.A., Darling, S.F., Phytochem., 7, 831 (1968).

<sup>10</sup> Pearl, I.A., Darling, S.F., Tetrahedron Letters, 20, 1869 (1967).

<sup>11</sup> Bieman, K., De Jongh, D.C., Schnoes, H.K., J.Am.Chem.Soc., 85, 1763 (1963).

#### SUMMARY

#### ISOLATION AND STRUCTURE ANALYSIS OF NEW GLYCOSIDE FROM THE SEEDS OF MIRABILIS JALAPA L.

M. Maksimovic, A. Nikolin

The new, glycoside of unknown structure was isolated from the seeds of *Mirabilis jalapa* L. by extraction with ethanol. The isolated glycoside and its acetylated derivative were submitted to acid hydrolysis. The results on structure determination (elementary analysis, spectroscopic and chromatographic investigations) confirmed the presence of galactose bonded to aglycon **CnHisOs (302)** containing hydroxyl and carbonyl group on aromatic nucleus. Molecular formula of the acetylated glycoside was C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>O<sub>8</sub>(674).

FACULTY OF SCIENCE.  
UNIVERSITY OF SARAJEVO.  
SARAJEVO. YUGOSLAVIA

Received June 10, 1988.

## IZDVAJANJE I PREČIŠĆAVANJE TRANSFERINA RIBLJEG SERUMA

K. Dursun, T. Minić

Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu i  
Institut za medicinsku herniju, Medicinski fakultet, Univerzitet u Sarajevu

Primljeno 3. septembra 1988.

Vršeno je izdvajanje i prečišćavanje transferina iz krvnog seruma ribe „tolstolobik”. Za prečišćavanje transferina korištena je metoda gel-filtracije na DEAE-sephadexu i na sephadexu G-100. Čistoća transferinske frakcije potvrđena je elektroforezom. Određivane su aminokiseline koje ulaze u sastav ribljeg serum-transferina, kao i N-terminalna aminokiselina.

Transferin je metaloglikoproteid i odgovoran je za transport željeza u ćelije eritrocitnog reda gdje se vrši biosinteza hemoglobina. Kada se upotrebljava termin *transferin* obično se misli na transferine, jer su oni predstavljeni polimorfnim sistemom koji se razlikuje veličinom električnog naboja koji prvenstveno ovisi o broju ostataka sianilne kiseline u molekuli, a znatno manje o broju iona željeza vezanih u molekuli.

Transferin iz humanog seruma, seruma kunića<sup>2</sup><sup>3</sup>, miša<sup>4</sup>, govečeta i ovce<sup>5</sup> bio je predmetom čitavog niza ispitivanja. O transferinu izoliranom iz ribljeg seruma ima malo podataka.

### EKSPERIMENTALNI DIO

Izdvajanje seruma iz krvi riba

Krv je uzimana iz repne vene anestezirane ribe „tolstolobik”, težine oko 1.5 kg. Sve operacije su provođene uz hlađenje da bi se spriječila hemoliza. Uzeta krv se termostatira 1 sat na 310 K. Nakon izdvajanja ugruška, provodi se centrifugiranje u trajanju od 20 minuta na 3000 obrtaja/minutu. Serum se dekantira i ponovo centrifugira od zaostalih eritrocita 30 minuta na 6000 obrtaja/minutu. Ovakvo priređen serum se može čuvati nekoliko dana na 253 K.

Ovaj rad izrađen je uz materijalnu pomoć SIZ-a nauke Bosne i Hercegovine.

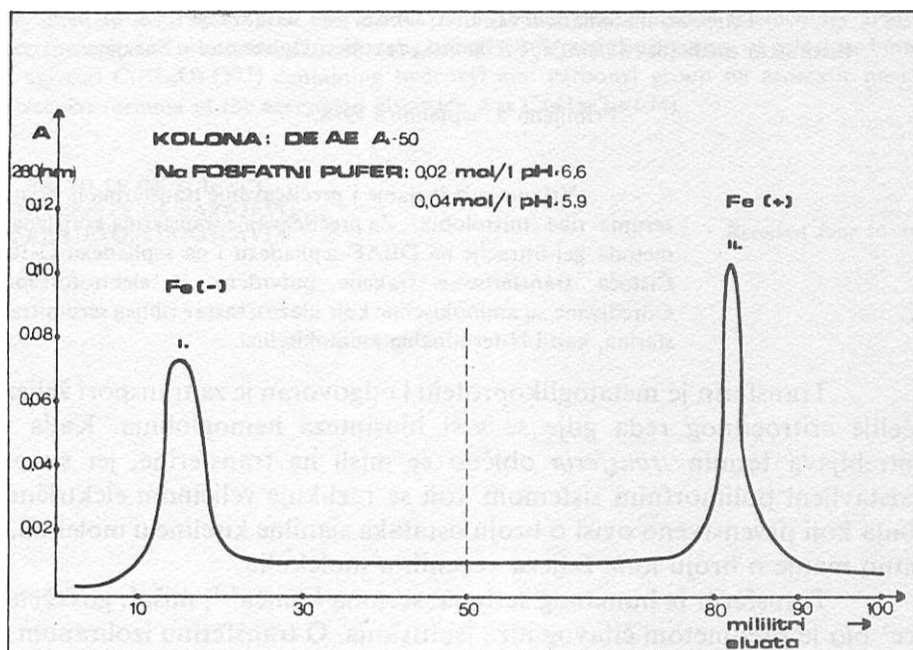
#### Zasićavanje seruma $\text{Fe}^{3+}$ -ionima

Na 1 ml ribljeg seruma doda se 2 ml rastvora  $\text{FeCl}_3$  ( $89,5 \text{ mg mol/dm}^3$ ) i nekoliko kristalića  $\text{NaHCO}_3$ .<sup>6</sup> Višak  $\text{Fe}^{3+}$ -iona odstrani se dijalizom u trajanju od 12 sati protiv natrijum-fosfatnog pufera  $0,02 \text{ mol/dm}^3$ , pH 6,6. Dijaliza se provodi u hladnoj komori.

#### Separacija na DEAE-sephadexu A-50

DEAE-sephadex A-50 uravnoteži se natrij-fosfatnim puferom  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  pH 6,6 i njime ispuni kolona (1 X 30 cm). Količina od 1 ml zasićenog i dijaliziranog seruma nanese se na kolonu i eluira fosfatnim puferom pH 6,6 ( $0,02 \text{ mol/dm}^3$ ). Tok eluiranja se prati spektrofotometrijski na talasnoj dužini 280 nm. Nakon eluiranja bjelančevina ovim puferom, eluiranje se nastavlja natrij-fosfatnim puferom pH 5,9 ( $0,04 \text{ mol/dm}^3$ ) (Dijagram 1). U frakciji II nađeno je željezo<sup>6i</sup> to u količini  $3,1 \times 10^{-6} \text{ g Fe/ml}$ .

Elektroforeza frakcije II na celuloznom acetatu (natrij-barbital pufer pH 9,2) pokazala je da frakcija nije čista, pa smo je dalje prečišćavali na sephadexu G-100.



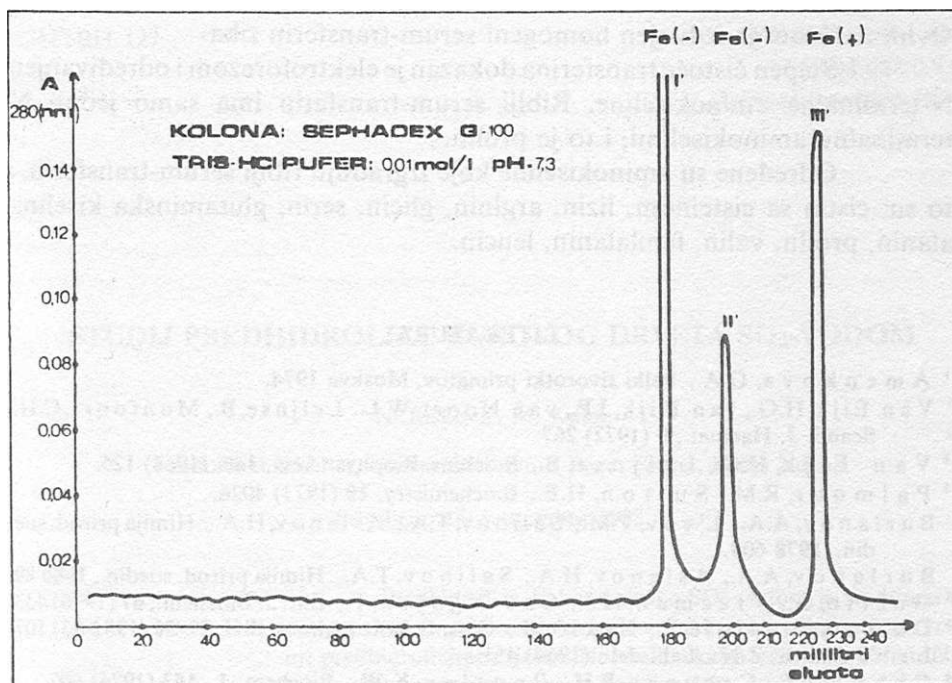
Dijagram 1

#### Separacija na sephadexu G-100

Sephadex G-100 se uravnoteži tris-HCl puferom ( $0,01 \text{ mol/dm}^3$  pH 7,3) koji sadrži  $1 \text{ mol/dm}^3$  NaCl. Na kolonu (1X20 cm) nanosi se 2 ml frakcije II. Tok eluiranja prati se spektrofotometrijski na talasnoj dužini 280 nm (Dijagram 2). Razdvojene su tri bjelančevinaste frakcije. Metodom elektroforeze na celuloznom acetatu (natrij-barbital pufer  $40 \text{ mmol/dm}^3$  pH 9,2) dokazali smo da frakcija III' predstavlja transferin.

#### Aminokiselinska analiza

Aminokiselinska analiza transferina provedena je metodom papirne hromatografije u sistemu n-butanol-sirćetna kiselina-voda (4:1:5)<sup>7</sup>, nakon provedene hidrolize transferina  $6 \text{ mol/dm}^3$  HCl u trajanju od 24 sata na 383 K i obrađivanja amonijakom i uparavanja.



Dijagram 2

Određene su slijedeće aminokiseline: cistin sa cisteinom, lizin, arginin, glicin, serin, glutaminska kiselina, alanin, prolin, valin, fenilalanin, leucin.

Zasićavanje transferina  $\text{Fe}^{3+}$  -ionima

Izdvojeni transferin se može zasiti rastvorom  $\text{FeCl}_3$  i određivati kapacitet zasićenja kao što se provodi kod seruma <sup>6</sup>.

#### Određivanje N-terminalne aminokiseline

N-terminalna aminokiselina određivana je modificiranom Edmanovom metodom sa reagensom 4-N, N-dimetilaminoazobenzen-4'-izotiocijanatom. Određivanje je provedeno metodom lankoslojne dvodimenzionalne hromatografije na silika-gelu G, na pločama veličine 5X5 cm.

Hromatografski sistem I je: voda-sirćetna kiselina (2:1).

Hromatografski sistem II je: toluen- n-heksan - sirćetna kiselina (2:1:1).

Vizuelizacija tiohidantoin derivata provodi se parama  $\text{HC}_1$ , pri čemu ovi derivati daju crveno do ljubičasto obojenje.

Dokazano je da je N-terminalna aminokiselina prolin.

## ZAKLJUČAK

Separacija bjelančevina krvnog seruma riba provodi se u dvije etape, prvo na DEAE-sephadexu A-50 uz natrij-fosfatni pufer, a zatim, produkt



dobiven ovim načinom, separiše se na sephadexu G-100 uz tris-HCl pufer. Ovim načinom je izdvojen homogeni serum-transferin riba.

Stepen čistoće transferina dokazan je elektroforezom i određivanjem N-terminalne aminokiseline. Riblji serum-transferin ima samo jednu N-terminalnu aminokiselinu, i to je prolin.

Određene su aminokiseline koje izgrađuju riblji serum-transferin, a to su: cistin sa cisteinom, lizin, arginin, glicin, serin, glutaminska kiselina, alanin, prolin, valin, fenilalanin, leucin.

#### LITERATURA

- <sup>1</sup> A m e n k o v a , G.A., Belki sivorotki primatov, Moskva 1974.
- <sup>2</sup> V a n E i j k , H.G., v a n D i j k , J.P., v a n N o o r t , W.L., L e i j n s e , B., M o n f o o r t , C.H., Scand. J. Haemat., 9 (1972) 267.
- <sup>3</sup> V a n E i j k , H.G., L e i j n s e , B., Biochim. Biophys. Acta, 160. (1968) 126.
- <sup>4</sup> P a i m o u r , R.M., S u i t t o n , H.E., Biochemistry, 10 (1971) 4026.  
B u r i a n o v , A.A., L ' v o v , V.M., S a i i h o v , T.A., A s l a n o v , H.A., Himija prirod. soedin., 1978 609.
- B u r i a n o v , A.A., A s l a n o v , H.A., S a i i h o v , T.A., Himija prirod. soedin., 1980 89.
- <sup>5</sup> G u e r i n , G., V r e e m a n , H.J., C a c N g u y e n , T., Eur. J. Biochem., 67 (1976) 433.
- <sup>6</sup> D u r s u n , K., M i n i c , T., K e k i c , M., Glasnik hem. i tehnol. BiH. 29/30 (1982-83) 107.
- <sup>7</sup> L e b e d e v a , Z.N., Lab. delo (1964) 451.
- <sup>8</sup> C h a n g , J.Y., C r e a s e r , E.H., B e n t l e y , K.W., Biochem. J., 153 (1976) 607.

#### SUMMARY

#### SEPARATION AND PARTIAL CHARACTERIZATION OF TRANSFERIN FROM FISH SERUM

K. Dursun, T. Minic

We found the best conditions for separating a serum from the whole fish blood. The serum was saturated by Fe<sup>3+</sup>-ions, and has been separated by DEAE Sephadex A-50 with Na-phosphate buffer (0,02 mol/dm<sup>3</sup>, pH 6,6) and after this, with Na-phosphat buffer (0,04 mol/dm<sup>3</sup>, pH 5,9). We obtained two proteins. Protein which has been separated by Na-phosphat buffer pH 5,9 contains transferin. This fraction was separated by Sephadex G-100 with Tris-HCl buffer pH 7,3 (contained 1 mol/dm<sup>3</sup> NaCl). We obtained three protein's fractions. By the electrophoresis on the cellulose acetate with Na-barbital buffer pH 9,2 we prove that the fraction III' is a homogenous transferin.

By the modification of Edman's method we prove that the N-terminal amino acid is proline.

Fish transferin consists of the next amino acids: glycine, serine, cysteine, cystine, lysine, glutamic acid, alanine, proline, valine, phenylalanine, leucine, arginine.

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

Received September 3. 1988.

## STUDIJ PREDHIDROLIZE BUKOVOG DRVETA SO<sub>2</sub>-VODOM

N. Ilišković, M. Kuleš

Tehnološki fakultet, Univerzitet »Đuro Pucar Stari«, Banja Luka

Primljeno 16. septembra 1988.

Predhidroliza bukove sječke SO<sub>2</sub>-vodom je studirana sa dva aspekta, tj. praćene su promjene kvaliteta predhidrolizata i stanje predhidrolizirane sječke. Na kvalitet kako tećne tako i ćvrste faze jako utiću parametri procesa: kolićina SO<sub>2</sub>, temperatura i trajanje procesa. Analiza predhidrolizata vršena je na sadržaj suhe materije, pH, gustoće i indeksa refrakcije uobićajenim metodama, a ukupan sadržaj šećera i sadržaj glukoze i ksiloze odrećeni su tekućinskom kromatografijom. Kod predhidrolizirane sječke uticaj pojedinih parametara procesa praćenje odrećivanjem kolićine celulozne komponente drveta, kao i kolićine zaostalih pentozana i lignina.

Konstatovano je da su najveće promjene obzirom na kolićinu SO<sub>2</sub> u dijapazonu nićih koncentracija. Temperatura i trajanje procesa povoljno utiću na izdvajanje pentozana, ali sa njihovim porastom dolazi do znatne razgradnje molekula celuloze. Lignin je u ovom slućaju najosjetljivija komponenta, na koju parametri procesa razlićito djeluju, tj. mnogo utiće njihova kombinacija.

Sulfitni postupak kuhanja drveta ponovo u svijetu postaje interesantan zbog dobrog prinosa kao i mogućnosti za smanjeno zagaćivanje životne sredine. Danas se sulfitna celuloza, koja je namijenjena zadalju hemijsku preradu, uglavnom proizvodi obićnim, jednostepenim postupkom. Pri tome, oko polovine drvne mase prelazi u tećnu fazu, tj. u otpadni lug, koji se u najvećem broju fabrika uparava i spaljuje. Ćitav niz korisnih organskih supstanci bilje mase na taj naćin biva uništen, te ovakva obrada luga ima smisla samo sa stanovišta zaštitne životne sredine. Lignin, kao i ugljikohidratni dio drveta, koji hidrolizom prelaze u lug, mogu biti daleko korisnije upotrebljeni kao sirovine za dobivanje niza proizvoda ili pomoćnih materijala za druge reprodukcije. Lignin je našao odlićnu primjenu za proizvodnju smola i adheziva, za jeftina

površinski aktivna sredstva, za nosače pesticida, u gumarskoj industriji i proizvodnji plastičnih masa, a ugljikohidratni dio, tj. hemiceluloze služe kao sirovina za dobivanje etanola, stočnog kvasca, furfurala ili ksilita<sup>1-3</sup>. Da bi se ovi dijelovi drvene mase mogli iskoristiti, potrebno ih je dobiti u takvom stanju da se daju lako odvajati i obrađivati. Danas se to postiže u svijetu dvostepenim procesom kuhanja, tj. predhidrolizom hemiceluloza drveta i nastavkom kuhanja predhidrolizirane sječke alkalnim postupkom. Predhidroliza se može izvesti na dva načina, tj. razblaženim mineralnim kiselinama ili vodom na temperaturama od 100-125°C. Na ovaj način se dobije kvalitetna celuloza, a iz predhidrolizata se lako izdvajaju šećeri.

Grupa ruskih autora<sup>4-6</sup> je pokušala da provede dvostepeni proces kiselog kuhanja brezovog drveta, pri čemu su predhidrolizu izvodili SO<sub>2</sub>-vodom i dobijeni su odlični rezultati. Lišćarsko drvo je posebno interesantno za ovakvu vrstu obrade, jer ima veći procenat pentozana, nego četinarske vrste. Korist od prethodnog izdvajanja pentozana je dvostruka, jer se osim iskorištenja jednog dijela otpadne drvene mase, olakšava proces proizvodnje vlakana, kojoj zaostali pentozani uzrokuju velike teškoće. Neki autori<sup>7</sup> naročito naglašavaju primjenu lišćarskog drveta s aspekta proizvodnje furfurala i viševalentnih alkohola.

U našoj zemlji se u celuloznoj industriji od lišćarskog drveta najviše koristi bukva za kisele postupke prerade, te ovaj rad predstavlja pokušaj da se na bukovom drvetu ispita mogućnost predhidrolize hemiceluloza sa SO<sub>2</sub>-vodom, s tim da se zaostala drvena sječka dalje obradi bisulfitnim postupkom. Sumpordioksid je kao reagens u ovom slučaju veoma pogodan, jer se relativno lako može ukloniti iz tečne faze, a ujedno konzervira šećerne hidrolizate u cilju dalje prerade.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Bukovo drvo namijenjeno za proizvodnju celuloze za dalju kemijsku preradu podvrgnuto je predhidrolizi SO<sub>2</sub>-vodom sa ciljem da se, prateći promjene na drvnoj sječki i hidrolizatu, pronađu optimalni uslovi predhidrolize. Ispitivan je uticaj temperature, količine SO<sub>2</sub> i dužine obrade.

Bukova sječka je imala standardne dimenzije. SO<sub>2</sub>-voda je dobijena iz pogona za pripremu kiseline fabrike INCEL - Banjaluka. Proces predhidrolize je izvođen u laboratorijskom rotirajućem autoklavu, sa mogućnošću istovremenog rada četiri uzorka u bateriji.

Uslovi rada bili su slijedeći:

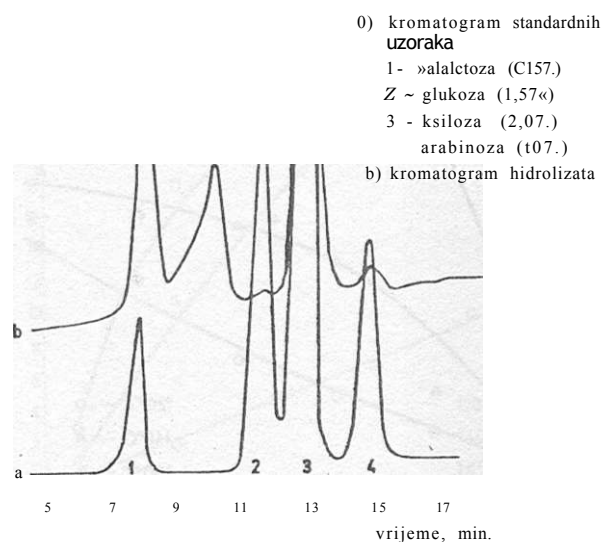
- količina sječke iznosila je 200 g a.s. drveta;
- odnos mase a.s. drveta i tečne faze (hidromodul) 1:5;
- temperatura predhidrolize: 120, 140, 160°C;
- količina SO<sub>2</sub> s obzirom na masu a.s. drveta: 0,0; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 i 5,0;
- vrijeme obrade na radnoj temperaturi: 45 i 150 min.;

- vrijeme dostizanja radne temperature: 60, 70 i 120 minuta za 120, 140 i 160°C, respektivno.

Po završetku hidrolize tečna laza, tj. predhidrolizat je filtriranjem odvojen od čvrste faze, nakon čega se pristupilo analiziranju predhidrolizirane sječke i hidrolizata. U zaostaloj sječki određene su količine celuloze, lignina i pentozana<sup>8</sup>. Određivanje celuloze izvedeno je po metodi Kiirschner-Hoffer-a smjesom koncentrirane azotne kiseline i etilnog alkohola. Ligninje određen direktnom metodom sa 72%-tnom sumpornom kiselinom. Količina pentozana je određena preko furfurala bromid-bromatnom metodom.

Analiza predhidrolizata vršena je na sadržaj suhe materije, pH, gustoće, indeksa refrakcije, ukupan sadržaj šećera, sadržaj glukoze i ksiloze<sup>9</sup>. Sadržaj šećera određen je u predhidrolizatu nakon potpune hidrolize sa sumpornom kiselinom (0,55 ml conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100 ml predhidrolizata) na temperaturi vrenja kroz 4 sata. Na slici I. prikazan je kromatogram šećera u predhidrolizatu urađen na tekućinskom kromatogramu Varian model 5020.

Rezultati su prezentirani kroz šest grafičkih prikaza i jednu tabelu.



Sl. I. — Kromatogrami standardnih uzoraka šećera i hidrolizata sa 2% SO<sub>2</sub> na 140°C i 45 min. bukove sječke

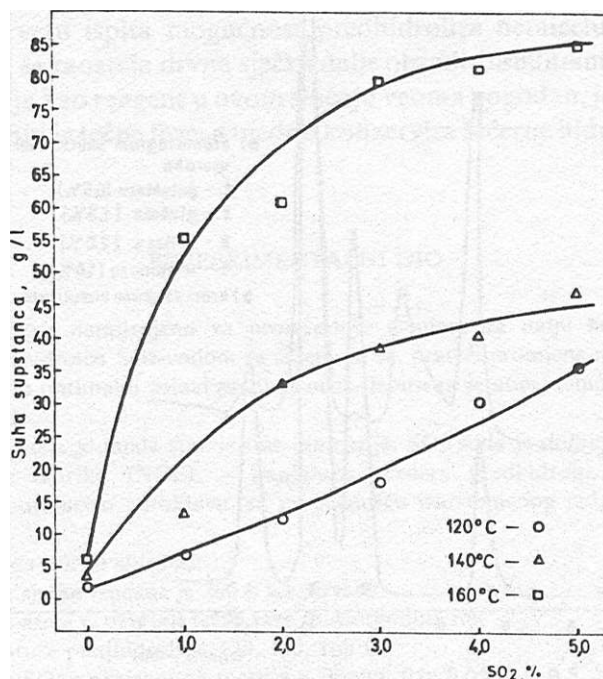
## REZULTATI I DISKUSIJA

Predhidroliza drvene sječke je proces na koji veliki uticaj imaju parametri procesa, kao što su: temperatura, vrijeme i količina agensa predhidrolize. Dejstvo sumpordioksida na bukovu sječku u uslovima povišenog pritiska i temperature može se posmatrati kao jedna od faza dvostrukog kuhanja drveta. Kako se obrada drveta sa SO<sub>2</sub>-vodom može smatrati fazom kuhanja bez prisustva kationa, ovaj dio procesa se mora veoma pažljivo voditi, da ne bi došlo do inaktivacije lignina. Iako je poznati ruski naučnik Nikitin<sup>10</sup> izveo čitav niz kuhanja brezovog drveta sa čistim SO<sub>2</sub>-rastvorom, bez opasnosti da se lignin inaktivira, tj. da nastane tzv. „crno kuhanje“, ipak su u industrijskom obimu ovi procesi krenuli tek 80-tih godina<sup>4</sup>.

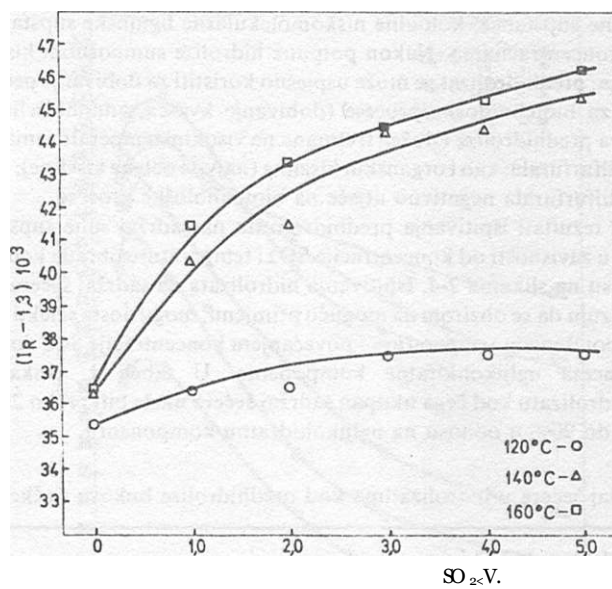
Bukovo drvo je veoma bogato pentozanima (cca 25%), te je ispitivanje mogućnosti izdvajanja pentozana u što većem obimu i što čistijem obliku korisno iz više razloga. Prije svega, dobija se dobra sirovina za proizvodnju furfurala, čistih šećera i ksilita; kao drugo, naknadnim procesom delignifikacije dobijaju se celulozna vlakna većeg stepena čistoće, a osim toga sulfidni lug sadrži lignin sa malom količinom ugljikohidrata, što također predstavlja poboljšanje u naknadnoj obradi luga, tj. izdvajanju lignina.

Prema tome, ova vrsta eksperimenta se mora razmatrati sa dva aspekta, tj. mora se obratiti pažnja na kvalitet kako tečne faze, odnosno predhidrolizata, tako i na kvalitet hidrolizirane sječke, obzirom na to da ona ide na još jednu fazu obrade, tj. na proces delignifikacije.

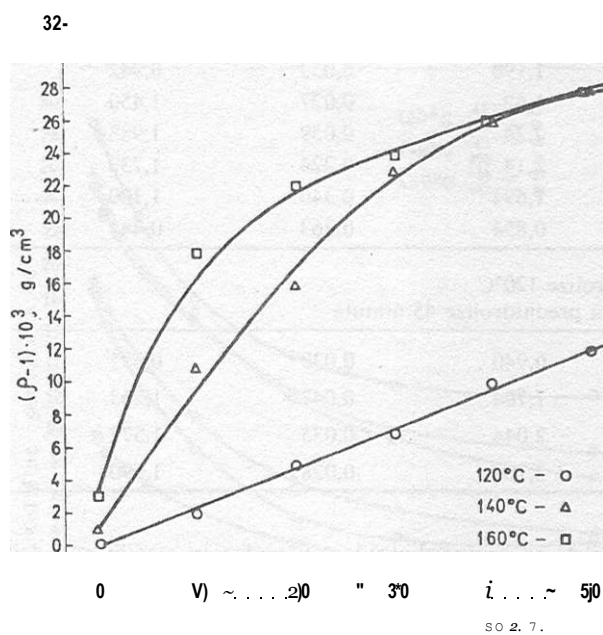
Sastav predhidrolizata zavisi od uslova predhidrolize i osim šećera sadrži u manjim količinama furfural, uronske kiseline, oksimetilfurfural, produkte razgradnje šećera, topive



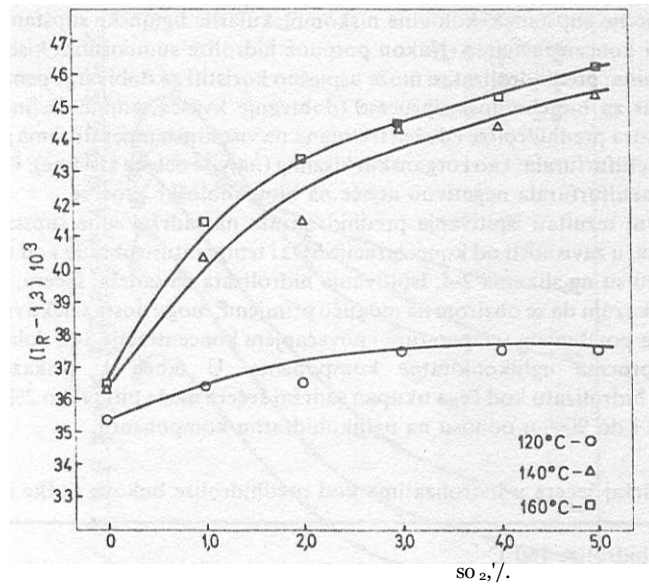
Sl.2. — Utjecaj koncentracije SCh i temperature na suhu supstancu u predhidrolizatu obradom bukove sječke kroz 45 minuta



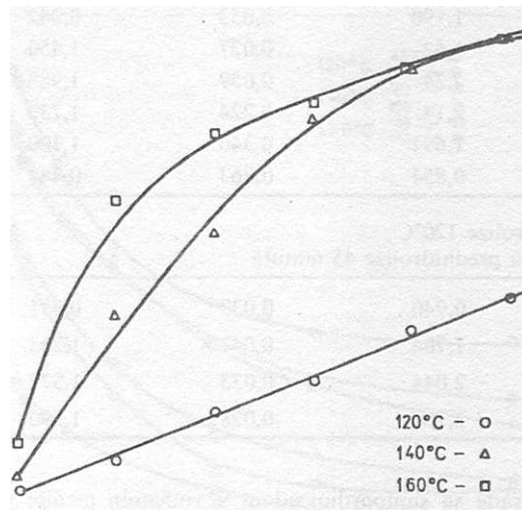
Sl. 3. — Utjecaj koncentracije  $SO_2$  i temperature na indeks refrakcije predhidrolizata bukove sječke, testirane kroz 45 minuta



Sl. 4. — Utjecaj koncentracije  $SO_2$  i temperature na gustoću predhidrolizata bukove sječke, testirane kroz 45 minuta



Sl. 3. — Utjecaj koncentracije  $SO_2$  i temperature na indeks refrakcije predhidrolizata bukove sječke, testirane kroz 45 minuta



Sl. 4. — Utjecaj koncentracije  $SO_2$  i temperature na gustoću predhidrolizata bukove sječke, testirane kroz 45 minuta

polisaharide, smolne supstance, koloidne niskomolekularne ligninske supstance, a također i soli u povišenim koncentracijama. Nakon potpune hidrolize sumpornom kiselinom i nakon koaguliranja lignina, predhidrolizat se može uspješno koristiti za dobivanje pentozna ili pak kao pogodan supstrat za biotehnoške procese (dobivanje kvasca, aminokiselina i dr.)<sup>11</sup>. Kod visokih temperatura predhidrolize i dužeg tretmana na visokim temperaturama poraste sadržaj furfurala i oksimetilfurfurala, kao i organskih kiselina (najviše octene kiseline). Povećan sadržaj furfurala i oksimetilfurfurala negativno utječe na biotehnoške procese.

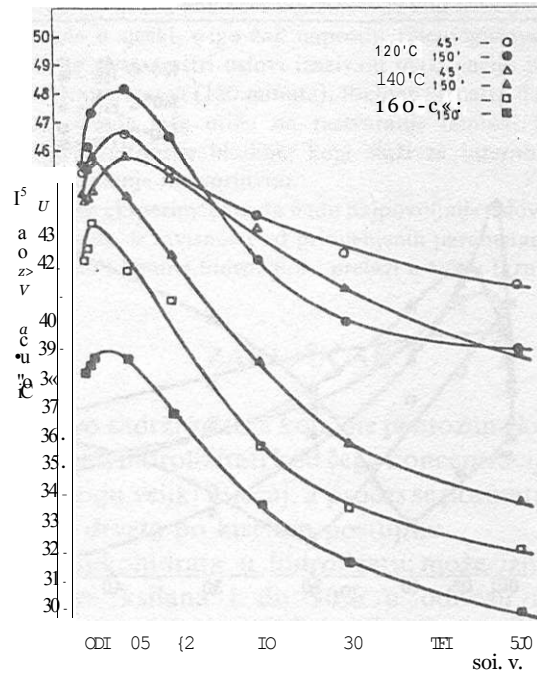
Dobiveni rezultati ispitivanja predhidrolizata na sadržaj suhe supstance, gustoće i indeksa refrakcije, u zavisnosti od koncentracije SO<sub>2</sub> i temperature obrade kod tretmana od 45 minuta, prikazani su na slikama 2-4. Ispitivanja hidrolizata na sadržaj šećera, kao najvažnije komponente, pokazuju da se obzirom na moguću primjenu, mogu dosta selektivno hidrolizirati hemiceluloze i da povišenjem temperature i povećanjem koncentracije SO<sub>2</sub> dolazi do znatnijih degradacionih procesa ugljikohidratne komponente. U tabeli 1. prikazan je sadržaj ugljikohidrata u hidrolizatu kod čega ukupan sadržaj šećera može biti preko 2% a selektivnost hidrolize ksilana i do 90% u odnosu na ugljikohidratnu komponentu.

Tabela 1. – Sadržaj šećera u hidrolizatima kod predhidrolize bukove sječke sa SO<sub>2</sub>-vodom

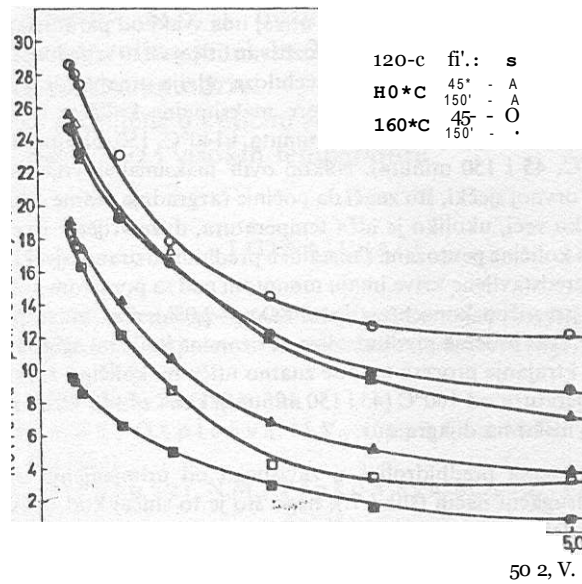
Temp, predhidrolize 160°C Vrijeme trajanja predhidrolize 45 minuta				
koncentr. SO <sub>2</sub> %	ukupan sadržaj šećera, %	sadržaj glukoze %	sadržaj ksiloze	
			%	% na ukupan sadržaj šećera
0,00	1,176	0,052	0,919	78,15
0,05	1,226	0,027	0,964	78,63
0,1	1,190	0,053	0,942	79,16
0,5	1,62	0,027	1,450	89,51
1,0	2,24	0,059	1,988	88,75
2,0	2,14	0,224	1,730	80,84
3,0	1,694	0,340	1,100	64,95
5,0	0,854	0,263	0,444	51,99
Temp, predhidrolize 120°C Vrijeme trajanja predhidrolize 45 minuta				
1,0	0,940	0,039	0,391	41,60
2,0	1,704	0,047	1,253	73,53
3,0	2,044	0,033	1,572	76,91
5,0	2,260	0,028	1,690	74,78

Nakon obrade sa sumpordioksidom u vodenom mediju pod dejstvom povišene temperature i odgovarajućeg pritiska zaostala drvena sječka je zadržala svoj prvobitni oblik, ali je dobila nešto tamniju boju, koja je inače karakteristična za vrlo vlažno drvo. Dio drvene mase je ireverzibilno prešao u rastvor, tako da se u zaostalom čvrstom dijelu u izvjesnoj mjeri promijenio kvantitativni odnos komponenata drveta. U kojoj mjeri je došlo do promjena u drvnjoj masi može se vidjeti iz grafičkih prikaza na slikama 5-7.

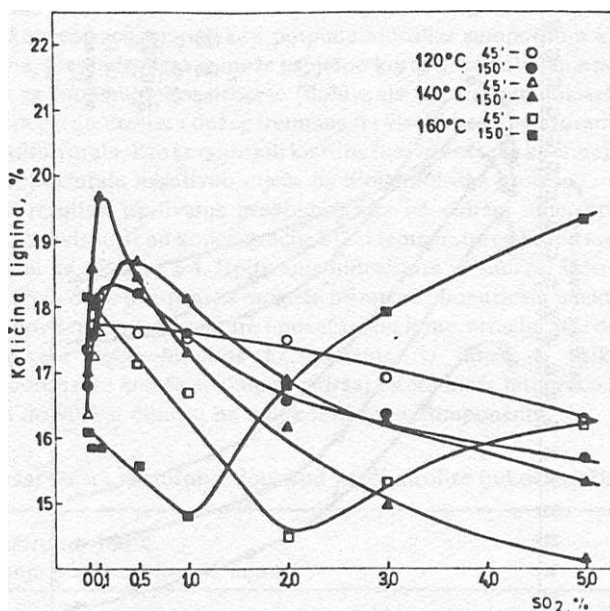




Sl. 5. — Ovisnost količine celuloze u predhidroliziranoj bukovoj sječki o koncentraciji SO<sub>2</sub>, temperaturi i trajanju predhidrolize



Sl. 6. — Ovisnost količine pentozana u predhidroliziranoj bukovoj sječki o koncentraciji SO<sub>2</sub>, temperaturi i trajanju predhidrolize



Sl. 7. — Ovisnost količine lignina u predhidroliziranoj bukovoj sječki o koncentraciji SO<sub>2</sub>, temperaturi i trajanju predhidrolize

Dijagram promjene količine celuloze u zavisnosti od količine SO<sub>2</sub>, vremena i temperature (slika 5.) pokazuje kako veliki uticaj ima svaki od parametara na masu zaostale celuloze u sječki. Manje količine SO<sub>2</sub> imaju pozitivan uticaj na tu vrijednost, što ustvari znači da se u takvim uslovima proces hidrolize hemiceluloza odvija u najvećoj mjeri. U zavisnosti od vremena trajanja procesa, kao i temperature maksimalne količine celuloze se kreću kod koncentracije SO<sub>2</sub> od 0,1% (160°C, 45 i 150 minuta, i 140°C, 150 minuta) do 0,5% SO<sub>2</sub> (140°C, 45 minuta i 120°C, 45 i 150 minuta). Nakon ovih maksimalnih vrijednosti dolazi do pada količine celuloze u drvanoj sječki, što znači da počinje razgradnja i same celulozne komponente. Taj proces je utoliko veći, ukoliko je niža temperatura, duže vrijeme i veći procenat SO<sub>2</sub>.

Promjena količine pentozana zaostalih u predhidroliziranoj sječki prikazana je na slici 6., gdje se vidi da predstavljene krive imaju monotoni pad sa porastom količine SO<sub>2</sub>. Pad ovih vrijednosti je brži pri nižim koncentracijama SO<sub>2</sub> (0-2,0%), a zatim su promjene male. Ovo ukazuje da je veći efekat procesa predhidrolize obzirom na količinu agensa, što je veća količina SO<sub>2</sub>. Temperatura i trajanje procesa takode znatno utiču na količinu zaostalih pentozana, jer krive linije za temperaturu od 160°C (45 i 150 minuta), kao i za 140°C, ali za duže vrijeme (150 minuta) leže dosta nisko na dijagramu.

U toku procesa predhidrolize u zavisnosti od primjenjenih parametara količina lignina varira na drugačiji način (slika 7.), nego što je to slučaj kod ugljikohidrata. Najbrže promjene i ovdje se dešavaju kod nižih količina SO<sub>2</sub>, međutim, te nagle promjene negdje prolaze kroz maksimum, a negdje kroz minimum. Ovi različiti oblici zavise u najvećoj mjeri od temperature procesa. Niže temperature (120° i 140°C) pokazuju maksimum zaostalog lignina pri količinama SO<sub>2</sub> od 0,1-0,5%. Međutim, visoka temperatura (160°C) uzrokuje oštriju delignifikaciju, tako da za niže količine SO<sub>2</sub> (1,0-2,0%) dolazi do minimalne količine zaostalog

lignina u predhidroliziranoj sječki, dok veće količine SO<sub>2</sub> kod ovako visoke temperature ne da smanjuju količinu lignina u sječki, nego čak naprotiv, onemogućavaju njegovo rastvaranje. Može se pretpostaviti da ovako oštri uslovi izazivaju inaktivaciju lignina, koja je naročito izražena pri dužem trajanju procesa (150 minuta). Richter<sup>12</sup> smatra da manje količine SO<sub>2</sub> pri nižim temperaturama obrade loše utiču na rastvaranje lignina, jer dolazi do lokalnog formiranja nerastvorljive sulfonske kiseline, koja služi za interno preuređenje, odnosno asocijacije, što čini lignin manje rastvorljivim.

Iako je težnja svih eksperimenata da nađu najpovoljnije uslove za prelazak pentozana u rastvor, uočava se ipak da, u zavisnosti od primjenjenih parametara procesa, izvjestan dio celulozne komponente kao i lignina hidrolizira i prelazi u tečnu fazu.

## ZAKLJUČAK

Bukovo drvo sadrži znatne količine pentozana koji se prehidrolizom sa SO<sub>2</sub> mogu selektivno hidrolizirati kod čega koncentracija SO<sub>2</sub>, temperatura tretmana i vrijeme imaju veliki utjecaj, a proces se posmatra kao jedna od faza dvostrukog kuhanja drveta po kiselom postupku.

Sadržaj ugljikohidrata u hidrolizatu može iznositi i preko 2% a selektivnost hidrolize ksilana i do 90% u odnosu na ugljikohidratnu komponentu.

Celulozna komponenta u predhidroliziranoj bukovoj sječki je najbolje sačuvana kada je proces tekao na nižim temperaturama (120°C) i manjim koncentracijama SO<sub>2</sub> (0,1-0,5%).

Izdvajanje pentozana iz bukove sječke je utoliko veće ukoliko raste temperatura, količina SO<sub>2</sub> i dužina trajanja procesa. Obzirom na koncentraciju SO<sub>2</sub> dovoljno je ići do 2% u odnosu na drvenu masu, jer dalje povećanje nema adekvatan odziv.

Najveće promjene u količini zaostalog lignina u sječki uočene su kod niskih koncentracija SO<sub>2</sub> i visokih temperatura.

## LITERATURA

<sup>1</sup> Č u d a k o v, M.I., Promišlenoe ispolzovanie lignina, Lesnaja promyšlenost', Moskva, 1983.

<sup>2</sup> Š i m a n s k a j a, M.V.,(red.) Ispolzovanie pentozansoderžaščevosirja, Zinatne, Riga, 1976., str. 1-110.

<sup>3</sup> K o š a r i ć, N., Kem.Ind., 33 (1984) 321.

<sup>4</sup> V i s n e v s k a j a, S.S., O s p i c e v a, M.V., C y p k i n a, M.N., T r j a š č i n a, N.P., Bum.prom.-st., 5, 16 (1983).

<sup>5</sup> K o s a j a, G.S., B i r b r o v e r, N.M., P r o k o p' e v a, M.A., Z v e z d i n a, L.K., Bum.prom.-st., 4, 13 (1984).

<sup>6</sup> K o s a j a, C.S., K o s e i e v a, V.D., P r o k o p' e v a, M.A., Bum. prom.-st, 9, 12(1982).

<sup>7</sup> Š i m a n s k a j a, M.V., J u s k o v e c, G.Z., Gidroliz. lesokhim. prom.-st., 2, 8 (1986).

<sup>x</sup> O b o l e n s k a j a, A.V., et al., „Praktičeskie raboty po himii drevesiny i celljulozy", Lesnaja promišlenost, Moskva, 1965.

<sup>9</sup> Pravilova, T.A., Himiciskij kontrol proizvodstva sulfatnoj celljulozy, Moskva, Lesnaja promisljenost, 1984., str. 109.

<sup>10</sup> Nikitin, V.M., Nikitin, A.V., Cupka, E.I., Mitrofanova, L.L., Bum. prom., 2,7, (1968).

<sup>11</sup> Liepins, G.K., Dunce, M.E., Sir'e i pitateljne substrati dlja promisljennoj biotehnologii, Riga, Zinatne, 1986., str. 36.

<sup>12</sup> Richter, G.A., Tappi, 39, 193 (1956).

#### SUMMARY

#### STUDY OF BEECH WOOD PREHYDROLYSIS BY SULPHUR DIOXIDE-WATER

N. Ilišković, M. Kuleš

SO<sub>2</sub>-water prehydrolysis of beech wood chips was studied from two aspects, i.e. prehydrolysate quality changes as well as the condition of prehydrolysed chips were controlled. The quality of liquid and solid phase was very much affected by the process parameters: amount of SO<sub>2</sub>, temperature and duration of the process. Prehydrolysate analysis was carried out with respect to dry matter content, pH value, density and refraction index by conventional procedures, and total content of sugar as well as glucose and xylose content were determined by liquid chromatography. In case of prehydrolysed chips the influence of the particular process parameters was controlled by wood amount cellulose component determination as well as the amount of residual pentosanes and lignines. It was found out that the biggest changes with respect to SO<sub>2</sub> amount are within the range of lower concentrations. Temperature and duration of the process are favourably affecting pentosane separation, but when they are increased a considerable cellulose molecula désintégration occurs.

Lignine in this case is the most sensitive component being differently affected by the process parameters, i.e. their combination is very much affecting one.

TECHNOLOGICAL FACULTY,  
UNIVERSITY »ĐURO PUCAR STARI«  
BANJALUKA, YUGOSLAVIA

Received September 16. 1988

## MOGUĆNOSTI PRERADE I UPOTREBE TAL-ULJA

N. Ilišković, I. Tabaković, K. Tabaković\*

Tehnološki fakultet, Banja Luka

\* Ekonomski fakultet, Banja Luka

Primljeno 20. jula 1988.

Istraživački radovi na potpunijem iskorištenju sirovina uz istovremenu zaštitu životne sredine danas u svijetu imaju sve veći značaj. Jedan od doprinosa boljem iskorištenju drvene sirovine u celuloznoj industriji predstavlja prerada i upotreba tal-ulja. Široke mogućnosti primjene tal-ulja ili njegovih frakcija prikazane su pregledom literature iz ove oblasti od 1965. do 1987. godine.

Nastojanja u današnjoj hemijskoj industriji kao i u naučno-istraživačkom radu iz ove oblasti jasno su usmjerena ka što potpunijem iskorištenju sirovina. Cesto su ova istraživanja povezana ili čak inspirisana potrebom da se koriguje proces sa stanovišta zaštite životne sredine. Praksa je pokazala u mnogo slučajeva da uklanjanje ili smanjenje štetnih otpadaka može biti povezano sa dobijanjem komercijalnih sporednih produkata, koji ne samo da otplate troškove njihove obrade, nego mogu doprinijeti ekonomičnosti cjelokupnog procesa. Celulozna industrija upravo spada u takve procese gdje se javlja dosta otpadnog materijala, obzirom da se za ciljani produkt iskoristi samo oko polovine mase sirovine. Iz tog razloga napor da se druga polovina uložene sirovine iskoristi za neku korisnu produkciju, nemaju samo ekonomski efekat nego i zaštitni, od zagađenja okoline opasnim organskim materijalom, koji u vodotocima uništava floru i faunu.

Kvalitetan dio drvene sirovine svakako predstavlja njena ekstraktivna komponenta, koja je naročito izražena kod četinarskog drveta, bogatog smolom. Alkalnom obradom drveta u toku procesa proizvodnje celuloze smolni dio drveta se saponificira i prelazi u tečnu fazu. Zajedno sa otpadnim lugom i saponificirane smole izlaze van sistema, nakon čega se odvajaju od tečne faze u obliku tamne, meke mase koja se naziva »sulfatni sapun«. Zakiseljavanjem sulfatnog^sapun^ dobija se smjesa organskih kiselina i

neutralnih jedinjenja, nazvana *tal-ulje*. Sirovo tal-ulje je viskozna tečnost, tamne boje i neprijatnog mirisa. Nema konstantne fizičko-hemijske karakteristike, jer mu sastavne komponente dolaze u različitim omjerima. Može se reći da je tal-ulje smjesa, koja se sastoji od približno 45% masnih kiselina, 45% smolnih kiselina i 10% neutralnih materija. Međutim, pravi sastav sirovog tal-ulja zavisi od vrste prerađivanog drveta, uslova pri kojima je drvo raslo, vremena sječe, uslova skladištenja, kao i od metode prerade sulfatnog sapuna. Koliko nabrojani faktori mogu uticati na karakteristike tal-ulja može se vidjeti iz sljedeće tabele, gdje su navedeni podaci za tal-ulja raznih zemalja.<sup>1-2</sup>

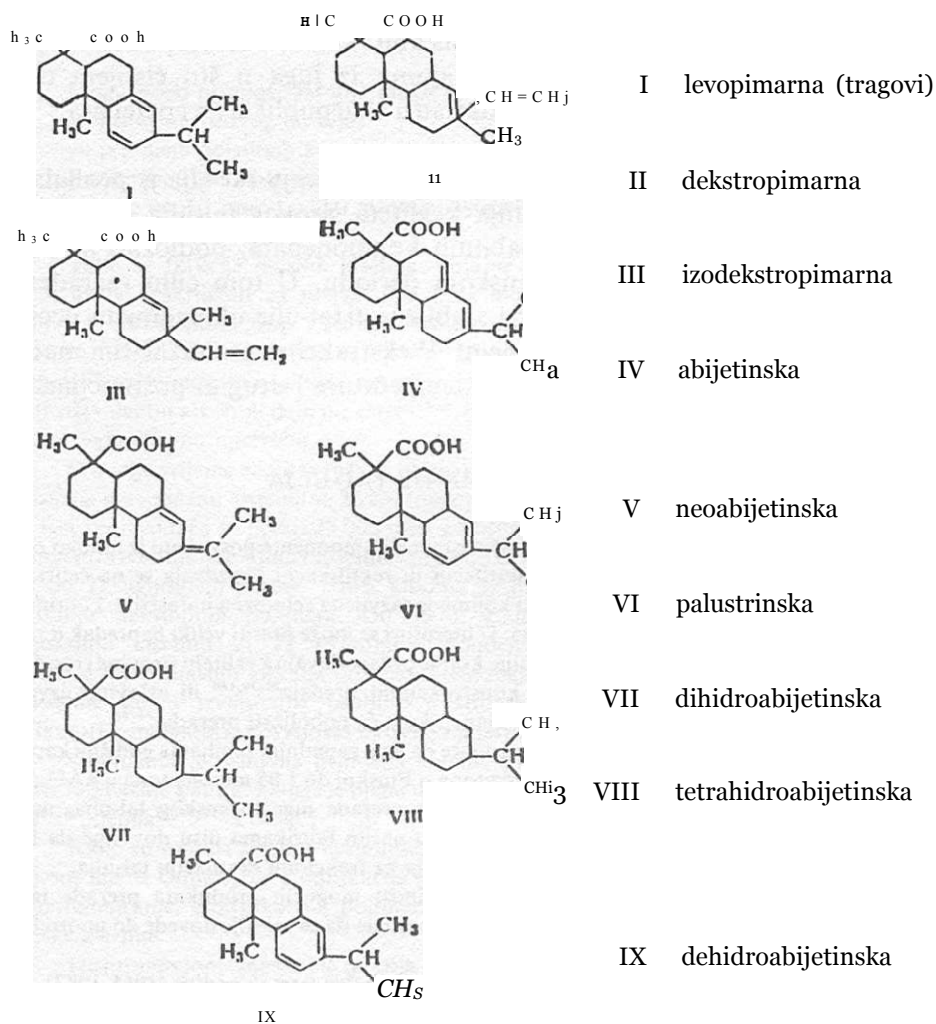
Tabela 1. — Osobine tal-ulja različitog porijekla

Država	Kis. br. mgKOH/g	Sapon. br. mgKOH/g	S a d r ž a j, %			
			Smolne kiseline	Masne kisel.	Oksi- kisel.	Neosa- punjivo
SAD	160-175	165-180	40-50	45-55	-	5-8
Kanada	100-140	120-160	20-35	45-55	-	20-35
Švedska	-	-	38	51	3	8
Finska	-	-	40	49	2	9
SSSR	135-145	-	35-40	-	-	13-17
Jugoslavija	100-140	145-165	25-50	35-55	-	15-25

Masne kiseline tal-ulja predstavljaju smjesu nezasićenih kiselina sa 18 C-atoma i vrlo malim učešćem zasićenih oblika:

oleinska kiselina	32-48%
linolna	45-79
linolenska	0-6
zasićene kiseline (stearinska, palmitinska, miristinska)	5-7

Smolne kiseline tal-ulja su smjesa izomernih kiselina opšte formule  $C_{20}H_{30}O_2$  i produkata njihovog disproporcioniranja. To su sljedeće kiseline:



Treća komponenta tal-ulja su neutralne, odnosno neosapunjive materije. Tu se nalaze fitosterini, dugolančani alifatski alkoholi i smole. Najveći dio odlazi na betasitosterol, koji se može izdvojiti u kristalnom obliku.

Kako se može vidjeti, komponente tal-ulja predstavljaju vrlo tražene supstance sa veoma širokim mogućnostima primjene, te se u posljednjoj dekadi posvetila ogromna pažnja istraživanjima i upotrebi materijala na bazi tal-ulja.

Količina tal-ulja direktno je ovisna o kapacitetima fabrika sulfatne celuloze. Međutim, prinos tal-ulja u okviru jedne fabrike zavisi i od drugih faktora od kojih je najvažniji stepen izdvajanja sulfatnog sapuna iz crnog luga.

Ovo je jedan fizičko-hemijski proces, na koji se može uticati i poboljšati prinos potpunijim izvlačenjem sulfatnog sapuna iz luga u što čistijem obliku. Rezultati rada na ovom problemu dati su u nizu publikacija i patenata.<sup>3''11'41'158</sup>  
<sup>160, 164</sup>

Sljedeći korak u što potpunijem iskorištenju tal-ulja je pronalaženje odgovarajuće obrade i održavanja kvaliteta sirovog tal-ulja, koje je zbog prisutnih nečistoća, kao i nestabilnih komponenata, podložno hemijskim promjenama u kratkom vremenskom periodu. U tom cilju razrađene su metode, kojima će se pročistiti i stabilizirati tal-ulje uklanjanjem nečistoća mehaničkom obradom<sup>12</sup>, bijeljenjem<sup>13'14</sup> ekstrakcijom sa različitim materijama<sup>15-20</sup>, zagrijavanjem do određene temperature i drugim postupcima.<sup>21''23</sup>

#### FRAKCIONIRANJE TAL-ULJA

Problemu razdvajanja tal-ulja na sastavne komponente posvećeno je mnogo radova. Obično se sirovo tal-ulje podvrgava destilaciji ili rektifikaciji i razdvaja se na četiri ili pet frakcija, veće ili manje čistoće. Zemlje u kojima je razvijena celulozna industrija, kontinuirano povećavaju kapacitete za preradu tal-ulja. U literaturi se može pratiti veliki napredak u razvoju uređaja i postupaka frakcioniranja tal-ulja, koji se prilagodavaju kvalitetu sirovine i produkata. Rješenja se međusobno razlikuju ili konstrukcijom uređaja<sup>24''29'169</sup> ili uslovima izvođenja procesa<sup>30''43</sup> ili unošenjem pomoćnih supstanci, koje će poboljšati preradu.<sup>44''46</sup>

Podaci od prije desetak godina govore da su u zapadnim zemljama godišnji kapaciteti frakcione prerade tal-ulja išli do 40 hiljada tona u Finskoj do 1,05 miliona tona u SAD. Prema elaboratima<sup>47'48</sup>, koji se odnose na mogućnost prerade jugoslovenskog tal-ulja, može se zaključiti da količine tal-ulja, koje se dobijaju u našim fabrikama nisu dovoljne da bi bilo ekonomske opravdanosti za izgradnju postrojenja za frakcionu destilaciju tal-ulja.

Međutim, s obzirom na veliku vrijednost mogućih produkata prerade tal-ulja, potrebno je razmotriti i druge metode, koje bi pomogle da se tal-ulje dovede do upotrebljivog oblika.

Proučavajući radove, objavljene u posljednjih dvadesetak godina (1965-1987), koji se odnose na problem frakcionog razdvajanja tal-ulja, uočene su neke mogućnosti rješavanja ovog problema i bez skupih rektifikacionih kolona.

Raznim selektivnim rastvaračima iz tal-ulja se mogu izdvojiti neosapunjive materije, tako da zaostane smjesa masnih i smolnih kiselina zadovoljavajuće čistoće. Razdvajanje ove smjese može se postići na nekoliko načina. Američki autori<sup>49</sup> su izložili mogućnost razdvajanja smolnih i masnih kiselina pomoću ultrafiltracije sa membranom od celuloznog acetata. Razdvajanje se postiže podešavanjem koncentracije sapuna masnih kiselina iznad kritične koncentracije formiranja micela.

Drugi prijedlog<sup>50</sup> razdvajanja frakcije smolnih i masnih kiselina zasniva se na većoj brzini esterifikacije masnih od smolnih kiselina. Podesnim rastvaračima estri masnih kiselina se izdvoje u gornji sloj, dok-a donjem ostaju smolni sapuni.

Treća mogućnost<sup>51</sup> predviđa razdvajanje masnih i smolnih kiselina iz sapuna tal-ulja, zakiseljavanjem čvrstog sapuna sa CO<sub>2</sub> u smjesi vode i heksana. Heksan iz vode uklanja slobodne masne kiseline.

Dalja obrada frakcija tal-ulja, dobijenih bilo kojim postupkom, u skladu je sa razrađenim metodama za dobijanje željenih produkata.



## PRIMJENA TAL-ULJA I NJEGOVIH KOMPONENATA

Mogućnosti primjene tal-ulja mogu se posmatrati sa dva aspekta i to:

- primjena sirovog tal-ulja;
- primjena pojedinih komponenata tal-ulja.

Razdvojeno na frakcije tal-ulje ima mnogo veću mogućnost aplikacije u brojnim procesima, gdje može predstavljati osnovnu sirovinu ili dodatak, koji utiče na kvalitet produkata.

Tako se frakcija masnih kiselina, koja se uglavnom sastoji od nezasićenih C<sub>18</sub> - kiselina, može upotrijebiti za sušiva ulja ili se može hidrogenirati u stearinsku kiselinu. Zahvaljujući karboksilnoj grupi i velikom broju nezasićenih veza može se dobiti niz derivata, kao što su hloridi, amidi, amini, nitrili itd. Kondenzacijom sa etilenoksidom dobijaju se deterdženti<sup>53</sup>, sulfonacijom i sulfatacijom nastaju površinski aktivne materije široke namjene, različiti viševalentni alkoholi daju niz estera<sup>53</sup><sup>56</sup>, hidrogenizacijom i saponifikacijom<sup>57</sup> se dobija sapun za svakodnevnu upotrebu.

U novije vrijeme naglo se razvija oblast proizvodnje polibaznih kiselina<sup>58</sup><sup>60</sup>. Kao prvo, dimerizacija u dvobaznu kiselinu sa 36 C-atoma postala je komercijalno veoma važna, tako da danas šest proizvođača sa preko 25.000 tona godišnje ima zaradu od 25 miliona dolara. Prije osvajanja proizvodnje ove »dimer kiseline« nije bilo moguće dobiti dvobaznu kiselinu sa lancem dužim od 12 ugljikovih atoma. Nova kiselina se pokazala kao nezamjenljiva sirovina za proizvodnju fleksibilnih polimera. Od 1970. godine Westvaco Corporation proizvodi dikarboksilnu kiselinu sa 21 C-atomom kondenzacijom akrilne kiseline i dvostruko nezasićenog dijela masnih kiselina tal-ulja putem reakcije Diels-Adler-a. Produkti na osnovu ove kiseline imaju izvanredne osobine u širokoj temperaturnoj oblasti kao maziva, plastifikatori, emulgatori, površinski aktivne materije itd.

Godinama je osnovna primjena smolne frakcije tal-ulja bila u papirnicama, kao sredstvo za keljenje papira. Danas je njena upotreba mnogo šira te se koristi za izradu lakova i emajla<sup>61</sup><sup>62</sup>, ljepila<sup>63</sup><sup>64</sup><sup>162</sup> i boja<sup>65</sup>.

Kako su smolne kiseline nestabilne u većini slučajeva prerade, obično se modificiraju do izvjesne mjere. Uobičajena modifikacija podrazumijeva hidrogenizaciju, dehidrogenizaciju, disproporcioniranje, esterifikaciju, polimerizaciju i reakcije s formaldehidom i anhidridom maleinske kiseline.

Disproporcionirane smole tal-ulja se koriste kao emulgatori pri kopolimerizaciji sintetskog kaučuka<sup>66</sup><sup>70</sup>. U gumarskoj industriji se primjenjuju kao omekšivači i veoma kvalitetni dodaci, pa se o tome može naći dosta podataka<sup>71-81</sup><sup>161</sup>.

Treća važna komponenta tal-ulja je neutralna frakcija, koja se uglavnom sastoji od sterola i dugolančanih masnih alkohola. Izdvajanje sterola ekstrakcijom i koncentracijom, kao i drugim metodama obrađeno je u nekoliko referenci<sup>82</sup><sup>87</sup>.

Prečišćeno sirovo tal-ulje se koristi za proizvodnju različitih preinaznih materijala, koji se prema literaturnim i patentnim podacima uslovno mogu podijeliti na slijedeće grupe<sup>1</sup>: firnisi, ftalni estri, alkidne smole, fenolne smole. Bolji kvalitet navedenih produkata dobija se destiliranim tal-uljem.

Osim kod proizvodnje alkidnih smola<sup>88</sup><sup>90</sup> tal-ulje se u različite svrhe koristi i pri proizvodnji drugih polimernih materijala, kao što su poliuretani<sup>91</sup><sup>92</sup><sup>159</sup>, epoksidne smole<sup>93</sup><sup>95</sup> i si.

Raznolikost upotrebe tal-ulja i produkata na njegovoj osnovi je tolika da bi i samo nabranje prešlo okvire ovog izlaganja. Stoga treba pomenuti samo još neke primjene, koje danas već ne predstavljaju novinu. Tako je, između ostalog, tal-ulje u upotrebi kod flotacije ruda<sup>96</sup><sup>99</sup>, u impregnaciji grafitnih anoda<sup>100</sup><sup>101</sup>, lesonita<sup>102</sup><sup>167</sup><sup>168</sup> i elektroizolacionog materijala<sup>103</sup><sup>163</sup>, u tekstilnoj industriji kao antistatičko sredstvo za sintetska vlakna<sup>104</sup>, u građevinar-

stvu<sup>105,108</sup>, u proizvodnji kalupa u livnicama<sup>109</sup>, pa čak i kod proizvodnje eksploziva<sup>110</sup>. Nije isključena upotreba masnih kiselina tal-ulja i u prehrani<sup>111</sup>, jer se produkt dobijen esterifikacijom sa glicerolom uz SnCh pokazao pogodnim i u toj namjeni.

Prema kretanjima u svijetu čini se daje industrija tal-ulja u veoma dobrom položaju da se u sljedećih nekoliko godina naglo razvija na bazi novih hemikalija, koje će služiti za mnoge druge produkcije. Naročiti prodor sirovina na bazi tal-ulja očekuje se u oblasti prehrambene, kozmetičke i farmaceutske industrije.

#### KELJIVA ZA PAPIR NA BAZI TAL-ULJA

Keljenje celulozne suspenzije materijalom na bazi kolofonija u primjeni je već od početka prošlog vijeka i isti princip je zadržan do danas. Papirni produkt impregniran keljivom postaje otporan na prodiranje vode. Da bi se to postiglo potrebno je oformiti u vodi nerastvoran kompleks koji nastaje reakcijom smolnog sapuna i Al-sulfata.

Smolni sapun u osnovi predstavlja Na-so abijetinske kiseline, te je kolofonij, kao najčešći izvor ove kiseline, veoma tražena supstanca. Međutim, kolofonij se ne može uvijek i svugdje lako obezbijediti, a osim toga kvalitetnije se primjenjuje u drugim oblicima hemijske industrije. Stoga su vršeni pokušaji i njegove zamjene u papirnoj industriji primjenom sintetskih keljiva, kao i pronalaženje novih izvora smolnih kiselina, koje bi se mogle upotrijebiti umjesto čiste abijetinske kiseline.

Frakcija smolnih kiselina tal-ulja ima u svom sastavu veći udio abijetinske kiseline i njoj sličnih kiselina, što toj smjesi daje karakteristike koje ima kolofonij. Na toj osnovi temelji se primjena izvjesnih frakcija tal-ulja, koje u većoj ili manjoj mjeri mogu zamijeniti uobičajeni materijal za keljenje papira.

U nedostatku potrebnih količina kolofonija, kao i u vječitoj težnji za poboljšanjem kvaliteta, danas se u velikoj mjeri primjenjuje sintetsko keljivo sa velikim učešćem polimernih materijala. Međutim, za izvjesne kategorije papira sasvim zadovoljavaju jeftinija, manje kvalitetna keljiva, kao što su ona koja se mogu dobiti iz tal-ulja ili iz njegovih frakcija.

U zemljama, gdje postoje postrojenja za fracioniranje tal-ulja, frakcija smolnih kiselina uz izvjesne modifikacije daje keljivo odličnog kvaliteta. Smatra se da prisustvo masnih kiselina smanjuje efikasnost keljiva, međutim, postoje razrađeni postupci, kojima se ublažava negativno dejstvo masnih kiselina. Na taj način se može u tu svrhu primijeniti tal-ulje iz koga su nekim postupkom uklonjene neosapunjive materije. To znači da se i bez prave frakcione destilacije može prirediti tal-ulje tako da posluži kao sirovina za proizvodnju keljiva.

Za izvjesne vrste produkata papirne industrije, kao što su kese, karton ili valovita ljepenka, koristi se i ostatak, koji se dobija pri rektifikaciji tal-ulja, te obraden specijalnim hemikalijama, zadovoljava uslove materijala za keljenje.

U nekim fabrikama keljivo pripremaju na bazi mješavina drvnog kolofonija i modificirane smolne frakcije tal-ulja.

U svakom slučaju manje ili više fracionirano tal-ulje podvrgava se izvjesnoj obradi pri različitim uslovima temperature i pritiska, uz dodatak određenih hemikalija, te se dobija modificirano tal-ulje ili njegova frakcija, koja može poslužiti kao materijal za pripremu keljiva. Najčešće se u tu svrhu koriste fumarna kiselina, anhidrid maleinske kiseline i formaldehid. Fumarna kiselina zauzima prvo mjesto među hemikalijama za modifikaciju tal-ulja, odnosno njegovih frakcija.<sup>64,112,136,165</sup> Anhidrid maleinske kiseline<sup>64,112,124,128,137,166</sup> i formaldehid<sup>112,114</sup> 119,120,123,132,135-137, 143, 147-151 d<sub>0i</sub>a<sub>z</sub>c odmah iza fumame kiseline u ulozu modifikatora tal-ulja.

Međutim, ima dosta pokušaja da se ove tri, takoreći klasične hemikalije, zamijene nekim, koje nisu često u upotrebi za ove namjene. Tako su dobijena keljiva obradom frakcija

zmp

tal-ulja sa sumpornim jedinjenjima, kao što su tiuram, tiazol ili ksantat<sup>152'</sup> <sup>153</sup> zatim sa jedinjenjima koja imaju amino-grupe: urea<sup>129'</sup> <sup>132'</sup> <sup>141'</sup> <sup>145</sup> sulfaminska kiselina<sup>128'</sup> <sup>141</sup> trietilentetramin<sup>133'</sup> <sup>146</sup>, polietilenimin<sup>126</sup> i nizom drugih spojeva, kao npr. glicerol<sup>124</sup>, etilenglikol<sup>130</sup>, parafin<sup>154</sup> p-toluensulfonska kiselina<sup>117'</sup> <sup>143</sup>, karboksi-metil celuloza<sup>155</sup>, Na-, NH<sub>4</sub>- ili amino-soli beta-propiolaktona<sup>156</sup> itd.

Za poboljšavanje kvaliteta keljiva od tal-ulja ispitani su i specijalni dodaci koji će omogućiti dobijanje dobrih disperzija. To su obično površinski aktivne materije, najčešće na bazi sulfonata<sup>119'</sup> <sup>120'</sup> <sup>123'</sup> <sup>130'</sup> <sup>149'</sup> <sup>157</sup>. Kao antigel-agens provjeren je izo-propil alkohol<sup>113'</sup> <sup>114</sup>.

Autori ovako modificiranih keljiva iznose podatke prema kojima se može zaključiti da po izvjesnim osobinama nadmašuju klasično keljivo. Tako se za keljivo dobijeno obradom smole tal-ulja sa fumarnom kiselinom<sup>115</sup> tvrdi daje za isti efekat keljenja potrebno uzeti čak 15-30% modificiranog keljiva manje u odnosu na standardno.

Većina objavljenih radova i patenata odnosi se na modifikaciju tal-ulja, koje je u izvjesnom stepenu prerađeno, tj. destilirano ili rektificirano. Međutim, postoji i nekoliko patenata koji se odnose na modifikaciju nefrakcioniranog tal-ulja. Prema američkom patentu<sup>119</sup> tal-ulje je modificirano sa formaldehidom i fumarnom kiselinom i dispergovano u vodi, koja je sadržavala Na-alkilbenzen sulfonat. Dobijena je disperzija sa česticama od-0,2 ptm, a rezultati keljenja su. navodno, odlični. Poljski patent<sup>153</sup> predlaže pripremu mase za keljenje papira na osnovu produkta reakcije tal-ulja sa sumpornim jedinjenjima, koji se nakon određenog tretmana saponifikuju sa NaOH ili Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Najjednostavniji model pripreme tal-ulja u cilju dobijanja keljiva za papir daje švedski patent<sup>15</sup>, koji u tu svrhu predlaže emulziju tal-ulja u 2%-tnom rastvoru površinski aktivnih materija uz blago zagrijavanje i naknadnu saponifikaciju sa NaOH.

## Z A K L J U Č A K

1. Tal-ulje je izuzetno vrijedna sirovina s obzirom na svoje komponente.

2. Postoji ogroman broj mogućnosti primjene tal-ulja, tj. njegovih komponenata, bilo kao sirovina za dalju preradu, bilo kao konačnih produkata.

3. Frakcioniranje tal-ulja zahtijeva velika investiciona ulaganja, te se isplati samo ukoliko sirovine ima na raspolaganju u velikim količinama.

4. Postoji mogućnost prečišćavanja (odvajanja neosapunjivog dijela), pa čak i razdvajanja na komponente (masne i smolne kiseline) i bez frikcionne destilacije tal-ulja.

5. Primjena tal-ulja kao sirovine za proizvodnju keljiva za papir je razvijena do te mjere da se različiti kvaliteti mogu dobiti kako od prečišćene smolne frakcije tal-ulja, tako i od nefrakcioniranog, ali prečišćenog, pa čak i od sirovog tal-ulja.

## LITERATURA'

<sup>1</sup> B a b k i n a, M.M., Lakokras. Mater., (4) (1979) 15,

<sup>2</sup> K n e ž e v i ć, D., P a h o r, K. and J a n j i ć, D., Hem. ind., 33 (1979) 161,

- <sup>3</sup> Bills, A.M., (1975), US Patent 3, 901, 869,
- <sup>4</sup> Roberts, K., Osteriund, R. and Axberg, C., Tappi, 59 (1976) 156,
- <sup>5</sup> Gossage, R.V., (1976), US Patent 3, 966, 698,
- <sup>6</sup> Feigus.E.I., Uzlov, G.A. and Bockharev, Yn.G..Gidroliz. Lesokim. Prom.-st, (6) (1976) 25,
- <sup>7</sup> Aifa - Lava 1 AB, Fr. Demande 2, 288, 103 (1976),
- <sup>8</sup> Paimqvist, F.T.E., (1976) Braz. Patent 74, 08, 703.
- <sup>9</sup> Kiprianov, A.I. and Lebedev, B.N., Khim. Mekh. Pererab. Drev., (3) (1977) 58,
- <sup>10</sup> Khristyuk, I.A., Andrashnikova, V.M. and Zadorina, L.A., (1980) USSR, Patent 785, 403,
- <sup>11</sup> Paimqvist, F.T.E., (1976) US Patent 3, 948, 874.
- <sup>12</sup> Piering, G., (1965) Ger. Patent 33, 162,
- <sup>13</sup> Wheelus, C.G., (1967) US Patent 3, 424, 388,
- <sup>14</sup> Robu, V.I., (1978) Rom. Patent 64, 819,
- <sup>15</sup> Iranzo, C, Fiz-Quim. Natur. Zaragoza, 26 (1971) 345,
- <sup>16</sup> Mitchell, D.L., Greebe, F. and Redford, D.A., (1972) US Patent 3, 803, 114,
- <sup>17</sup> Holmbon, B., (1975) Jap. Patent 75, 38, 705.
- <sup>18</sup> Zhukova, I.P., Trofimov, A.N. and Kogan, V.B., Zh. Prikl. Khim., 50 (1977) 1420,
- <sup>19</sup> Demchenko, E.A., Kovalev, V.E. and Markova, N.P., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Lesn. Zh". 20 (1977) 113,
- <sup>20</sup> Zhukova, I.P., Uzlov, G.A., Mukhina, V.Ya. and Kubetskii, G.M., Gidroliz. Lesokhim. Prom.-st, (1) (1978) 4,
- <sup>21</sup> Wheelus, C.C., (1968) US Patent 3, 417, 071,
- <sup>22</sup> Nikolaichuk, A.V., Litvinenko, N.I. and Trifonov, G.K., Lesokhim, Podsochka, (3) (1978) 3,
- <sup>23</sup> Mariev, A.A., Fiippov, B.S., and Bogomolov, B.D., Lesokhim, Podsochka, (3) (1978) 4,
- <sup>24</sup> Foster Wheeler Ltd., (1966) Brit. Patent 1, 051, 855,
- <sup>25</sup> Knoer, P. and Pieh, G., (1967) Austrian Patent 274, 753,
- <sup>26</sup> Knoer, P., Fette, Seifen, Anstrichm., 72 (1970) 1066.
- <sup>27</sup> Litvinenko, N.I., Gidroliz. Lesokhim. Prom-st, (7) (1976) 23,
- <sup>28</sup> Harada, T. and Yumoto, T., (1977) Ger. Patent 2, 642, 414,
- <sup>29</sup> Trofimov, A.N., Gidroliz, Lesokhim. Prom-st, (3) (1980) 19,
- <sup>30</sup> Vaino, E.V. and Yrjo, L.A., (1959) Finn. Patent 34, 660,
- <sup>31</sup> Sivenkov, E.A., Labusova, A.I. and Petrenko, V.A., Gidroliz, Lesokhim, Prom-st., 21 (1968) 9,
- <sup>32</sup> Ennor, K.S. and Oxley, J., J. Oil Colour Chem. Ass., 50 (1967) 577,
- <sup>33</sup> Uzlov, G.A., Zhukova, I.P., Kubetskii, G.M. and Mukhina, V. Ya., Gidroliz. Lesokhim. Prom.-st, 25 (1972) 22,
- <sup>34</sup> Ueiov, G.A. and Zhukova, I.P., Gidroliz. Lesokhim. Prom.-st, (2) (1973) 12,
- <sup>35</sup> Wengrow, H.R., Stoufer, W.B., Morris, C.W., Leavens, D.E. and Watkins, G.S., (1972) US Patent 3, 804, 819,
- <sup>36</sup> Lehtinen, T., (1974) Ger. Patent 2. 356, 576,
- <sup>37</sup> Kudryavsteva, T.S., Moiochnikov, M.L., Tolstova, T.S. and Kogan, V.B., Gidroliz. Lesokhim. Prom.-st, (2) (1975) 9,
- <sup>38</sup> Mariev, A.A. and Fiippov, B.S., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Lesn. Zh., 20 (1977) 105,
- <sup>39</sup> Kubetskii, G.M., Trofimov, A.N., Golovanov, V.N. and Kogan, V.B., Lesokhim. Podsochka, (3) (1977) 3.
- <sup>40</sup> Stage, H., Fette, Seifen, Anstrichm, 80 (1978) 257.
- <sup>41</sup> Brink, D.L., (1966), US Patent 3, 453, 253.

- <sup>42</sup> Zhukova, I.P., Trofimov, A.N., Kogan, V.B. and Deizenrot, E.V., (1979) USSR Patent 681, 043.
- <sup>43</sup> Clearv.M.T., Kuprathipanja, S. and Neuzil, R.W. (1983) US Patent 4,404,145.
- <sup>44</sup> Ciesielski, L.F. and Wheelus, C.G., (1966) US Patent 3, 377, 333.
- <sup>45</sup> Davies, A.J., Greathead, J.A.A. and Thomas, B.E.A., (1972) Brit. Patent 1,280, 373.
- <sup>46</sup> Voynova, L.E., Zhukova, I.P. and Uzlov, G.A., Lesokhim.Podsochka, (6) (1974) 14.
- <sup>47</sup> Studija o području tal-ulja, Elaborat izraden za fabriku »Natron« Maglaj, 1966.
- <sup>48</sup> Elaborat o iskorištavanju tal-ulja, »Natron« Maglaj, 1983.
- <sup>49</sup> Cooper, W.W., De Filippi, R.R. and Timmins, R.S., (1968) US Patent 3,519,558.
- <sup>50</sup> Koebner, A., (1969) Brit. Patent 1, 219, 885.
- <sup>51</sup> Vardell, W.G.Jr., (1978) US Patent 4, 075, 188.
- <sup>52</sup> Yoshimitsu, N., Kami-pa Gikiyoski, 19 (1965) 615.
- <sup>53</sup> Teregerya, N.V., Zolotov, V.I. and Teregerya, N.V., From. Ref. Zh., Khim. 1975, Abstr. No 9 P 249.
- <sup>54</sup> Smith, W.R., (1973) US Patent 3, 780, 012.
- <sup>55</sup> Teregerya, N.V., Mednikov, F.A., Zolotov, V.E., Mokeicher, A.F. and Kuzmina, A.Ts.. IZV. Vyssh. Uchebn. Zaved., Eesn. Zh., 21 (1978) 100.
- <sup>56</sup> Tyntikova, I., Kotova, N. and Kazanina, A.E., Sb. Stud. Nauch. Rab., Ural, Lesotekh. Inst.. (1969) 116.
- <sup>57</sup> Ward, B.F., (1974) Ger. Patent 2, 424, 026.
- <sup>58</sup> Peairi, I.A., Tappi, 65 (1982) 68.
- <sup>59</sup> Brunsthein, B.A., Razumovskii, S.D. and Tsyskovskii, V.K., (1968) USSR Patent 210. 853.
- <sup>60</sup> Ward, B.F.Jr. Appl. Polym. Symp., 28 (1975) 329.
- <sup>61</sup> Ratnikova, K.I. and Teitchenko, S.K., Vestn. Khar'kov. Politekh. Inst. No. 6 (1966) 28.
- <sup>62</sup> Wiegner, P.K., (1968) S. African 68, 04, 536.
- <sup>63</sup> Krispin, I.Ya., (1969) USSR Patent 252, 527.
- <sup>64</sup> Arnt, H.G.Jr. and Georghagan, J.T., (1970) US Patent 3, 497, 490.
- <sup>65</sup> Goyanov, N.G., Khodakovskaya, L.D., Sorokopud, L.F. and Goucharenko, G.F., Khim. Technol. (Kiev), (6) (1977) 39.
- <sup>66</sup> Turgel, E.O., Levina, N.S. and Novikova, V.I., Gidroliz. i Lesokhim, Prom.-st, 18 (1965) 8.
- <sup>67</sup> Brit. Patent 1, 029, 152 (1966).
- <sup>68</sup> Ehrhardt, H., Fuchs, G.H., Herte, P. and Weber, L., (1968) Ger. Patent 60,647.
- <sup>69</sup> Stricker, J. and Weber, L., (1968) Ger. Patent 64, 999.
- <sup>70</sup> Force, C.G., (1981) US Patent 4, 259, 459.
- <sup>71</sup> Rhoads, M.S., (1966) US Patent 3, 238, 164.
- <sup>72</sup> Gostev, M.M., Artemov, V.M., Shatalov, V.P. and Pasyukov, N.V., Tr. Lab. Khim. Vysokomolekul. Soedin., Voronezhsk. Univ., (3) (1964) 181.
- <sup>73</sup> Matsushita, H., Fukada, K. and Okamoto, H., (1970) Jap. Patent 70 06,934.
- <sup>74</sup> Yur'eva, A.K., Emel'yanov, D.P. and Epshstein, V.G., From. Ref. Zh., Khim. 1971, Abstr. No 15 S 949.
- <sup>75</sup> Severson, R.F. and Shuller, W.H., (1973) US Patent 382, 793.
- <sup>76</sup> Izaki, F. and Onishi, H., (1974) Jap. Patent 74, 128, 090.
- <sup>77</sup> Yur'eva, A.K., Polyak, M.A., Emel'yanov, D.P. and Gaybin, G.M., Khim. Tekhnol., Scr. „Kauch. Rezina“, 2 (1974) 54.
- <sup>78</sup> Mednikov, F.A. and Kosyeva, L.A., Izv. Vissh. Uchebn. Zaved., Lesn. Zh., 18(1975) 124.

- <sup>79</sup> J u r r e n s, L.D., (1976) US Patent 3, 950, 291.
- <sup>80</sup> E v a n s, J.M., and S p a n g l e r, W.W.Jr.. (1980) US Patent 4, 183, 834.
- <sup>81</sup> P o n o m a r e v, L.A., K h l e b o v, G.A., G o l o v i n, A.I. and K u b e t s k i i, G.M.. (1980) USSR Patent 757, 561.
- <sup>82</sup> K u z o v a t o v a, M.A., K o m s h i l o v, N.F., S e i v a n o v a, T.A. and L i t v i n o v a, V.B., Gidroliz. Lesokhim. Prom.-st, **23** (1970) 7.
- <sup>83</sup> J u l i a n, D.V., (1974) US Patent 3, 840, 570.
- <sup>84</sup> N e k r a s o v a, V.B. and E v s t i g n e e v, E.I., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Lesn. Zh., **19** (1976) 113.
- <sup>85</sup> V a s v a z o v a-B i c h e v a, P., I v a n o v, S., F i l i p o v, L. and V y t o v, V., Seifen, Oele, Fette. Wachse, **102** (1976) 561.
- <sup>86</sup> J o h a n s s o n, A.A., K i v i k a r i, R.H.K. and S u o k a s, E.U., (1977) US Patent 4,044, 031.
- <sup>87</sup> V a s v a z o v a, P., Z l a t a n o v, M. and I v a n o v, S., Seifen, Oele, Fette. Wachse, **105** (1979) 487.
- <sup>88</sup> H a j e k, K., H i r e s, J., S t a n e k, J. and K r e j c e r, E., Plaste Kaut., **15** (1968) 593.
- <sup>89</sup> E n n o r, K.S., J. Oil Colour Chem. Ass., 51 (1968) 485.
- <sup>90</sup> W e s t, C.P., W e i n b e r g, A.E., O l i v e r, W.F. and P e r e z, R.J., (1969) US Patent 3, 444, 105.
- <sup>91</sup> A n d r e w s, W.R. and M e e h a n, J.L., (1969) US Patent 3, 423, 339.
- <sup>92</sup> S t i r n a, U., Z a n d e r s o n s, J., O z o l a, V. and A l k s n i s, A., Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, (7) (1977) 137.
- <sup>93</sup> K e n n e t h, A.E., Paint Varn. Prod., 57 (1967) 29.
- <sup>94</sup> B i g g i n s, R. and B r u c e, R., (1968) Brit. Patent 1, 131, 606.
- <sup>95</sup> D ' A g o s t i n o, V.F., (1969) US Patent 3, 445, 409.
- <sup>96</sup> B o r o v e c, J. and K r a i, Z., Pap. Celui., 25 (1970) 245.
- <sup>97</sup> G r e b n e v, A.N., S t e f a n o v s k a y a, L.K., K r y l o v a, R.Ya., K u z o v a t o v a, M.A., and L i n c h e v s k i i, F.V., Gidroliz. Lesokhim. Prom.-st., 24 (1971) 6.
- <sup>98</sup> P o p o v a, L.G. and K u t ' e v a, N.I., Tsellyul. Bum., Karton, (26) (1977), 3.
- <sup>99</sup> D o b r o k h o t o v a, E.G., N a z a r o v, Yn.P., o l e i n i k, A.T. and R e v n i v s t e v, V.I., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Lesn. Zh., (5) (1983) 97.
- <sup>100</sup> M u l i n a, F.I., K r i s h t a i i k, L.I. and R o m a s h i n a, M.A., Khim. Prom.-st. (Moscow) (8) (1975) 602.
- <sup>101</sup> E b e r i i, V.I., E l i n a, L.M. and M u l i a a, F.I., Khim. Prom.-st. (Moscow), (8) (1975) 608.
- <sup>102</sup> S h i s h k i n a, A.P. and T s a r e v, G.I., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Lesn. Zh., **20** (1977) 104.
- <sup>103</sup> K h r o m o v a, G.K., G r i g o r ' y a n t s, T.I., S h y a s h i n s k i i, R.G., K a z u s h c h i k, V.G., T u p i k o v, M.G., B e i o v, V.P. and R o d i n a, A.A., (1982) USSR Patent 922, 125.
- <sup>104</sup> Z a n d e r s o n s, J., T a r d e n a k a, A., Z u r i n s, A., K u i k e v i e s, A., P o d s h i b y a k i n a, K.D., R u b i e n e, N., T i m o f e e v a, O.A. and R o s e h i n a, V.K., (1983) USSR Patent 1, 016, 408.
- <sup>105</sup> Algemene Kunstzijde Unie N.V., Neth. Appl. (1968) 67 09, 049.
- <sup>106</sup> iG l i d d e n Co. Neth. Appl. 6, 509, 686 (1967).
- <sup>107</sup> M c C o n n a u g h a y, K.E., (1971) US Patent 3, 556, 827.
- <sup>108</sup> S t a i e g o, J.P., (1966) US patent 3, 244, 580.
- <sup>109</sup> G e b r. H u e t t e n e s, K.G., (1963) Ger. Patent 653, 227.
- <sup>110</sup> S a y l e s, D.C., (1967) US Patent 3, 337, 464.
- <sup>111</sup> M a t t i, A., K i a u s, L. and R e i n o, L., (1972) Finn. Patent 45, 818.
- <sup>112</sup> S t u m p, J.H.Jr., (1965) US Patent 3, 194, 728.
- <sup>113</sup> D ' E r r i c o, M. and K u i c k, R.J., (1969) US Patent 3, 433, 658.

- <sup>114</sup> Jen, Y. and White, R.H., (1969) S. African 68, 05. 367.
- <sup>115</sup> PoIuiko, E.G., Parshukov, A.S., Timokhova, L.M., Vtyurin, P.P., Krylatov, Yn.A., Lapin, V.V., Kovalchuk, N.F., Smirnova, I.N. and Gol'dzberg, Sh.M., Bum. Prom.-st, (5) (1972) 11.
- <sup>116</sup> Kryiatov, Yn.A., Lukashevich, L.A., Lapin, V.V., KovaVchuk, N.F., Poluik o, E.G. and Ravzhaeva, G.I., (1971) USSR Patent 424, 932.
- <sup>117</sup> Lehtinen, T.P., (1974), Ger. Patent 2, 406, 089.
- <sup>118</sup> Puzryev, S.A., Sedov, A.V. and Sokiova, V.I., Praizvod. Bum. Kartona, Moscow „Lesnaya Promyshlennost", (1973) 122-8.
- <sup>119</sup> Daust, J.T. and Ciemons, E.D., (1975) Ger. Patent 2, 437. 656.
- <sup>120</sup> Hercules Inc., Fran. Patent 2, 272, 131 (1975).
- <sup>121</sup> Adrich, P.H., (1976) US patent 3, 966. 654.
- <sup>122</sup> Hercules Inc., (1975) Jap. Patent 75, 156, 564.
- <sup>123</sup> Okumichi, T., Ishihara, Y. and Naka, IL, (1977) Ger. Patent 2, 647, 196.
- <sup>124</sup> Bronnikova, G.V., Kireeva, R.I. and Tarasova, O.I., Bum. Prom.-st,(4)(1978) 20.
- <sup>125</sup> Adrich, P.H., (1978) Can. Patent 1, 026, 057.
- <sup>126</sup> Leffier, C.T. and Wagner, F.L., (1977) S. African 77, 01. 063.
- <sup>127</sup> Greiner, R.W., (1978) Ger. Patent 2, 816, 827.
- <sup>128</sup> Emerson, R.W. and Shattuck, J.R., (1978) Jap. Patent 78, 119, 306.
- <sup>129</sup> Emerson, R.W. and Martin, J.L., (1979) Ger. Patent 2, 828. 932.
- <sup>130</sup> Hashimoto, T., Koshimo, K., Honda, T. and Chiba, Y., (1980) Jap. Patent 80, 25, 444.
- <sup>131</sup> Kireeva, R.I., and Bronnikova, G.V., Lesokhim, Podsochka, (4) (1980) 10.
- <sup>132</sup> Emerson, R.W., (1980) Ger. Patent 3, 009, 594.
- <sup>133</sup> Leffier, C.T., (1980) US Patent 4, 219, 382.
- <sup>134</sup> Jap. Patent (1980) 80. 163, 292.
- <sup>135</sup> Jap. Patent (1982) 82, 34, 156.
- <sup>136</sup> Adrich, P.H., (1982) Eur. Patent 56, 876.
- <sup>137</sup> Hercules Powder Co, Neth., 296, 550 (1965).
- <sup>138</sup> Sander mann, W., Weissmann, G. and Kuhweide, P., Papier (Darmstadt), 21 (1967) 521.
- <sup>139</sup> Petrov, A.P., Zellst, Pap. (Leipzig), 22 (1973) 163.
- <sup>140</sup> Strazdins, E., Tappi, Papermarkes Conf., (1977) 149.
- <sup>141</sup> Emerson, R.W. and Shattuck, J.R., US Patent 4, 022, 634.
- <sup>142</sup> Strazdins, E., Tappi, 60 (1977) 102.
- <sup>143</sup> Douthwaite, E. and Hiskens, I.R., Brit. Patent 1, 483, 902.
- <sup>144</sup> PoIuiko, E.G., and Afanas'eva, V.V., Sb.Tr.-Tsentr.Nauchno-IssIed.Proektn. Inst. Lesokhim. Prom.-sti, 24 (1975) 100.
- <sup>145</sup> Funoka, K. and Miwa, T., (1978) Jap. Patent 78 35, 604.
- <sup>146</sup> Jap. Patent (1980) 80, 122, 098.
- <sup>147</sup> Adrich, P.H., Brit. Patent 991, 504.
- <sup>148</sup> Stump, J.H.Jr., (1966) US Patent 3, 253, 937.
- <sup>149</sup> Lundin, C.O.A., (1978) Ger. Patent 2, 733, 026.
- <sup>150</sup> Isaev, B.P. and Krylatov, Yn.A., (1978) USSR Patent 638, 660.
- <sup>151</sup> Anon. (Engl.) Res. Disci., (1979) 179, 131.
- <sup>152</sup> Jaworska, K., Kin, Z. and Pietrzak, A., Pr. Wydz. Nauk. Tech., Bydgoskie Tow. Nauk., Ser. A, 11 (1976) 25.
- <sup>153</sup> Kin, Z., Nawrotek, K., Pietrzak, A., Jaworski, J. and Gorski, L., (1976) Pol. Patent, 87, 069.

- <sup>154</sup> Isaev, B.P., Krvlatov, Yn.A., Volkov, V.A. and Oleinik. A.T., (1976) USSR Patent 538, 083.
- <sup>155</sup> Granich, K. and Thieie, B., Zellst. Pap., 26 (1977) 335.
- <sup>156</sup> Bordenca, C., (1969) US Patent 3, 423, 220.
- <sup>157</sup> Stahre, G., Karisson, A.H. and Caimei, R., (1984) Swed. Patent 432, 454.
- <sup>158</sup> Blinov, E.L., Kiprianov, A.I., Judkevich, Ju.D., Gidroliz. Lesokhim.Prom.-st, 4 (1987) 14.
- Nikolov, L.N., Dimkov, P.J., Veiev, C.K., Him.drev., 2 (1986) 112.
- <sup>160</sup> Gouovin, A.I., Gidroliz. Lesokhim. Prom.-st, 2 (1986) 30.
- <sup>161</sup> Wolf, N., Jovanović, Z.O., Jelenčić, J., Plast, i guma, 1 (1987) I.
- <sup>162</sup> Smirnova, E.B., Kireeva, R.I., Gidroliz. Lesokhim.Prom.-st, 8 (1986) 15.
- <sup>163</sup> Shljashinskij, R.G., Kijuev, A.Ju., Pujat.S.S., Bogomolov.B.D., Gidroliz. Lesokhim, Prom.-st, 7 (1986) 17.
- <sup>164</sup> Zhukova, I.P., Krasnova.O.M., Leonteva, T.P., Gidroliz.Lesokhim.Prom.-st, 7 (1986) 21.
- <sup>165</sup> Petrovskaja, Z.I., Paderin, V.Ja., Romanina, T.A., Gidroliz.Lesokhim.Prom.-st, 4 (1987) 20.
- <sup>166</sup> Paderin, V.Ja., Romanina.T.A., Smirnova, E.B., Petrovskaja, Z.I., Gidroliz.Lesokhim.Prom.-st, 2 (1987) 14.
- <sup>167</sup> Krasnova, O.M., Uziov.G.A., Zhukova, I.P., Carev.G.I.. Gidroliz.Lesokhim. Prom.-st, 4 (1987) 17.
- <sup>168</sup> Zhukova, I.P., Krasnova, O.M., Carev, G.I., Korotchin, A.V., Semenjuk, L.G., Bum.Prom.-st, 10 (1986) 18.
- <sup>169</sup> Mappin, F.H., Tappi, 70 (1987) 59.

## SUMMARY

## THE POSSIBILITIES OF TALL OIL PROCESSING AND USE

N. Iliskovic, I. Tabakovic, K. Tabakovic

Researching works on more completely use of raw material with simultaneous environmental protection have got growing importance in the world. In the cellulose industry the tall oil processing and use takes part as a contributor to the better use of wooden raw material. Wide possibilities of the tall oil or its components application are shown through the literature review of this field from 1965. to 1987.

FACULTY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF ECONOMY,  
BANJA LUKA

Received July 20. 1988.



ISPITIVANJE UTICAJA DODATIH PROTEINSKIH PREPARATA  
SOJE I PIVSKOG KVASCA NA STABILNOST DISPERZNIH SISTEMA  
MAST — VODA

Radoslav Grujić, Ljiljana Petrović\*

Tehnološki fakultet Banja Luka, Univerzitet »Đuro Pucar Stari«, Banja Luka

\* Tehnološki fakultet Novi Sad

Primljeno 10. oktobra 1988.

Ispitana su tri proteinska preparata domaćeg porijekla: obezmašćeno sojino brašno, teksturirani sojini proteini (TSP) i Belvit S (preparat pivskog kvasca). Sva tri preparata imaju relativno visok sadržaj proteina i pepela, a nizak sadržaj masti. Utvrđeno je da najbolja emulgujuća svojstva ima Belvit S, a najslabija TSP. Ispitivani proteinski preparati utiču na poboljšanje boje i konzistencije izrađenih disperznih sistema.

Kao proteinski preparati sa dobrim emulgujućim svojstvima u literaturi se najčešće pominju natrijum kazeinat i sojin izolat<sup>1\*2'3»4' 12>15'18-20</sup>.

Upotreba kazeinata u izradi proizvoda od usitnjenog mesa dobro je ispitana, određene su koncentracije proteina, koje se mogu dodavati u proizvode kao i njihov uticaj na sastav, mehanička i senzorna svojstva gotovih proizvoda. Kazeinat uvozimo, pa u nastaloj ekonomskoj situaciji postalo je neophodno da se on i pored izvanrednih svojstava zamijeni jeftinijim domaćim preparatima. U našoj zemlji postoji nekoliko fabrika koje prerađuju soju i pivski kvasac, čiji se proizvodi potencijalno mogu koristiti kao emulgatori u mesnoj industriji.

Proteinski preparati soje i pivskog kvasca posjeduju dobra biološka, funkcionalna i tehnološka svojstva. Pored toga, oni nisu štetni po zdravlje ljudi<sup>5'9'14'15'18'21</sup>.

Dodavanje proteinskih preparata soje i pivskog kvasca u obliku emulzija pri izradi polutrajnih kobasica povoljno utiče na formiranje senzornih i fizičkih svojstava proizvoda. Korištenje proteinskih preparata u izradi nadjeva kobasica omogućava da se on formira kao prava emulzija, što

povoljno utiče na ukus proizvoda. U toku termičke obrade i skladištenja smanjuje se izdvajanje masti i vode iz kobasica u koje su ugrađeni proteinski preparati soje i pivskog kvasca. Proizvodi od usitnjenog mesa u koje su ugrađeni ovi preparati su sočniji i imaju bolju konzistenciju<sup>12'13'16'18</sup>.

Dodavanje preparata soje i pivskog kvasca u proizvode od mesa ima posebno opravdanje kod izrade proizvoda od biološki manje vrijednih sirovina. Istovremeno, dodavanjem proteinskih preparata soje i pivskog kvasca poboljšava se proteinski, mineralni i vitaminski sastav proizvoda<sup>6'9'10-13'17</sup>.

Da bi se utvrdila mogućnost ugradnje različitih proteinskih preparata u proizvode od mesa, prethodno je potrebno ispitati njihova funkcionalna svojstva, posebno rastvorljivost i emulgovanje masti. U tu svrhu pristupili smo izradi disperznih sistema mast – voda, gdje smo ispitivane preparate koristili kao emulgatore.

O kvalitetu disperznih sistema i njihovoj izradi uz dodatak natrijum kazeinata, sojinog izolata i krvne plazme kao emulgatora, u literaturi se sreće veći broj radova<sup>1'2-7'16'20</sup>. Da bi otklonili nedostatke pojedinih emulgatora u izradi disperznih sistema neki autori<sup>8-19</sup> su pravili smjese dva ili više proteinskih preparata, koje su kasnije ugrađivali u sisteme.

U domaćoj literaturi je do sada objavljeno malo kompletnih podataka o hemijskom sastavu, nutritivnoj vrijednosti i funkcionalnim svojstvima domaćih proteinskih preparata. To je bio razlog da se u okviru ovog rada ispituju funkcionalna svojstva nekih proteinskih preparata domaćeg porijekla.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Za ispitivanje su korištena tri proteinska preparata domaćeg porijekla:

- dva na bazi soje: sojino obezmašćeno brašno, SAPRO BT-200 i teksturirani sojini proteini (TSP), SAPROTEX M-240 (proizvodi »Sojavita« Bečeje) i
  - jedan na bazi pivskog kvasca, BELVIT S (proizvodi »Tvornica aditiva« Paraćin).
- Preparati koji su ispitivani u radu uzeti su iz redovne proizvodnje.

U pripremi disperznih sistema korišteni su i svinjska mast (proizvodi »Proteinka« Bos. Gradiška) i voda iz gradske mreže.

Disperzni sistem mast – proteinski preparat – voda pripremani su na sljedeći način: u odmjerenu količinu masti, koja je prethodno zagrijana na 80°C, suspendovana je određena količina ispitivanog preparata ili smjese preparata miješanjem suspenzije pomoću miješalice u trajanju od 10 sekundi pri 3000 o/min. U suspenziju je postepeno dodavana potrebna količina vode, takode zagrijana na 80°C. Nakon toga, brzina miješanja je povećana na 6000 o/min. i produženo miješanje, tako da je ukupno vrijeme pripreme disperznih sistema iznosilo 60 sekundi.

Formirani disperzni sistemi su prenešeni u Erlenmajer tikvice sa normalnim brusom. Sistemi su, zatim, termički obrađeni u laboratorijskom autoklavu na 80°C u trajanju od 1 sata. Poslije termičke obrade sistemi su sipani u menzure od 100 cm<sup>3</sup> i nakon dva sata stajanja na sobnoj temperaturi očitana je količina izdvojene tečnosti, ili stvorenog taloga proteinskih

preparata, te obavljena senzorna ocjena boje i konzistencije izrađenih disperznih sistema.

Hemijski sastav sojinog brašna. TSP-a i pivskog kvasca određen je uobičajenim metodama<sup>23</sup>. Sadržaj aminokiselina određen je pomoću automatskog aminokiselinskog analizatora, indeks rastvorljivosti azota (NSI) prema metodi AOAS, dok je pH 1%-tnih vodenih suspenzija proteinskih preparata određena potenciometrijski. Sadržaj pojedinih sastojaka u proteinskim preparatima računat je na suhu materiju.

Termostabilnost disperznih sistema određena je na temperaturi pasterizacije, tako što je poslije termičke obrade i hlađenja sistema mjereno odstupanje od izvorne tečnosti.

Sva mjerenja koja su obavljena u radu izvršena su na šest paralelnih uzoraka, nakon čega je iz pojedinačnih mjerenja određena srednja vrijednost.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U tablici 1. prikazani su prosječan hemijski sastav i pH proteinskih preparata soje i pivskog kvasca, koji su u radu korišteni kao emulgatori disperznih sistema mast – emulgator – voda. Svi ispitivani preparati, prema svom hemijskom sastavu, zadovoljavaju norme propisane Pravilnikom o kvalitetu bjelanjčevinskih proizvoda<sup>22</sup>. Sadržaj vode, kako se vidi, je najveći kod sojinog brašna (7,29%), nešto niži kod TSP-a (7,51%), dok je najniži kod pivskog kvasca (4,47%). Najveći sadržaj masti utvrđen je, takođe, kod sojinog brašna, dok najveći sadržaj pepela (10,33%) i ukupnih proteina (51,43%) ima pivski kvasac.

Tabela 1. – Prosječan hemijski sastav i pH proteinskih preparata soje i pivskog kvasca

Vrsta proteinskog preparata	Sadržaj vode (%)	Sadržaj masti (%)	Sadržaj pepela (%)	Sadržaj proteina		NSI	pH
				ukupno (%)	rastvor. (%)		
Sojino brašno	7,29	0,91	6,74	50,87	8,56	16,84	6,80
TSP	7,51	0,36	6,21	51,21	6,34	12,36	6,75
Pivski kvasac	4,47	0,05	10,33	51,43	12,34	24,14	6,85

Posebno treba ukazati na odnos ukupnih i u vodi rastvorljivih proteina. Naime, kako se iz tablice 1. vidi, udio u vodi rastvorljivih u ukupnom sadržaju proteina kod svih preparata je nizak. Iz TSP-a je ekstrakcijom izdvojeno svega 6,34% u vodi rastvorljivih proteina, što je u poređenju sa istim podatkom za sojino brašno (8,56%) niža vrijednost. Ova razlika se može objasniti uticajem termičke obrade sirovine u toku proizvodnje TSP-a, pri čemu se dio proteina denaturisao i ne izdvaja se u toku ekstrakcije. Prosječan sadržaj u vodi rastvorljivih proteina u ispitivanom preparatu pivskog kvasca je veći od sadržaja topivih proteina u sojinim preparatima.

Navedene podatke potvrđuju i vrijednosti indeksa rastvorljivosti azota (NSI), koji je najveći kod pivskog kvasca (24,14), nešto niži kod sojinog brašna (16,84) i najniži kod TSP-a (12,36).

Vodeni rastvori proteinskih preparata soje i pivskog kvasca su blago kiseli, pri čemu vodeni rastvor pivskog kvasca ima najvišu pH vrijednost (6,85), rastvor sojinog brašna nešto nižu (6,80), a vodeni rastvor TSP-a najnižu pH vrijednost (6,75).

Ispitujući sadržaj aminokiselina u tri ispitivana preparata može se zapaziti daje on vrlo sličan (tablica 2.). Sva tri preparata sadrže sve esencijalne aminokiseline, sem aminokiselina koje sadrže sumpor (cistein i metionin), čiji je sadržaj donekle deficitaran.

Rezultati dobiveni ispitivanjem uticaja dodatih proteinskih preparata na stabilnost disperznih sistema mast – voda, kako se vidi iz tablice 3., su u skladu sa prethodno analiziranim odnosom ukupnih i u vodi rastvorljivih proteina. Iz disperznih sistema u koje je kaoemulgator dodavn pivski kvasac, koji sadrži i najveći odstotak u vodi topivih proteina, pri svim ispitivanim koncentracijama, sem kod 2% dodatog preparata, ne izdvaja se tečnost. Iz sistema u kojima je kao emulgator upotrebljeno sojino brašno, tečnost se izdvaja samo pri nižim koncentracijama dodatog preparata, dok se iz svih sistema u koje je dodat TSP tečnost izdvaja. Iz ovoga se može zaključiti da na stabilnost disperznih sistema najveći uticaj ima vrsta dodatog emulgatora.

Tablica 2. – Sadržaj aminokiselina u proteinskim preparatima soje i pivskog kvasca (g/100g)

Aminokiselina	Sojino brašno	TSP-i	Pivski kvasac
Asparaginska kiselina	6,03	6,17	4,58
Treonin	1,89	1,97	1,47
Serin	2,46	2,61	2,17
Glutaminska kiselina	9,94	10,48	6,42
Prolin	2,42	2,63	2,11
Glicin	2,12	2,21	2,26
Alanin	2,11	2,28	3,09
Cistein	0,69	0,72	0,56
Valin	2,55	2,19	2,77
Metionin	0,71	0,76	0,77
Izoleucin	2,28	2,31	2,18
Leucin	3,72	3,94	3,20
Tirozin	1,96	1,99	1,77
Fenilalanin	2,52	2,71	2,05
Lizin	3,18	3,28	3,88
Histidin	1,33	1,35	1,12
Arginin	3,75	4,56	2,12
Amonijak	1,22	1,22	1,18

Tablica 3. – Prosječne količine izdvojenih tečnosti i masti iz disperznih sistema izrađenih uz doatak proteinskih preparata (n=6)

Vrsta proteinskog preparata	Količina dodatog proteinskog preparata					
	2%	6%	10%	14%	18%	22%
Sojino brašno	Raslojeno	1,08	0,02	0,00	Koagulat	Koagulat
TSP	Raslojeno	38,83	24,00	9,33	3,64	1,17
Pivski kvasac	Raslojeno	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00

Dalje treba obratiti pažnju na uticaj koncentracije preparata na stabilnost disperznih sistema. Svi sistemi u koje je dodato 2% preparata u toku termičke obrade su se raslojili na dva sloja, zbog nedovoljnog sadržaja proteina, posebno proteina topivih u vodi koji su sposobni da

formiraju proteinski film na površini kapljica masti i na taj način stabilizuju sisteme. Povećanjem količine dodatih preparata smanjuje se izdvajanje tečnosti iz sistema, dok pri određenoj koncentraciji preparata sistem ne postane stabilan.

Proteinski preparat kvasca koji je ispitivan u radu, ima bolja svojstva emulgovanja masti od sojinog brašna ili TSP-a, jer pri nižim koncentracijama preparata u disperznom sistemu obrazuju termostabilne sisteme na temperaturi pasterizacije.

Tablica 4. — Prosječne količine izdvojenih tečnosti iz disperznih sistema izrađenih uz dodatak 10% smjese dva proteinska preparata soje i pivskog kvasca u međusobno različitim odnosima

Smjesa proteinskih preparata	Međusobni odnos dva dodata proteinska preparata						
	100:0	80:20	70:30	50:50	30:70	20:80	0:100
Soj. brašno + TSP	0,00	33,67	31,67	26,67	24,00	20,67	24,00
Soj. brašno + piv. kvasac	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TSP + piv. kvasac	24,00	28,16	31,40	30,67	0,00	0,00	0,00

U tablici 4. su prikazane količine tečnosti koje se izdvajaju iz disperznih sistema mast - emulgator — voda, ako je kao emulgator upotrijebljena smjesa dva proteinska preparata soje i pivskog kvasca u međusobno različitim odnosima. Ukupna koncentracija smjese dodatih preparata je 10%. Kada se pri izradi disperznih sistema kao emulgator upotrijebi smjesa sojinog brašna i pivskog kvasca pri svim ispitivanim odnosima dobivaju se termostabilni sistemi. Iz sistema u kojima se nalazi TSP i u smjesi sa sojinim brašnom i u smjesi sa kvascem dolazi do izdvajanja tečnosti.

Analiza rezultata ispitivanja karakteristika boje disperznih sistema izrađenih uz dodatak različitih proteinskih preparata i u različitim koncentracijama, kako se može uočiti iz tablice 5, pokazuje da sa povećanjem koncentracije preparata u sistemu, boja sistema postaje tamnija.

Sa povećanjem koncentracije upotrijebljenog preparata formirani disperzni sistemi postaju čvršći. Dodatkom 2% bilo kojeg preparata dobivaju se sistemi koji su tečne konzistencije. Povećanjem koncentracije preparata u sistemima, sistemi poprimaju polutečnu,

Tablica 5. — Uticaj koncentracije proteinskih preparata soje i pivskog kvasca na boju i konzistenciju disperznih sistema (n = 6)

konc.	Sojino brašno		TSP		Pivski kvasac	
	Boja	Konzls.	Boja	Kontist.	Boja	Konzlst.
21	Svjetlo-krem + bijeli oloj	Tečna	Svjetlo-krema	Tečna	Svjetlo-krem	Tečna
6«	Svjetlo-krem	Polutečna	Svjetlo-krem	Polutečna, maziva	Svjetlo-krem	Gusto-tečna maziva
10«	Svjetlo-krem	Polutečna	Svjetlo-krem	Gusto-tečna, maziva	Svjetlo-krem	Gusto-tečna maziva
14«	Krom	Gusto-tečna	Krem	Gusta, maziva	Krem	Gusto-tečna maziva
16*	Krem-crvena	Koagulat	Krem	Gusta	Krem	Koagulat
22i	Krem-crvena	Koagulat	Kraa	Gusta	Kren	Koagulat

gusto-tečnu ili čvrstu konzistenciju. Iz tablice 5 se može zapaziti da TSP najpovoljnije utiču na konzistenciju disperzih sistema.

Rezultati senzorne ocjene boje i konzistencije disperznih sistema izrađenih uz dodatak smjese dva preparata u ukupnoj količini od 10%, a u međusobno različitim odnosima prikazani su u tablici 6. Oni pokazuju da ne postoji bitna razlika u boji sistema i da svi pripremljeni disperzni sistemi imaju svijetlokrem boju.

Tablica 6. – Uticaj sastava smjese dva proteinska preparata soje i pivskog kvasca na boju i konzistenciju disperznih sistema (n = 6)

Odnos	So-jino brašno-i-p.kvasac		Sojino brašno»TSP		TSP → Pivski kvasac	
	Boja	Konzist.	Boja	Konzist.	Boja	Konzist.
100:0	Svijetlo-krem	Polutečna	Svijetlo-kre*	Polutečna	Svijetlo-krea	Gusto-tečna, maziva
ao:20	Svijetlo-krem	Čvrsto-tečna maziva	Svijetlo-krem	Gusto-tečna	Svijetlo-krem	Krupnozrnasta maziva
70:30	Svijetlo-krem	Čvrsto-tečna maziva	Svijetlo-krem	Gusto-tečna	Svijetlo-krem	Krupnozrnasta maziva
50:50	Svijetlo-krem	Čvrsto-tečna maziva	Svijetlo-krem	Gusto-tečna	Svijetlo-krem	Sitnozrnasta
30:70	Svijetlo-krea	Čvrsto-tečna maziva	Svijetlo-krem	Gusto-tečna	Svijetlo-krem	Gusto-cečna, maziva
20:80	Svijetlo-krem	Čvrsto-tečna maziva	Svijetlo-krem	Gusto-tečna	Svijetlo-krem	Gusto-tečna, maziva
0:100	Svijetlo-krem	Čvrsto-tečna maziva	Svijetlo-krem	Gusto-tečna	Svijetlo-krem	Čvrsto-tečna, maziva

Konzistencija ovih sistema ocijenjena je povoljnije od konzistencije sistema izrađenih sa upotrebom preparata pojedinačno. Sistemi sa smjesom sojinog brašna i kvasca imaju čvrstu i mazivu konzistenciju, dok sistemi sa smjesom brašna i TSP-a imaju gusto-tečnu konzistenciju.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata, dobivenih ispitivanjem hemijskog sastava i funkcionalnih svojstava proteinskih preparata soje i pivskog kvasca, kao i iz diskusije tih rezultata može se zaključiti:

1. Da svi ispitivani proteinski preparati, prema sadržaju proteina, masti, pepela i vode zadovoljavaju norme Pravilnika o kvalitetu bjelančevinskih proizvoda<sup>22</sup>, te da imaju visok sadržaj proteina i mineralnih materija;
2. Da ispitivani proteinski preparati, pojedinačno ili u smjesi, stabilizuju disperzne sisteme mast – voda;
3. Da proteinski preparati, posebno TSP, povoljno utiču na boju i konzistenciju disperznih sistema.

## LITERATURA

- <sup>1</sup> Ančić, V., Mioševski, V., Cirić, M., Kostić, M., Tehnologija mesa, **14** (1973) 141.
- <sup>2</sup> Đorđević, M., Matekalo — Sverak, V., Botka, I., Tehnologija mesa, **20** (1979) 318.
- <sup>3</sup> Gorbatov, V.M., Saivatuina, R.M., Ljubčevko, R.M., Mjasnjaja industrija SSSR, (1982) 5, 31.
- <sup>4</sup> Hermanson, A.M., J. Food Sci., **40** (1975) 611.
- <sup>5</sup> Kinsella, J.E., Shetty, K.J., Nutritional and Funkcional Propertites, Advances in Experimental Medicine and Biology, **105** (1978) 797.
- <sup>6</sup> Modić, P., Predojević, J., Tehnologija mesa, **14** (1973) 314.
- <sup>7</sup> Nedeljković, L.J., Vojnović, G., Žakula, B., Stanković, S., XXXII savjetovanje jugoslovenske industrije mesa, Vrbas 1982, zbornik radova.
- <sup>8</sup> Perović, M., Turubatović, L., Jakovljević, M., Sekis, S., Tehnologija mesa, **21** (1980), 43.
- <sup>9</sup> Petrović, L.J., Janjić, J., Grujić, R.; Zbornik radova Tehnološki fakultet Novi Sad, (1987) 19.
- <sup>10</sup> Pojčić, M., Đujić, I., Bastić, L.J., Tehnologija mesa, **21** (1980) 253.
- <sup>11</sup> Potparić, M., Tehnologija mesa, **14** (1973) 51.
- <sup>12</sup> Rogov, L.A., Zabašta, G., Ibragimov, R.M., Lipanov, N.N., Efimov, A.V., Titov, E.I., Mjasnjaja industrija SSSR, (1984) 3, 37.
- <sup>13</sup> Saivatuina, R.M.; Racionalnoje ispoljzovanie sirja v kolbasnom proizvodstve, Agropromizdat, Moskva 1985.
- <sup>14</sup> Siega, D.G., Church, K.E., Schmidt, G.R., J. Food Sci., **44** (1979) 1276.
- <sup>15</sup> Sofos, J.N., Allen, C.E., J. Food Sci., **42** (1977) 875.
- <sup>16</sup> Tokaev, E.S., Rogov, I.A., Gurov, A.N., Tolstoguzov, V.B., Mjasnjaja industrija SSSR, (1981)-6, 22.
- <sup>17</sup> Tomaš, B., Tehnologija mesa, **14** (1973) 382.
- <sup>18</sup> Trumić, Ž., Mioševski, V., Cirić, M., Polie, M., Tehnologija mesa, **20** (1979) 84.
- <sup>19</sup> Turubatović, L., Perović, M., Jakovljević, M., Jeftić, L.J., Tehnologija mesa, **22** (1980) 46.
- <sup>20</sup> Turubatović, L., Ratković, D., Jeftić, L.: XXXII savjetovanje jugoslovenske industrije mesa, Vrbas 1982, zbornik radova.
- <sup>21</sup> Wolf, W.J., Cowan, J.C.; Soybeans as a Food Source, Butterworths, London 1971.
- <sup>22</sup> XXX Pravilnik o kvalitetu bjelančevinskih proizvoda i mješavina bjelančevinskih proizvoda za prehrambenu industriju, »Službeni list SFRJ«, 41/85.
- <sup>23</sup> Rede, R., Rahejić, R.; Praktikum za vježbe iz tehnologije mesa, Tehnološki fakultet, Novi Sad 1971.

## SUMMARY

## EXAMING OF INFLUENCE OF ADDED PROTEIN PREPARATIONS OF SOY AND OF BEER YEAST ON STABILITY OF DISPERSE SYSTEM FAT-WATER

R. Grujić, L.J. Petrović

In this work are examined three protein preparations of home-manufactured origin: soy delated Hour, TSP and Belvit S (protein preparations on base of beer yeast). All of these three

preparations have relative high content of proteins and ash. It was found that the best emulsion characteristics has Belvit S, and the weakest properties TSP. Examined protein preparations influence on improve of colour and firmness of made disperse system.

FACULTY OF TECHNOLOGY,  
UNIVERSITY »ĐURO PUCAR STARI« BANJA LUKA,  
FACULTY OF TECHNOLOGY. NOVI SAD

Received Oktober 10. 1988.



POUZDANOST TESTOVA BIOLOŠKE I KEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA,  
BPKs I KPK, OTPADNIH VODA IZ PROIZVODNJE VISKOZNOG REJONA

Z. Popović, D. Dodig, B. Jakšić

Tehnološki fakultet, Univerzitet »Đuro Pucar Stari«, Banja Luka

Primljeno 15. septembra 1988.

Osnovna namjena ovog rada bila je da se ispita doprinos BPKs i KPK testa u procjeni kvaliteta otpadnih voda industrije viskoze.

U tu svrhu analiziranje određeni broj uzoraka, kako neprečišćenih tako i prečišćenih voda.

Prema analitičkim podacima dobijenim tokom ovih ispitivanja pokazalo se da BPKs test nije dovoljno pouzdan parametar za procjenu kvaliteta ispitivanih voda. Potvrda za to su velike razlike u vrijednostima dobijenih za BPKs i KPK, što je i razumljivo, ako se zna da je glavno zagađivalo ispitivanih voda celuloza, biološki teško razgrađiva tvar.

Međutim, unatoč toj konstataciji. BPKs test je ipak nezaobilazan parametar kod analize ovih voda, budući je on mjerilo potrošnje kisika, koji je neophodan za postanak i opstanak živog svijeta u vodi.

Određivanje objektivne vrijednosti BPKs testa i danas predstavlja složen zadatak, osobito kada su u pitanju industrijske otpadne vode. Zato je ovaj test bio i ostao predmet kontraverznih diskusija i mnogobrojnih istraživanja.

U nastojanju da se ispita pouzdanost BPKs i KPK testa, kao parametara za procjenu kvaliteta otpadnih voda industrije viskoze analiziranje izvjestan broj uzoraka prije i poslije uređaja za njihovo prečišćavanje.

Tokom ovih ispitivanja prevashodno su određivani parametri organskog zagađenja voda (BPKs, KPK, suspendirane tvari), zatim pH vrijednost i sadržaj cinka u njima.

U posljednje vrijeme se u literaturi susreće sve više kritičnih osvrta koji se odnose kako na pouzdanost BPKs-testa, tako i na njegovo stvarno značenje u prosuđivanju opće slike o zagađenosti bilo koje otpadne vode.<sup>1>2</sup> Osnovno

vni nedostatak ovog testa je njegova dugotrajnost, jer se na bazi dobijenih rezultata može intervenirati tek nakon 5 dana. Ovo umnogome usporava eksperimentalna proučavanja, a u praktičnim svakodnevnim kontrolama otpadnih voda ponajčešće je već prekasno za njihovu primjenu na proces, koji je u toku.

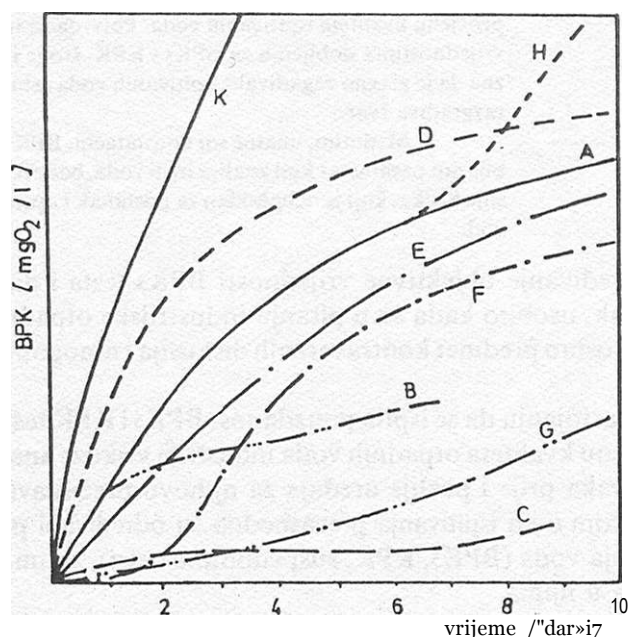
Drugi nedostatak BPKs testa je njegova neponovljivost (slaba reproducibilnost), što ima za posljedicu nemogućnost predviđanja rezultata.

Wilderer<sup>3</sup> kaže da iako je trebalo preko 100 godina intenzivnih istraživanja da bi se objasnile zakonitosti, koje slijede biološku potrošnju kisika, ipak ona ni do danas nisu dala zadovoljavajuće rezultate. Razlog tome je što su kompleksni procesi biokemijske razgradnje organskih tvari uslovljeni, kako sastavom otpadnih voda, tako odnosima dinamičke ravnoteže m.o. koji vladaju u datom ekosistemu, pa ih je teško u cjelosti obuhvatiti i egzaktno izraziti pomoću bilo kakvog modela i formule.

Situacija postaje još složenija, ako se radi o dinamičkom sistemu, sa varijabilnim polaznim parametrima, gdje je gotovo nemoguće pripremiti iste probe, koje bi dale reproducibilne vrijednosti za BPKs-test.

E.M. Davis<sup>1</sup> to najbolje ilustruje kada kaže daje i pod najbrižljivije kontrolisanim uvjetima sredine standardna devijacija, za vrijednost BPKs-testa od 180 mg/l, iznosila  $\pm 31$  mg/l.

Isti autor navodi izvjestan broj grešaka i pojava u postupku mjerenja biološke potrošnje kisika, a koje mogu izazvati greške u rezultatima (dijagram I).



Dijagram 1. — Greške u postupku mjerenja BPK koje izazivaju greške u rezultatima

Gdje je:

- Kriva A — teorijska kriva biološke potrošnje kisika na 20°C
- Kriva B i C — prisustvo toksičnih materija u tretiranoj otpadnoj vodi
- Kriva D — temperatura iznad 20°C
- Kriva E — temperatura ispod 20°C, a takođe nedostatak jedne ili više hranljivih materija
- Kriva F — nedostatak bakterija na startu inkubacije
- Kriva G — prisustvo adekvatnih bakterija, ali priroda otpadnih organskih materija je takva da su potrebne specijalne vrste bakterija
- Kriva H — oksidacija dušika, uticaj nitrifikacije<sup>1</sup>
- Kriva K — neadekvatno razblaženje visokokoncentriranih otpadnih voda.

Dodatna poteškoća kod određivanja BPKs testa u industrijskim otpadnim vodama je ta, što i kod vrlo niskih vrijednosti za ovaj parametar zaostane znatna količina zagađenja, koja može negativno uticati na živo naselje recipijenta. To je slučaj s organskim tvarima, koje samo djelimično podliježu biološkoj razgradnji (npr. celuloza, lignin) budući je za njihovu razgradnju potrebno znatno duže vrijeme<sup>11,12</sup>. U literaturi<sup>13</sup> se navodi daje za ovakve vode BPK i nakon 21-og dana manji od KPK (KPK > BPK<sub>21</sub>).

Važno je naglasiti da je za dobijanje pouzadnih vrijednosti BPK<sub>5</sub> testa od izuzetnog značaja broj adaptiranih m.o., tj. specifičnih životnih zajednica sposobnih da putem svojih metaboličkih procesa izvrše potpunu oksidaciju organskih tvari. Međutim, kako je te faktore teško standardizirati, isto tako je teško predvidjeti i dobiti potpuno objektivne vrijednosti za biološku potrošnju kisika.

Prema D.W. Clarku<sup>5</sup>, BPKs test nije mjera za prisustvo određenih aerobnih bića, ali jeste mjera njihove aktivnosti iskazane kroz potrošnju kisika.

Imajući naprijed rečeno u vidu, nužno se nameće potreba za iznalaženjem novih metoda ili adekvatnijim korištenjem dosadašnjih, a sve u cilju dobivanja što egzaktnijih podataka o karakteru otpadnih voda. Već dugo vremena se KPK test (kemijska potrošnja kisika određena sa K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) primjenjuje, kao standardna metoda u procjeni stepena zagađenosti otpadnih voda. Za razliku od BPKs testa ovom metodom se mnogo brže mogu dobiti informacije o zagađenosti otpadnih voda. Poznato je daje K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> veoma dobar oksidans, pa imajući to u vidu za očekivati je da on može dati mnogo realniji uvid u „kvalitet“ neke vode.

Potrebno je naglasiti da cjelokupna kritika BPKs testa, uslovno rečeno, nije imala za cilj odbacivanje ove metode, nego su, nakon konstatovanja određenih nedostataka, tražena rješenja za otklanjanje istih, uvođenjem drugih metoda i testova. BPKs test je i dalje izuzetno važan parametar, kako kod pla-

Gdje je:

- Kriva A – teorijska kriva biološke potrošnje kisika na 20°C
- Kriva B i C – prisustvo toksičnih materija u tretiranoj otpadnoj vodi
- Kriva D – temperatura iznad 20°C
- Kriva E – temperatura ispod 20°C, a takođe nedostatak jedne ili više hranljivih materija
- Kriva F – nedostatak bakterija na startu inkubacije
- Kriva G – prisustvo adekvatnih bakterija, ali priroda otpadnih organskih materija je takva da su potrebne specijalne vrste bakterija
- Kriva H – oksidacija dušika, uticaj nitrifikacije
- Kriva K – neadekvatno razblaženje visokokonzentriranih otpadnih voda.

Dodatna poteškoća kod određivanja BPKs testa u industrijskim otpadnim vodama je ta, što i kod vrlo niskih vrijednosti za ovaj parametar zaostane znatna količina zagađenja, koja može negativno uticati na živo naselje recipijenta. To je slučaj s organskim tvarima, koje samo djelimično podliježu biološkoj razgradnji (npr. celuloza, lignin) budući je za njihovu razgradnju potrebno znatno duže vrijeme<sup>11»12</sup>. U literaturi<sup>13</sup> se navodi daje za ovakve vode BPK i nakon 21-og dana manji od KPK (KPK > BPK<sub>21</sub>).

Važno je naglasiti da je za dobijanje pouzadnih vrijednosti BPKs testa od izuzetnog značaja broj adaptiranih m.o., tj. specifičnih životnih zajednica sposobnih da putem svojih metaboličkih procesa izvrše potpunu oksidaciju organskih tvari. Međutim, kako je te faktore teško standardizirati, isto tako je teško predvidjeti i dobiti potpuno objektivne vrijednosti za biološku potrošnju kisika.

Prema D.W. Clarku<sup>5</sup>, BPKs test nije mjera za prisustvo određenih aerobnih bića, ali jeste mjera njihove aktivnosti iskazane kroz potrošnju kisika.

Imajući naprijed rečeno u vidu, nužno se nameće potreba za iznalaženjem novih metoda ili adekvatnijim korištenjem dosadašnjih, a sve u cilju dobivanja što egzaktnijih podataka o karakteru otpadnih voda. Već dugo vremena se KPK test (kemijska potrošnja kisika određena sa K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) primjenjuje, kao standardna metoda u procjeni stepena zagađenosti otpadnih voda. Za razliku od BPKs testa ovom metodom se mnogo brže mogu dobiti informacije o zagađenosti otpadnih voda. Poznato je daje K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> veoma dobar oksidans, pa imajući to u vidu za očekivati je da on može dati mnogo realniji uvid u „kvalitet“ neke vode.

Potrebno je naglasiti da cjelokupna kritika BPKs testa, uslovno rečeno, nije imala za cilj odbacivanje ove metode, nego su, nakon konstatovanja određenih nedostataka, tražena rješenja za otklanjanje istih, uvođenjem drugih metoda i testova. BPKs test je i dalje izuzetno važan parametar, kako kod pla-

niranja podesnog i funkcionalnog postupka za biološki tretman otpadnih voda, tako i kod analize uticaja efluenta na recipijent.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada obuhvata analizu otpadnih voda industrije viskoze (INCEL-B. Luka) prije i poslije uređaja za prečišćavanje<sup>6</sup>. Svrha ovog rada bila je da se ispita prvo, koliki je doprinos BPKs i KPK testa u procjeni kvaliteta ovih voda i drugo, čime je to uslovljeno.

Da bi se stekao što bolji uvid, kako u kvalitativni i kvantitativni sastav ovih voda, tako i u efikasnost postupka prečišćavanja istih, na početku ispitivanja izvršena je potpunija analiza neprečišćene i prečišćene vode. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u Tabeli 1. Nakon toga, analizirano je 12 uzoraka neprečišćene i isto toliko uzoraka prečišćene vode. U njima je određen sadržaj organskih zagađenja iskazan preko BPKs, KPK i suspendiranih tvari, zatim sadržaj cinka i pH vrijednosti. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u tabeli 2. Za određivanje pokazatelja navedenih u tabelama 1 i 2 korištene su važeće standardne metode.<sup>7<sup>10</sup></sup>

#### DISKUSIJA REZULTATA

Prema analitičkim podacima za neprečišćenu vodu prikazanih u tabeli 1, vidljivo je da se radi o vodama koje sadrže znatne količine kako organskih, tako i anorganskih onečišćenja. Sudeći po rezultatima dobijenim za prečišćenu vodu (Tabela 1) očito je da se efikasnost rada uređaja za tretman otpadnih voda industrije viskoze ogleda prvenstveno u smanjenju sadržaja organskog zagađenja, zatim sadržaja cinka, LhS i CS<sub>2</sub>, dok količine sulfata i klorida ostaju praktično nepromijenjene.

Prema podacima iz Tabelel može se zaključiti da se vrijednosti BPKs i suspendirane tvari u prečišćenoj vodi u odnosu na iste u neprečišćenoj znatno reducirane i to za 62,4% i 79,7%; respektivno.

Ako bi se samo na bazi ovih parametara pratila efikasnost postrojenja za tretiranje otpadnih voda industrije viskoze, odnosno cijenio kvalitet prečišćene vode, onda bi se moglo kazati da su isti veoma dobri. Međutim, na suprot loj činjenici vrijednosti za organske tvari i KPK su istovremeno znatno više.

Prema mnogim istraživačima odnos KPK/BPKs može dati dobru predstavu o biološkoj razgradnji organskih tvari.<sup>14</sup> W.A. Moore i saradnici<sup>15</sup> su našli da vrijednosti BPKs i KPK nisu brojčano istovjetne i da kod industrijskih otpadnih voda postoje među ovim parametrima velike razlike. Ova konstatacija je karakteristična i za otpadne vode industrije viskoze (Tabela 2), odnos KPK/BPKs. U slučajevima gdje se vrste otpadnih tvari u vodi ne mijenjaju mogu se utvrditi odnosi između BPKs i KPK<sup>16</sup>.

Ova saznanja na izvjestan način sugerišu da bi narednim ispitivanjima imalo smisla utvrditi jačinu veze između BPKs i KPK, odnosno odrediti faktore korelacije, koji bi bili karakteristični za ovu vrstu otpadnih voda, pogotovu ako se zna, da se unatoč promjenljivoj količini zagađivala u njima odnosi KPK/BPKs za većinu uzoraka bitnije ne variraju (tabela 2).

Ako bi statistička obrada podataka provedena za BPKs i KPK, pokazala visok stepen njihove međusobne povezanosti, onda bi na osnovu poznavanja jedne mjerne veličine, napr. KPK mogli vršiti procjenu druge mjerne veličine, napr. BPKs. Na taj način bi se uštedilo i u vremenu i u materijalu, a što je najhitnije, veoma brzo bi se moglo uticati na proces prečišćavanja otpadnih voda.

Komponenta	Neprečišćenu vodu po SWUCUpOINOdOVAVA\	Prečišćenu vodu
Boja	m\jeEno-bijeVa	
Temperatura vode	26,0	22,0
pH-vrijednost	2,0	7,0
Otopljeni kisik	mg O <sub>2</sub> /l	0,8
Organske tvari	mg KMnO <sub>4</sub>	201
Permanganatni	mg O <sub>2</sub> /l	51
Bikromatni		177
BPKs		53
Sumporvodik	mg/l	7,8
Ugljendisulfid		0,2
Sulfati	mg/l	2792
Kloridi		53
Cink		6,9
Suspendirane materije	118	24
Isparni ostatak	3855	3695
Zareni ostatak	3552	3485
Gubitak žarenjem	303	211
Taložive materije	ml/l	0,2

Tabela 2. – Uporedni prikaz određivanih parametara za neprečišćenu i prečišćenu vodu i  
dustrije viskoze

Broj uzor ka	HEPREČIŠĆENA VODA						PREČIŠĆENA VODA						STEPEN REDUKCIJE									
	pH	Susp. tvari mg/l	Zn mg/l	BPK <sub>5</sub> mg	KPK O <sub>2</sub> /l	KPK EFK <sub>1</sub>	pH	Susp. tvari mg/l	tn »g/l	BPK <sub>5</sub> mg	KPK O <sub>2</sub> /l	KPK SHC <sub>1</sub>	u	t	za							
															'							
1	2,0	86	25	2	121	254	2	1	9	2	12	5	2	70	142	2,0	42	1	44,1			
2	2	3	92	33	6	114	244	2	1	8	1	23	6	9	65	136	2,1	«2	9	44,3		
3	2	3	105	19	6	96	206	2	1	7	6	16	8	9	57	115	2	0	40	6	44,2	
4	2	3	123	22	5	123	24	8	2	0	9	5	25	4	4	75	152	2	0	39	0	38,7
5	2	4	111	27,4	142	298	2	1	»	2	11	*	7	87	208	2	4	36	7	30,2		
G	2	3	95	29	0	161	337	2	1	9	4	23	5,0	103	231	2	2	36	0	31,4		
7	2	3	152	31	2	100	211	2	1	8	9	32	5,1	63	131	2	1	37	0	37,9		
e	2	0	130	<2,0	123	256	2	1	7	0	26	10,2	71	162	2	3	42	3	36,7			
9	2	3	112	31	6	117	247	2	1	7	2	15	9,6	65	146	2	2	44	4	40,9		
10	2	3	101	30	0	98	215	2	2	8	6	18	7	8	63	131	2	1	35	7	39,1	
11	2,4	123	23	6	132	270	2	0	8	0	27	6,2	75	154	2	0	43	2	42,9			
]2	2	5	145	29	4	132	264	2	0	7	9	25	8,1	76	160	2	1	42	4	39,4		

Iz podataka u Tabeli 2 je vidljivo da se kod gotovo ujednačenih stepena redukcije za BPKs i KPK apsolutne vrijednosti ovih parametara veoma razlikuju. To drugim riječima znači, da i ovaj pokazatelj može dati pogrešnu predstavu o stvarnoj zagađenosti ispitivanih voda.

Dakle, imajući naprijed navedeno u vidu, a u cilju što korektnijeg donošenja zaključaka o kompleksnom mediju, kao što je to otpadna voda industrije viskoze, nužno je na problem gledati sveobuhvatno, a prvenstveno sa aspekta sastava otpadnih voda i prirode zagađenja u njoj.

### ZAKLJUČAK

U otpadnim vodama industrije viskoze prisutna je evidentna količina organskih tvari, biološki teško razgradivih. Dokaz za to su relativno visoke vrijednosti odnosa KPK/BPKs neprečišćenih i prečišćenih voda, čija prosječna vrijednost iznosi 2,08 i 2,12; respektivno.

Period od 5 dana za BPK test je prekratak, da bi se razgradilo organsko zagađenje, kao što je celuloza. To dalje znači da BPKs test nije dovoljno pouzdan parametar za procjenu kvaliteta ispitivanih voda i isti je uslovljen fizičko-kemijskim svojstvima zagađivala.

Međutim, unatoč toj konstataciji, BPKs test je za ovakve vode nužno redovito određivati, ne toliko zbog procjene njihovog kvaliteta, koliko zbog uvida u potrošnju kisika od strane bioloških razgradivih tvari, a sve sa ciljem da se zaštiti flora i fauna recipijenta, tj. rijeke Vrbas.

### LITERATURA

- <sup>1</sup> Lenhard, G.H.G., Die Wasserwirtschaft, 8 (1976) 294.
- <sup>2</sup> Lenhard, G.H.G., Hydrologie, 57 (1965).
- <sup>3</sup> W i d e r e r, P., Wasser-Abwasser, Heft 52 (1452-1453) 1969.
- <sup>4</sup> Davis, E.M., Water and Wastes Engineering, 1971 (32-29).
- <sup>5</sup> Clark, D.W., Water and Sewage Works, 1974 (64-69).
- <sup>6</sup> P o p o v i ć, Z., Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Zagreb, 1981.
- <sup>7</sup> ASTM, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 13th Edition, New York, 1971.
- <sup>8</sup> Službeni list SFRJ, „Zbirka saveznih i republičkih propisa o vodama sa objašnjenjima“, Beograd, 1970, 117.
- <sup>9</sup> Deutsche Einheit sverfahren zum Wasser, Abwasser und Schlamm Untersuchungen, Ausgabe, 1975, Weinheim.
- <sup>10</sup> Lure, Ju. Ju., i Rybnikova, A.J.; Himičeskij analiz proizvodstvennyh stocnyh vod, Himija, Moskva 1966.
- <sup>11</sup> Laichter, S., Geller, A., Göttching, L., Abwasser Belastung aus Zellstoffabriken, Das Papier, 36, 4, (1982) 157-164.
- <sup>12</sup> H o r n k e, R., Wbl.f. Papierfabrikat, 102, 6, (1974) 199-204.
- <sup>13</sup> D e g r e m o n t: Tehnika prečišćavanja voda, Beograd, 1976, st. 84.
- <sup>14</sup> Kalina, G.G.; „Mikrobiologija otpadnih voda“, Moskva, 1976, st. 265.
- <sup>15</sup> Moore, W.A., H r o n e r, R.C., i R u c h h o f t, C.C.; Anal. Chem., 21 (1949) 953.
- <sup>16</sup> Moore, W.A., L u d z a c k, F.I. i R u c h h o f t, C.C.; Anal. Chem., 23 (1951) 1297.

## SUMMARY

**Reliability of the Biochemical Oxygen Demand, BOD, and Chemical Oxygen Demand, COD, Tests in the Examination of the Waste Water from Viscose Rayon Production**

Z. Popovic, D. Dodig, B. Jaksic

The basic goal of this paper is to ascertain the importance of the BOD and COD test in the evaluation of viscose industry waste water quality. For that purpose several samples of untreated as well as treated waters have been analyzed.

The analytical data obtained through these tests show that BOD test is not particularly reliable parameter for estimation of viscose industry water quality. The proof for that is in large difference between the values obtained by BOD and COD tests, which can be explained by the fact, that main contaminator of the tested samples is cellulose, known as not easily biodegradable substance.

Nevertheless in the analysis of the quality of these waters the BOD test is a necessity parameter, since it is a measure of consumption of oxygen, which is a must for physical life in water.

Technological Faculty.  
University »Đuro Pucar Stari« Banja Luka.  
Yugoslavia

Received September 15. 1988.



*25-godišnjica studija tehnologije u Banja Luci*

**OSNIVANJE I RAZVOJ TEHNOLOŠKOG  
ODSJEKA, ODNOSNO TEHNOLOŠKOG  
FAKULTETA U BANJA LUCI**

Banja Luka, 1988. godine

III g o d i n a

1. Termodinamika s termotehnikom	3 + 2	2 + 2
2. Elementi strojeva	2 + 3	2 + 3
3. Anorganska hernija s tehnologijom II	2 + 0	0 + 8
4. Analitička hernija	0 + 8	-
5. Organska hernija s tehnologijom I i II	3 + 1	3 + 1
6. Tehnička botanika s mikroskopijom	2 + 2	2 + 2
7. Elektrotehnika	2 + 2	2 + 2
8. Osnovi političke ekonomije	-	3 + 0
9. Predvojnička obuka	2 + 0	2 + 0
10. Strani jezik	0 + 2	0 + 2
Ukupno časova:	16 + 20	16 + 20

III g o d i n a

1. Fizikalna hernija I i II	3 + 3	3 + 3
2. Tehnička botanika s mikroskopijom	2 + 3	-
3. Hernija drveta i celuloze	-	2 ^ 6
4. Tehnološki račun	2 + 2	-
5. Anorganska tehnologija	2 + 6	2 + 0
6. Organska hernija sa tehnologijom I i II	3 + 1	3 + 8
7. Tehnološke operacije I i II	3 + 2	4 + 2
8. Osnovi političke ekonomije	2 + 2	0 + 2
Ukupno časova:	17 + 19	14 + 21

IV g o d i n a

1. Tehnologija celuloze	4 + 6	4 + 2
2. Tehnologija derivata celuloze	2 + 2	-
3. Tehnologija papira	-	4 + 2
4. Korozija i zaštita materijala	2 + 2	-
5. Uređaji za mjerenje i regulaciju	2 + 2	2 + 2
6. Ekonomika i organizacija proizvodnje	2 + 1	-
7. Diplomski rad	-	0 + 16
Ukupno časova:	14 + 14	14 + 22

Da bi se izvršila priprema za otvaranje i početak rada Tehničkog fakulteta, odnosno odsjeka, formirana je matičarska komisija u sastavu: predsjednik komisije dr Tihomil Marković, redovni profesor Tehnološkog fakulteta iz Tuzle; članovi dr Aleksandar Damjanović, redovni profesor Elektrotehničkog fakulteta iz Beograda, Mladen Karanović, dipl. inž., direktor Instituta za celulozu iz Banja Luke, Franjo Kalodera, dipl. inž., direktor preduzeća »Rudi Čajavec« iz Banja Luke.

Nakon konstituisanja izabran je prvi Savjet Fakulteta u sastavu: Milorad Popović, predsjednik; članovi: Franjo Kalodera. Fikret Đankić,

## II g o d i n a

1. Termodinamika s termotehnikom	3 + 2	2 + 2
2. Elementi strojeva	2 + 3	2 + 3
3. Anorganska hernija s tehnologijom II	2 + 0	0 + 8
4. Analitička hernija	0 + 8	-
5. Organska hernija s tehnologijom I i II	3 + 1	3 + 1
6. Tehnička botanika s mikroskopijom	2 + 2	2 + 2
7. Elektrotehnika	2 + 2	2 + 2
8. Osnovi političke ekonomije	-	3 + 0
9. Predvojnička obuka	2 + 0	2 + 0
10. Strani jezik	0 + 2	0 + 2
Ukupno časova:	16 + 20	16 + 20

## III g o d i n a

1. Fizikalna hernija I i II	3 + 3	3 + 3
2. Tehnička botanika s mikroskopijom	2 + 3	-
3. Hernija drveta i celuloze	-	2 <sup>-6</sup>
4. Tehnološki račun	2 + 2	-
5. Anorganska tehnologija	2 + 6	2 + 0
6. Organska hernija sa tehnologijom I i II	3 + 1	3 + 8
7. Tehnološke operacije I i II	3 + 2	4 + 2
8. Osnovi političke ekonomije	2 + 2	0 + 2
Ukupno časova:	17 + 19	14 + 21

## IV g o d i n a

1. Tehnologija celuloze	4 + 6	4 + 2
2. Tehnologija derivata celuloze	2 + 2	-
3. Tehnologija papira	-	4 + 2
4. Korozija i zaštita materijala	2 + 2	-
5. Uređaji za mjerenje i regulaciju	2 + 2	2 + 2
6. Ekonomika i organizacija proizvodnje	2 + 1	-
7. Diplomski rad	-	0 + 16
Ukupno časova:	14 + 14	14 + 22

Da bi se izvršila priprema za otvaranje i početak rada Tehničkog fakulteta, odnosno odsjeka, formirana je matičarska komisija u sastavu: predsjednik komisije dr Tihomil Marković, redovni profesor Tehnološkog fakulteta iz Tuzle; članovi dr Aleksandar Damjanović, redovni profesor Elektrotehničkog fakulteta iz Beograda, Mladen Karanović, dipl. inž., direktor Instituta za celulozu iz Banja Luke, Franjo Kalodera, dipl. inž., direktor preduzeća »Rudi Čajavec« iz Banja Luke.

Nakon konstituisanja izabran je prvi Savjet Fakulteta u sastavu: Milorad Popović, predsjednik; članovi: Franjo Kalodera, Fikret Đankić,

Mehmedalija Đonlagić, Ratko Krunić, Ratko Vojnović, Zvonko Miheljić, Borisav Tasić, Mitar Hajduković, R. Lukić, S. Glavnić, B. Ljupša, Jelena Olušić, Branka Sokele i Miljenko Dean. U početku rada vršilac dužnosti dekana bio je drTihomil Marković, a nakon toga su po sljedećem redosljedu, bili dekani: Borisav Tasić, Vojislav Radović, Borisav Tasić, dr Zlata Pavlović, Pavle Ješe. Dužnost sekretara od početka rada Tehničkog fakulteta do 1975. godine, tj. do razdvajanja na Elektrotehnički i Tehnološki fakultet obavljao je Miloš Vojnović, diplomirani pravnik.

Presudnu ulogu u životu i radu Tehnološkog odsjeka Tehničkog fakulteta, kao uostalom u cijeloj Banja Luci i u Bosanskoj Krajini, imao je katastrofalni zemljotres u oktobru 1969. godine. To je bilo vrijeme kada je Odsjek bio već organizaciono konsolidiran i kada su činjeni koraci ka daljem razvoju Odsjeka, odnosno Fakulteta. U prvom momentu nakon zemljotresa je izgledalo da će doći doiprestankairadaJTehnološkog odsjeka, naročito'kada je nekoliko nastavnika i asistenata, neposredno nakon potresa, definitivno napustilo Banja Luku, Potres je izazvao ozbiljna oštećenja zgrade Fakulteta i studentskog doma, tako da je Fakultet, odnosno Tehnološki odsjek, dobio nekoliko ponuda da privremeno (po ugledu na osnovno i srednje obrazovanje u Banja Luci) preseli pojedine godine studija u druge gradove – konkretno u Tuzlu i Sisak.

U dogovoru sa rukovodstvom grada Banja Luke ove ponude nisu prihvaćene iz bojazni da to ne izazove novo osipanje nastavnika, saradnika i studenata. Ovu odluku podržala je i većina studenata. Tako je Fakultet, odnosno Tehnološki odsjek ostao i uz velike poteškoće nastavio s radom, da bi se kasnije potpuno konsolidovao i krenuo uzlaznom linijom razvoja, što je nakon nekoliko godina i dovelo do prerastanja Odsjeka u fakultet, odnosno do osnivanja univerziteta.

Godine 1970. i 1971. su naročito značajne za rad i razvoj Tehnološkog odsjeka Tehničkog fakulteta u Banja Luci, jer tada dolazi do znatnog kadrovske jačanja Odsjeka. Tih godina u Banja Luku su došli već afirmisani univerzitetski nastavnici sa Tehnološkog fakulteta u Tuzli i Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu. Njihovim dolaskom počinje se intenzivno razvijati naučnoistraživački rad na Tehnološkom odsjeku Tehničkog fakulteta u Banja Luci. Tako prof. dr Z. Pavlović, organizira naučni rad na Katedri za analitičku hemiju, prof. dr M. Trkovnik intenzivno razvija istraživanja na području sinteza novih heterocikličnih spojeva sa potencijalnom Fiziološkom aktivnošću, a prof. dr B. Škundrić započinje... L uspješno razvija istraživanja na području homogene i heterogene katalize. Ovi nastavnici okupili fstioko sebe mlade asistente i neke kadrove iz industrije i uveli ih u područja vlastitog naučnoistraživačkog rada. Veći broj ovih, tada mladih ljudi, uspjeli su magistrirati i doktorirati pod mentorstvom spomenutih profesora i sada su nastavnici Tehnološkog fakulteta u Banja Luci.

Školske godine 1971/72. došlo je do formiranja novog smjera Biotehnološko-prehrambenog, tako da od tada Tehnološki odsjek ima dva smjera: Smjer za hemijsku preradu drveta i Smjer biotehnološko-prehrambeni. Osnivanje novog smjera došlo je kao normalna posljedica realizacije plana razvoja prehrambene industrije na području Bosanske Krajine. Naime, u sklopu tog plana predviđen je i znatan razvoj prehrambene industrije, a samim tim se osjetila i potreba za stručnjacima tog profila.

Na ovom smjeru studenti su slušali znanja iz fundamentalnih disciplina (matematika, fizika, hernija i dr.), inženjerskih disciplina (termodinamika, tehnološke operacije i dr.), kao i prehrambene tehnologije.

#### NASTAVNI PLAN TEHNOLOŠKOG FAKULTETA

##### Zajednička nastava

##### I godina

	I semestar			II semestar		
	P	V	L	P	V	L
Matematika	3	3	0	3	3	0
Tehnička fizika	3	2	0	2	1	2
Opšta i anorganska hernija	4	3	0	2	0	3
Analitička hernija				2	0	0
Osnovi marksističkog obrazovanja I	2	1	0	2	1	0
Osnovi narodne odbrane I	2	1	0	1	1	0
Strani jezik	0	2	0	0	2	0
<b>Ukupno časova sedmično:</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>0</b>	<b>12</b>	<b>7</b>	<b>6</b>
Fizička kultura	0	0	2	0	0	2

##### 11 godina

	111 semestar			IV semestar		
	P	V	L	P	V	L
Analitička hernija	2	0	6	0	0	4
Termodinamika i termotehnika	2	2	0	2	2	0
Organska hernija	3	0	0	3	0	6
Elektrotehnika				2	1	0
Elementi mašina sa tehničkim crtanjem	2	3	0			
Osnovi marksističkog obrazovanja 11	2	1	0	2	1	0
Osnovi narodne odbrane II	2	0	0	1	0	I
<b>Ukupno časova sedmično:</b>	<b>13</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>4</b>	<b>11</b>
Fizička kultura	0	0	2	0	0	<b>2</b>

III godina

	V semestar			VI semestar		
	P	V	L	P	V	L
Fizikalna hernija	3	1	3	2	1	3
Tehnološke operacije	3	1	2	3	1	1
Tehnološki račun	2	2	0		-	
<b>Ukupno časova sedmično:</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>4</b>

**1. SMJER HEMIJSKA PRERADA DRVETA I TEHNOLOGIJA HEMIJSKIH VLAKANA**

III godina

<b>Zajednička nastava</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>4</b>
Hernija drveta i celuloze	3	0	1	2	0	5
Hernija makromolekula		-		2	0	2
Tehnička botanika sa mikroskopijom	2	0	2		-	
Odabrana poglavlja organske tehnologije		-		3	0	0
<b>Ukupno časova sedmično:</b>	<b>13</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>12</b>	<b>2</b>	<b>11</b>
Fizička kultura	0	0	2	0	0	2

IV godina

	VII semestar			VIII semestar		
	P	V	L	P	V	L
Tehnologija celuloze	3	0	3	3	0	3
Tehnologija derivata celuloze	2	0	3		-	
Tehnologija papira		-		2	0	3
Tehnologija hemijskih vlakana	2	0	0	3	0	4
Odabrana poglavlja anorganske tehnologije	3	0	5		-	
Korozija i zaštita materijala u hemijskoj industriji	3	0	1		-	
Automatizacija i regulacija		-		2	1	0
Organizacija industrijske proizvodnje		-		2	0	0
<b>Ukupno časova sedmično:</b>	<b>13</b>	<b>0</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>1</b>	<b>10</b>
Fizička kultura	0	0	2	0	0	2
Diplomski rad		-		0	0	5

**2. SMJER BIOTEHNOLOŠKO-PREHRAMBENI**

III godina

	V semestar			VI semestar		
	P	V	L	P	V	L
<b>Zajednički predmeti</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>4</b>
Osnovi biologije		-		2	0	2
Industrijska mikrobiologija	2	0	3		-	

Biohemija	3	0	0	1	0	4
Poznavanja sirovina	-			2	0	1
Biotonska vrijednost i analitika namirnica	-			2	0	0
Ukupno časova sedmično:	13	4	8	12	2	11
Fizička kultura	0	0	2	0	0	2

#### IV godina

	VII semestar			VIII semestar		
	P	V	L	P	V	L
Biotonska vrijednost i analitika namirnica	2	-	6	-	-	
Tehnologija i tehnika hlađenja	2	-	2	-	-	
Tehnologija vode	-		-	2	-	2
Osnovi tehnološkog projektovanja	2		1	-	-	
Automatizacija i regulacija	-		-	2	1	
Organizacija industrijske proizvodnje	-		-	2	-	
Izborni predmeti	3	-	2	3	-	4
Ukupno časova sedmično:	9	-	11	9	I	6
Fizička kultura	-	-	2			2
Diplomski rad						5

Izborni predmeti:

- Tehnologija žita i brašna
- Tehnologija mesa i mesnih proizvoda
- Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda
- Tehnologija voća i povrća
- Tehnologija fermentativnih proizvoda

Iz nastavnog plana se vidi da je nastava na prve dvije godine zajednička i da tek u III godini studija dolazi do razdvajanja.

Od početka rada na Tehnološkom odsjeku su osnovane, kao nastavno—naučne jedinice, pojedine katedre i laboratorije. Dok je postojao samo smjer hemijske prerade drveta bile su katedre:

— za anorgansku, fizikalnu i analitičku herniju sa predmetima: anorganska hernija, anorganska tehnologija, fizikalna hernija, analitička hernija sa odgovarajućim laboratorijama;

— za organsku herniju sa predmetima: organska hernija, organska tehnologija, biohemija, hernija drveta i celuloze, hernija makromolekula i odgovarajuće laboratorije;

— za tehničku botaniku i mikrobiologiju sa predmetima: tehnička botanika, tehnička mikrobiologija, prerada podlužnice i otpadne vode sa odgovarajućim laboratorijama;

— za tehnološke operacije sa predmetima: tehnološke operacije, tehnološki račun, termodinamika i termotehnika, materijali u hemijskoj industriji, projektiranje u hemijskoj industriji sa laboratorijama;

– za tehnologiju celuloze, derivata celuloze i papira sa predmetima: tehnologija celuloze, tehnologija derivata celuloze, tehnologija papira, tehnologija viskoze, dorada i prerada, tehnologija drvovlaknastih ploča sa odgovarajućim laboratorijama.

Ubrzani ekonomski i naučno-tehnološki proces u oblasti ostalih grana hemijske industrije (prerada kože, organske smole, sintetska vlakna, gumarska industrija, zaštita čovjekove okoline) je potakao stvaranje šireg profila diplomiranog inženjera tehnologije sa solidnom fundamentalnom bazom. Zbog toga je 1975. godine smjer za hemijsku preradu drveta transformiran u hemijsko-tehnološki smjer. To je ujedno i godina kada je Tehnološki odsjek Tehničkog fakulteta prerastao u Tehnološki fakultet sa dva smjera: hemijsko-tehnološki i biotehnološki. U tom smislu je koncipiran novi nastavni plan po kome se izvodila nastava. Na postojeća dva smjera su se obrazovali inženjeri hemijske industrije za organsku i anorgansku hemijsku industriju, kao i za prehrambenu oblast. I ovdje je nastava bila za prve dvije godine zajednička i odvijala se prema slijedećem nastavnom planu:

#### NASTAVNI PLAN

	I semestar			II semestar		
	P	T	E	P	T	E
1. Matematika	2	3	-	3	3	-
2. Tehnička fizika I i II	3	2	-	3	1	2
3. Opšta i anorganska hemija I i II	3	4	-	2	-	2
4. Analitička hemija I	-	-	-	2	-	-
5. Tehničko crtanje	-	2	-	-	-	-
6. Osnovi marksističkog obrazovanja I i II	2	-	-	2	1	-
7. Osnovi narodne odbrane I	2	-	-	1	-	1
8. Strani jezik	-	2	-	-	3	-
	12	13	0	12	8	5
Fizičko vaspitanje	-	-	-	-	-	-
	III semestar			IV semestar		
	P	T	E	P	T	E
1. Matematika III	2	2	-	-	-	-
2. Analitička hemija II	2	1	4	-	-	4
3. Organska hemija I i II	4	-	1	2	-	5
4. Termodinamika	-	-	-	5	2	-
5. Elementi mašina sa konstrukcionim materijalima	4	1	-	-	-	-
6. Elektrotehnika	-	-	-	3	1	-
7. Osnovi marksističkog obrazovanja III i IV	2	-	-	1	-	1
8. Osnovi narodne odbrane II	2	-	-	1	-	1
	16	4	5	11	4	10
Fizičko vaspitanje	-	-	2	-	-	2



SMJER HEMIJSKO-TEHNOLOŠKI

	V semestar			VI semestar		
	P	T	E	P	T	E
1. Termotehnika	2	2	-	-	-	-
2. Fizikalna hernija sa elektrohemijom I i II	2	2	2	4	2	4
3. Tehnološki račun	1	3	-	-	-	-
4. Tehnološke operacije I i II	3	2	2	2	2	3
5. Anorganska tehnologija I	-	-	-	3	1	-
6. Organizacija i ekonomika industrijskih preduzeća	-	-	-	3	1	-
	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>12</b>	<b>16</b>	<b>7</b>
Fizičko vaspitanje	-	-	2	-	-	2
	VII semestar			VIII semestar		
	P	T	E	P	T	E
1. Anorganska tehnologija II	2	-	5	-	-	-
2. Organska tehnologija I i II	3	1	-	2	-	5
3. Hemijsko inženjerstvo	2	-	2	-	-	-
4. Projektovanje u hemijskoj industriji	-	-	-	2	2	-
5. Održavanje postrojenja u hemijskoj industriji	-	-	-	2	-	2
6. Automatizacija i regulacija	3	1	-	-	-	-
7. Tehnologija ili predmet po izboru	3	-	2	4	-	3
	<b>13</b>	<b>2</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>10</b>
Fizičko vaspitanje	-	-	-	-	-	-
Diplomski rad	-	-	-	-	-	-

Studenti upisuju jednu od izbornih tehnologija (od 11 predloženih tehnologija) ili izborni predmet (7 predloženih izbornih predmeta).

SMJER BIOTEHNOLOŠKO-PREHRAMBENI

	V semestar			VI semestar		
	P	T	E	P	T	E
1. Termotehnika	2	2	-	-	-	-
2. Fizikalna hernija I i II	2	1	2	2	1	2
3. Tehnološke operacije I i II	3	2	-	2	-	2
4. Tehnološki račun	1	3	-	-	-	-
5. Osnovi biologije	2	-	3	-	-	-
6. Biohemija I i II	2	-	-	3	-	3
7. Prehrambene sirovine	-	-	-	2	-	2
8. Opšta i industrijska mikrobiologija I	-	-	-	2	-	2
9. Biotonska vrijednost i analitika namirnica	-	-	-	2	-	-
	<b>12</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>13</b>	<b>1</b>	<b>11</b>
Fizičko vaspitanje	-	-	-	-	-	2

	VII semestar			VIII semestar		
	P	T	E	P	T	E
1. Opšta i industrijska mikrobiologija II	2	-	3			
2. Biotonska vrijednost i analitika namirnica II	2	-	5			
3. Tehnologija vode u prehrambenoj industriji	2	-	2			
4. Projektovanje u hemijskoj industriji	-	-	-	2	2	-
5. Održavanje postrojenja u hemijskoj industriji	-	-	-	2	-	2
6. Automatizacija i regulacija	3	1	-	-	-	-
7. Organizacija i ekonomika industrijskih preduzeća				3	1	-
8. Tehnologija po izboru I	3		2	3	-	3
9. Tehnologija po izboru II				3	-	2
	12	1	12	13	3	7
Fizičko vaspitanje	-	-	2	-	-	2
Diplomski rad						9

#### Tehnologija po izboru I

1. Tehnologija žita i brašna
2. Tehnologija voća i povrća
3. Tehnologija mesa i mesnih prerađevina
4. Tehnologija krompira i šećerne repe
5. Tehnologija fermentativnih proizvoda
6. Tehnologija prerade otpadnih voda organske industrije

#### Tehnologija po izboru II

1. Tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda
2. Tehnologija ulja i masti
3. Tehnologija gotove hrane sa osnovama društvene ishrane
4. Tehnologija stočne hrane
5. Tehnologija duvana
6. Tehnologija ribarstva

Osnovna programska orijentacija za hemijsko-tehnološki smjer bila je usmjeravanje kroz izborne tehnologije u IV godini studija u cilju obrazovanja specijaliziranih stručnjaka. Stručnjaci ovog profila su našli svoje mjesto u hemijskoj procesnoj industriji, u institutima iz hemijsko-tehnološke oblasti, kao i u ustanovama koje se bave problematikom zaštite životne sredine. Nakon dvije godine, tačnije januara 1977. godine, ova dva smjera su prerasla u odsjeka, tj. u Hemijsko-tehnološki odsjek (HTO) i Biotehnološko-prehrambeni odsjek (BTO). Republički sekretarijat za obrazovanje, nauku, kulturu i fizičku kulturu Sarajevo, svojim rješenjem br. UP-I-04-612/6. od 4. juna 1975. godine, dao je saglasnost za početak rada Tehnološkog fakulteta u Banja Luci u škol. 1975/76. godini. Statut Fakulteta je donesen 1976. godine. Neposredno prije osnivanja ovom Fakultetu je dodijeljena polovina prostora zgrade bivše Više poljoprivredne škole u Banja Luci. Preseljenjem u nove, znatno veće i prikladnije prostorije, stvoreni su povoljniji uslovi kako za naučno-nastavni,



Zgrada Tehnološkog fakulteta u Banja Luci useljena 1976. godine

tako i za naučno-istraživački rad. Konsolidovan je kadrovski potencijal a u SIZ-u nauke, SIZ-u za visoko obrazovanje, privredi i društvu vladali su povoljni uslovi za nabavku opreme i organizovanje naučno-istraživačkog rada. U periodu do 1980. godine nabavljena je najznačajnija oprema i stvoreni uslovi za bolje organizovanje rada na Fakultetu. Statutom iz 1980. godine rad na Fakultetu organizovan je kroz zavode, kao osnovne organizacione jedinice, i to:

- Zavod za herniju i hemijsku tehnologiju
- Zavod za biotehnologiju i prehrambenu tehnologiju, i
- Zavod za hemijsko inženjerstvo.

Zavodi su organizovani na osnovu rada laboratorija za pojedine oblasti kako naučno-nastavnog rada i naučno-istraživačke djelatnosti, a ovakva organizacija Fakulteta omogućila je intenziviranje naučno-istraživačkog rada, naročito u saradnji sa privredom. U tom periodu za nastavu iz određenih tehnologija i inženjerskih disciplina birani su istaknuti stručnjaci iz privrede koji su stekli odgovarajuća naučna zvanja. Ovim je ostvareno veće otvaranje Fakulteta prema privredi i stvorena je mogućnost za svestraniju saradnju.

Usljed naglog razvoja industrije i potrebe za stručnim kadrom, javila se potreba za obrazovanjem stručnjaka u industriji. Naime, veliki broj srednjeg stručnog kadra, koji iz raznih razloga nije mogao nastaviti redovno školovanje, tokom rada došao je na takva radna mjesta na kojima se tražilo

više znanja i viši stupanj obrazovanja. Iz tih razloga došlo je do osnivanja centra u Fabrici celuloze i papira »Matroz« iz Sremske Mitrovice, gdje je od 19 upisanih u škol. 1968/69. god. završilo studije 5 polaznika. U Fabrici sulfatne celuloze i papira »Natron« u Maglaju, u škol. 1977/78. god. također je organizovan centar za vanredni studij gdje je od 28 polaznika studij završilo 13.

Posljednjih godina pokrenuta je inicijativa od strane tekstilne industrije BiH, za osnivanje studija tekstilne struke. Ovaj Fakultet je izradio elaborat o društveno-ekonomskoj opravdanosti prerastanja usmjerenja za tekstilno inženjerstvo u odsjek. Predložene su programske osnove i nastavni plan za studij tekstilnog inženjerstva na osnovu zajedničke nastave u prve dvije godine sa postojećea dva odsjeka. Rješenjem Republičkog komiteta za obrazovanje, nauku, kulturu i fizičku kulturu, br. UP-3-612-90/88. od 5.4.1988. godine, data je saglasnost za početak rada Odsjeka za tekstilno inženjerstvo od škol. 1987/88. godine, tako da je te godine upisano na ovom odsjeku 100 studenata u I godinu studija. U fazi formiranja i opremanja je Zavod za tekstilno inženjerstvo, kao organizaciona jedinica pri Fakultetu u cilju efikasnijeg naučno-nastavnog, naučno-istraživačkog rada i saradnje sa tekstilnom industrijom. U prvoj polovini 1988. godine Fakultet je završio inoviranje programskih osnova i nastavnih planova gdje se studij tehnologije od škol. 1988/89. godine izvodi po novom nastavnom planu i traje 9 semestara u kome vremenu se planira i izrada diplomskog rada.

Broj studenata na studiju tehnologije u Banja Luci nije nikada bio velik, kretao se do 500 prvi put upisanih studenata. Iako se posljednjih godina povećava broj studenata koji se upisuju na I godinu studija, zbog težine studija i napuštanja studija, broj studenata u višim godinama, kao i broj diplomiranih praktično je konstantan. U tabeli 1. prikazanje broj diplomiranih studenata po godinama i odsjecima-smjerovima.

Tabela 1. — Broj diplomiranih studenata tehnologije po odsjecima na Tehničkom, odnosno Tehnološkom fakultetu u Banja Luci od 1965-1988. godine

	SKPD <sup>1</sup>	KTO	BTO	u k u p n o
1965.	3	—	—	3
1966.	7	—	—	7
1967.	10	—	—	10
1968.	9	—	—	9
1969.	16	—	—	16
1970.	19	—	—	19
1971.	31	—	—	31
1972.	41	—	—	41
1973.	31	—	—	31

1974.	30	-	-	30
1975.	34	-	1	35
1976.	45	2	9	56
1977.	9	18	16	43
1978.	5	11	18	34
1979.	-	25	4	29
1980.	-	23	U	34
1981.	1	12	5	18
1982.	1	21	7	29
1983.	2	38	16	56
1984.	-	13	7	20
1985.	-	37	14	51
1986.	-	20	11	31
1987.	-	15	20	35
1988. <sup>2</sup>	-	19	18	37
U k u p n o	294	254	157	705

<sup>1</sup> Tehnološki smjer za hemijsku preradu drveta

<sup>2</sup>Zaključno sa 1.7.1988. godine

Početak studija tehnologije je bio rezultat potreba udruženog rada Bosanske krajine u kojoj se tadašnji razvoj hemijske industrije uglavnom bazirao na hemijskim tehnologijama vezanim za preradu drveta, tako da je bilo logično da prvi kadrovi dođu na Fakultet iz industrije prerade drveta (D. Dodig, I. Mlakar, B. Sokele, E. Sokele). Ovakva kadrovska orijentacija je omogućila da se relativno brzo, pored nastavnog rada, počne razvijati naučno-istraživački rad vezan uz rješavanje problema iz domena hemijske prerade drveta.

Tokom godina, popunjavanjem Fakulteta nastavnim kadrom i dolaskom većeg broja mladih kadrova, kao i stvaranjem vlastitog kadra, počinje se intenzivnije razvijati naučni rad na Fakultetu, posebno prerastanjem Tehnološkog odsjeka u Fakultet 1975. godine. U tom periodu se naučni rad razvija u okviru izrade naučno-istraživačkih projekata financiranih putem SLZ-a nauke, projekata rađenih za potrebe udruženog rada, izrade magistarskih i doktorskih radova, koji su rađeni po katedrama, odnosno u posljednje vrijeme po Zavodima.

Od osnivanja Odsjeka za hemijsku preradu drveta (1969. godine) pa do prerastanja u Tehnološki fakultet 1975. godine, na Fakultetu su kao nastavnici u stalnom radnom odnosu radili:

1. I. Bačić
2. D. Dodig
3. V. Đuričković
4. S. Erak
5. S. Gojković
6. M. Hajduković

7. P. Ješe
8. H. Kadenić
9. J. Malešević
10. Ž. Malić
11. B. Martić
12. I. Mlakar
13. N. Mulalić
14. Z. Pavlović
15. Z. Pocrnjić
16. V. Radović
17. M. Sekulović
18. B. Sokele
19. E. Sokele
20. M. Stefanović
21. S. Sunarić
22. B. Škundrić
23. B. Tasić
24. M. Trkovnik

U honorarnom radnom odnosu u izvođenju nastave su sudjelovali:

1. Z. Bakarić
2. A. Bišćević
3. M. Bravar
4. Đ. Deželić
5. N. Dozet
6. T. Đurđević
7. M. Džinić
8. B. Jakšić
9. Z. Jurić
10. A. Jurilj
11. A. Kohout
12. S. Kovač
13. B. Kunst
14. M. Laćan
15. S. Lugomer
16. T. Marković
17. M. Mildner
18. I. Perišin
19. E. Pletikosa
20. Z. Protić
21. Z. Pujić
22. B. Škundrić
23. H. Švajger
24. S. Türk
25. A. Vehabović
26. R. Vojnović

U istom periodu kao asistenti u stalnom radnom odnosu su radili:

1. M. Cincović
2. N. Čegar
3. Đ. Davidović

4. S. Desančić
5. N. Đankić
6. S. Ibrahimbegović
7. N. Ilišković
8. K. Hot
9. B. Klet
10. Z. Kragulj-Popović
11. M. Kuleš
12. M. Lošić-Španić
13. S. Mutić-Šajnović
14. A. Marinčić
15. J. Marinčić
16. M. Perenčević
17. E. Salaj
18. V. Sefić-Hadžović
19. M. Stipančić
20. V. Stojanović
21. R. Stojnić-Đudić
22. Z. Stunić
23. J. Škundrić-Penavin
24. M. Solaja
25. H. Talović
26. J. Vindakijević

Danas je u stalnom radnom odnosu na Fakultetu 19 doktora nauka, 8 magistara i jedan akademik iz područja hemijskih nauka, prof. dr Mladen Trković.

Nastavnici i saradnici u stalnom radnom odnosu su:

1. mr Cincović Miroslav, asistent
2. dr Čegar Nedeljko, docent
3. mr Davidović Asima, asistent
4. dr Davidović Đurađ, docent
5. dr Dodig Dragica, vanr. profesor
6. dr Đudić Rađana, docent
7. mr Grujić Radoslav, asistent
8. dr Ibrišagić Zinaida, docent
9. dr Ilišković Nadežda, docent
10. dr Kuleš Mirko, vanr. prof.
11. mr Kitan Derviš, asistent
12. mr Maksimović Milorad, asistent
13. dr Mirjanić Dragoljub, vanr. prof.
14. dr Mulalić Nedžad, vanr. prof.
15. dr Pavlović Zlata, red. prof.
16. dr Pocrnjić Zvonimir, red. prof.
17. mr Popović Zora, asistent
18. Rajilić Zoran, asistent pripr.
19. dr Stunić Zlatko, vanr. prof.
20. dr Sajnović Svjetlana, asistent
21. dr Škundrić Branko, red. prof.

22. dr Škundrić Jelena, docent
23. dr Solaja Miloš, docent
24. dr Spanić Mirjana, docent
25. dr Tabaković Ibro, red. prof.
26. akademik dr Trkovnik Mladen, red. prof.
27. mr Vindakijević Jasna, asistent
28. mr Sladojević Slavica, asistent
29. dr Zmarić Slavko, predavač
30. Zukanović Osman, asistent pripr.

Razvojem hemijske industrije u BiH i potreba za višim nivoom obrazovanja kadrova, nakon prethodnih konsultacija sa pojedinim radnim organizacijama i institucijama, škol. 1978/79. godine organizovan je postdiplomski studij »Metode organske sinteze i analize« sa 22 polaznika. Voditelj studija prof. dr Ibro Tabaković okupio je veći broj istaknutih naučnih radnika iz Banja Luke, Ljubljane, Zagreba i Beograda, koji su učestvovali u nastavi ovog postdiplomskog studija.

NASTAVNI PLAN POSTDIPLOMSKOG STUDIJA:  
»METODE ORGANSKE SINTEZE I ANALIZE«

I godina (I . II semestar)	škol. godina 1978/79.
Odabrana poglavlja organskih reakcija	30 sati
Odabrana poglavlja hemijske kinetike	20 sati
Stereohemija sa konformacionom analizom	16 sati
Asimetrične sinteze u organskoj herniji	10 sati
Temelji teorijske organske hernije	16 sati
Mehanizmi organskih reakcija	20 sati
<hr/>	
II godina (III, IV semestar)	škol. godina 1979/80.
Hernija heterocikla	30 sati
Spektroskopske metode u organskoj herniji	30 sati
Elektroanalitičke metode u organskoj herniji	20 sati
Kromatografske metode u herniji	20 sati
Magistarski rad	60 sati

Školske godine 1983/84. , pod rukovodstvom prof. dr Stanka Rozgaja, organizovan je postdiplomski studij »Hemijskog inženjerstva« sa 27 polaznika.



NASTAVNI PLAN POSTDIPLOMSKOG STUDIJA:  
»HEMUSKO INŽENJERSTVO«

1 godina (I. II semestar)	škol. godina 1983/84.
Matematičke metode u hem. inženjerstvu	20 sati
Termodinamika realnih procesa	20 sati
Korištenje računara u hem. inženjerstvu	15 sati
Operacijski fenomeni I	25 sati
Modeliranje u hem. inženjerstvu	15 sati
Projektovanje u procesnoj industriji	15 sati
Teorija hemijskih i elektrohemijskih reaktora	30 sati
Operacijski fenomeni II	30 sati
II godina (III. IV semestar)	Škol. godina 1984/85.
Teorija korozije i zaštite	20 sati
Dostignuća u čišćenju otpadnih voda	20 sati
Planiranje i tehnoekonomsko rukovođenje procesima	20 sati
Izborni predmet uz magistarski rad	20 sati
Metodologija naučno-istraživačkog rada	15 sati
Magistarski rad	60 sati

Treba posebno istaknuti Laboratorij za organsku herniju i biohemiju, kao i Laboratorij za fizikalnu herniju, gdje je u posljednjih 10 godina izrađen veći broj magistarskih i doktorskih radova. U tabeli 2 i 3 dat je popis odbranih magistarskih i doktorskih radova, a približno isti broj magistarskih i doktorskih radova urađen je na ovom fakultetu, ali odbranjen na drugim Univerzitetima.

Tabela 2. — Popis magistarskih radova izrađenih na postdiplomskom studiju Tehnološkog fakulteta

Reci. br.	Prezime i ime	Godina odbrane	Naslov magistarsko« rada (mentor rada)
1.	Saničanin Živko	1982.	Sinteza nekih derivata benzo-tiazina i fenotiazina i njihovo elektrohemijsko ponašanje (I. Tabaković)
2.	Abdulređa Nadir	1985.	Akumulacija toplote faznim prelazom (Z. Stunić)
3.	Issa Ibrahim	1985.	Brzina reakcije kao funkcija reakcijskog medija (B. Škundrić)
4.	Lazić Vinko	1985.	Neke mogućnosti miješanja kaučuka sa ligninom (M. Kuleš)
5.	Bahtović Ibro	1986.	Uticaj sastava sirovine na bitumen visokog indeksa penetracije (N. Adler, Zagreb)
6.	Jović Miroslav	1986.	Sinteze novih keljiva za papir (I. Tabaković)

7. Halkić Esad	1987.	Uticaj Na <sub>2</sub> S kao inhibitora na koroziju konstrukcionih materijala pri regeneraciji amonijaka u procesu proizvodnje sode po SOLVAY-evom postupku (N. Latifagić, Tuzla)
8. Subotić Dušan	1987.	Studiranje formiranja polimernih kompleksa: templejt polimerizacije i polimer-polimer interakcije (B. Škundrić)
9. Cincović Miroslav	1988.	Aproksimacija eksperimentalnih hemijsko-inženjerskih podataka ortogonalnim polinomima funkcijama uz upotrebu elektronskih računara (M. Ušćumlić, Beograd)

Tabela 3. — Popis disertacija odbranih na Tehnološkom fakultetu u Banja Luci

Red. br.	Prezime i ime	Godina odbrane	Naslov disertacije (mentor rada)
1.	Oruč-Čustović Saliha	1974.	Ponašanje nikla i Ni (II) hidroksida u vodenoj otopini NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> i Cu <sup>2+</sup> -iona u ovisnosti o pH otopine sa aspekta analitičke i elektro-kemijske termodinamike (Z. Pavlović)
2.	Miljanović Vojislav	1976.	Uticaj nekih hemijskih kontaminanata iz atmosfere na proces fruktifikacije (M. Trkovnik)
3.	Filipović Nadan	1978.	Izolacija i istraživanje djelovanja delta-9-tetrahidrokanabinaola aktivnog principa iz hašiša i marihuane na neke neuro-hemijske funkcije živih organizama (M. Trkovnik)
4.	Tabaković Katmerka	1980.	Sinteza novih heterocikla kondenziranih u položaju 3.4 na kumarinskoj jezgri (M. Trkovnik)
5.	Grubačić Miroslav	1983.	Prilog proučavanju optimiziranja funkcionalnog modela rashladne mreže sa osvrtom na područje Bosanske krajine (M. Gugušević-Đaković, Beograd)
6.	Čegar Nedeljko	1983.	Katalitička konverzija etanola i 3,3-DMB-l na nekim zeolitnimj oksidnim katalizatorima (B. Škundrić)
7.	Penavin-Škundrić Jelena	1983.	Kinetika reakcije amida s vodom u mješovitim rastvaračima. Studij strukture medija (B. Škundrić)
8.	Spanić Mirjana	1984.	Neki kinetički aspekti dehidratacije primarnih i sekundarnih C <sub>3</sub> i C <sub>4</sub> alifatskih alkohola na zeolitima. (B. Škundrić)
9.	Đudić Rađana	1986.	Sinteze nekih novih 3-supstituiranih i 3.4-kondenziranih derivata kumarina (M. Trkovnik)
10.	Saničanin Živko	1986.	Anodna sinteza heterocikla sa kiseonikom. kao heteroatomom (I. Tabaković)

Broj naučnih radova, koje jedna naučno-istraživačka radna organizacija objavi u domaćoj i stranoj naučnoj literaturi, predstavlja jedan od sigurnih pokazatelja njene uspješnosti. Za Tehnološki fakultet u Banja Luci, numerički opis toga pokazatelja dat je u tabeli 4., dok slike 1, 2 i 3 prikazuju grafičke podatke sakupljene u tabeli.

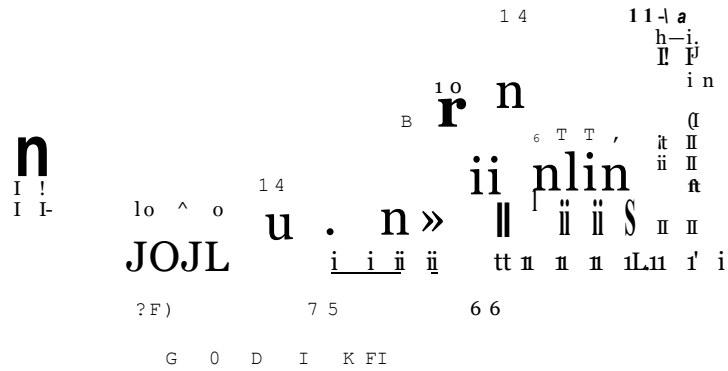
Tabela 4. – Naučne publikacije nastavnika i saradnika Tehnološkog fakulteta objavijene u domaćoj i stranoj naučnoj štampi u periodu 1963.–1987. godine

G o d i n a	Publikacije u		U k u p n o
	domaćim	inostranim	
1963.	0	0	0
1964.	0	0	0
1965.	0	0	0
1966.	8	0	8
1967.	2	1	3
1968.	0	0	0
1969.	5	1	6
1970.	2	0	2
1971.	3	0	3
1972.	2	1	3
1973.	6	0	6
1974.	4	4	8
1975.	2	2	4
1976.	0	4	4
1977.	4	0	4
1978.	8	3	11
1979.	10	5	15
1980.	7	7	14
1981.	14	5	19
1982.	6	2	8
1983.	7	9	16
1984.	7	9	16
1985.	20	12	32
1986.	14	8	22
1987.	12	11	23
UKUPNO	143	84	227

Iz slika 1 i 2, uočljive su četiri faze u naučnom radu Fakulteta, pri čemu je svaka trajala oko pet do šest godina.

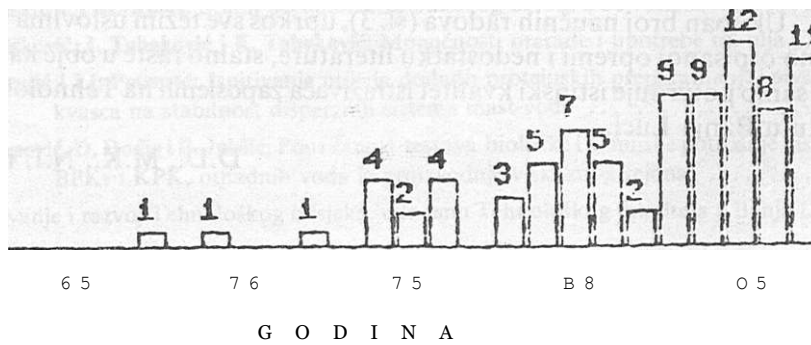
# h u c i

20



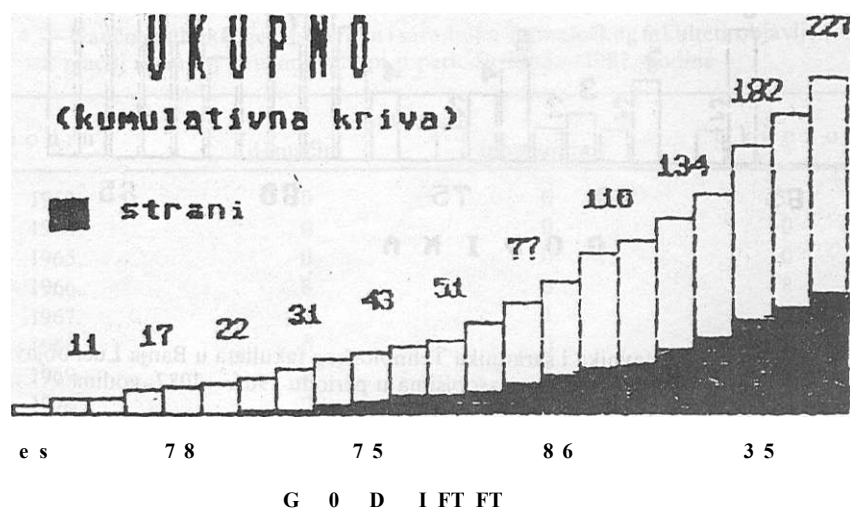
si. i. - Broj radova nastavnika i saradnika Tehnološkog fakulteta u Banja Luci objavljen u domaćim naučnim i stručnim časopisima u periodu 1963.–1987. godina

# S U H I



SI. 2. — Broj radova nastavnika i saradnika Tehnološkog fakulteta u Banja Luci objavljenih u stranim naučnim časopisima u periodu 1963.–1987. godina

Pored toga, svaka faza donosi veći broj naučnih radova u odnosu na onu prethodnu, kako u domaćim tako i u inostranim naučnim časopisima. Periodičnost je uslovljena dolaskom novih, kvalitetnih naučnih radnika iz drugih sredina kao i izrastanjem vlastitog, mlađeg naučnog kadra.



SI. 3. — Ukupan broj radova nastavnika i saradnika Tehnološkog fakulteta u Banja Luci objavljen u periodu 1963.—1987. godina

Ukupan broj naučnih radova (si. 3), uprkos sve težim uslovima rada, praktično otpisanoj opremi i nedostatku literature, stalno raste u obje kategorije, što samo potvrđuje istinski kvalitet istraživača zaposlenih na Tehnološkom fakultetu u Banja Luci.

D.D., M.K., N.I. i Z.S.

## SADRŽAJ

<b>J. Savić, G. Aćamović-Doković i M. Savić:</b> Konstante stabilnosti 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-1-karboksilato-kompleksa indijuma(III) . . . . .	3
<b>M. Savić i J. Savić:</b> Ponašanje pirazolonske boje tartrazina i benzotiazolne boje titan-žutog u sulfatno-kiselim i vodenim rastvorima . . . . .	7
<b>V. Durkin i B. Radović:</b> Kiselinsko-bazne osobine rozolne kiseline u vodenim i miješanim sistemima voda-metanol i voda-etanol . . . . .	13
<b>N. Čegar, B. Škundrić, M. Španić i J. Penavin:</b> Konverzija dietiletera na Y zeolitima . . . . .	19
<b>J. Penavin, B. Škundrić, N. Čegar i M. Španić:</b> Radiusi aktiviranog kompleksa u reakciji kiselinske hidrolize amida u mješovitim rastvaračima . . . . .	29
<b>S. Mutić-Šajnović:</b> Teorijski aspekt makro- i mikrokinetike kloriranja sulfitne celuloze, kao objekta matematičkog modeliranja . . . . .	35
<b>J. Vindakijević, B. Lovreček i Z. Pavlović:</b> Voltametrijski studij sistema rotirajuća Zn elektroda/elektrolit . . . . .	45
<b>Đ. Davidović i R.R. Adžić:</b> Mehanizam reakcije elektrohemijskog izdvajanja zlata . . . . .	53
<b>Lj. Krstulović i M. Karšulin:</b> Korozija kemijski aktiviranog željeza . . . . .	65
<b>M. Trkovnik, M. Kuleš, D. Kitan i M. Ismaili:</b> Reakcije 4-hidroksi-kumarinil-3-sulfohlorida sa aminokiselinama . . . . .	73
<b>M. Kuieš, R. Đudić i M. Trkovnik:</b> Sinteza benzopiranopirimidina i benzopiranoimidazola reakcijama 4-klornitrokumarina . . . . .	79
<b>A. Nikolin, M. Kekić, B. Nikolin i N. Kristan:</b> Sinteza derivata piridin-4-aldehida . . . . .	87
<b>M. Maksintović i A. Nikolin:</b> Izolacija i određivanje strukture glikozida iz sjemena <i>Mirabilis jalapa</i> L . . . . .	93
<b>K. Dursun i T. Minić:</b> Izdvajanje i prečišćavanje transferina ribljeg seruma . . . . .	99
<b>N. Ilišković i M. Kuleš:</b> Studij predhidrolize bukovog drveta SCh-vodom . . . . .	103
<b>N. Ilišković, I. Tabaković i K. Tabaković:</b> Mogućnosti prerade i upotrebe tal-ulja . . . . .	113
<b>R. Grujić i Lj. Petrovtić:</b> Ispitivanje uticaja dodatih proteinskih preparata soje i pivskog kvasca na stabilnost disperznih sistema mast-voda . . . . .	125
<b>Z. Popović, D. Dodig i B. Jakšić:</b> Pouzdanost testova biološke i kemijske potrošnje kisika, BPK <sub>5</sub> i KPK, otpadnih voda iz proizvodnje viskoznog rejonu . . . . .	133
Osnivanje i razvoj Tehnološkog odsjeka, odnosno Tehnološkog fakulteta u Banja Luci . . . . .	C 1

## CONTENTS

<b>J. Savić, G. Aćamović-Đoković and M. Savić:</b> The stability constants of 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexane-1-carboxylate complexes of Indium(III) . . . . .	3
<b>M. Savić and J. Savić:</b> The comportement of the pyrazolic dye tartrazine and the benzthiazolic dye titan yellow in aqueous and mixed water-sulphuric acid solutions . . . . .	7
<b>V. Đurkin and B. Radović:</b> The acid-base characteristics of the rosolic acid in aqueous and mixed water-methanol and water-ethanol solutions. . . . .	13
<b>N. Čegar, B. Škundrić, M. Španić and J. Penavin:</b> Conversion of diethylether over Y zeolites. . . . .	19
<b>J. Penavin, B. Škundrić, N. Čegar and M. Španić:</b> The radii of activated complexes for acid catalysed hydrolyses of amides in mixed solvents. . . . .	29
<b>S. Mutić-Šajnović:</b> Theoretical aspect of the macro- and microkinetics of the sulfite cellulose chlorination, as the <b>object of the mathematical modelling</b> . . . . .	35
<b>J. Vindakijević, B. Lovreček and Z. Pavlović:</b> Voltammetry of the system rotating Zn electrode—electrolyte . . . . .	45
<b>D. Davidović and R.R. Adžić:</b> Mechanizm of gold electrodeposition reaction . . . . .	53
<b>Lj. Krstulović and M. Karšulin:</b> Corrosion of the chemically coated iron . . . . .	65
<b>M. Trkovnik, M. Kuleš, D. Kitan and M. Ismaiii:</b> Reactions of 4-hydroxycoumarinyl-3-sulfochlorides with amino acids and amines. . . . .	73
<b>M. Kuleš, R. Đudić and M. Trkovnik:</b> Synthesis of the benzopyranopyrimidines and benzopyranoimidazoles with the reactions of the 4-chloronitrocoumarins. . . . .	79
<b>A. Nikoiin, M. Kekić, B. Nikolin and M. Kristan:</b> Derivatives of pyridin-4-aldehyde ..	87
<b>M. Maksimović and A. Nikolin:</b> Isolation and structure analysis of new glycoside from the seeds of <i>Mirabilis jalapa</i> L . . . . .	93
<b>K. Dursun and T. Minić:</b> Separation and partial characterization of transferrin from fish serum . . . . .	99
<b>N. Ilišković and M. Kuleš:</b> Study of beech wood prehydrolysis by sulphur dioxide-water . . . . .	103
<b>N. Ilišković, I. Tabaković and K. Tabaković:</b> The <i>possibilities of tall oil</i> processing and use . . . . .	113
<b>R. Grujić and Lj. Petrović:</b> Examining <i>of influence of added protein preparations of soy and of beer yeast</i> on stability of disperse system fat-water. . . . .	125
<b>Z. Popović, D. Dodig and B. Jakšić:</b> Reliability of the biochemical oxygen demand, BOD, and chemical oxygen demand, COD, tests in the examination of the waste water from viscose rayon production. . . . .	133
Information . . . . .	x j

H E M I J S K I      I N S T I T U T  
PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA

Vojvode Putnika 43  
71000 Sarajevo  
Tel.: 071/640-246

NAUČNO-ISTRAŽIVAČKA RADNA ORGANIZACIJA KOJA SE BAVI  
ISTRAŽIVANJIMA:

- t> sa područja malotonažne sinteze anorganskih i organskih jedinjenja
- t> na području hernije plemenitih metala  
(izdvajanje iz otpadnog materijala i prečišćavanje plemenitih metala  
do stepena visoke čistoće)
- t> na području uništavanja i prevođenja visoko toksičnih materijala u netoksične,  
sa mogućnošću daljeg korišćenja
- t> na području hemijskog održavanja energetskih postrojenja.



Ovaj svezak Glasnika – štampan je uz finansijsku pomoć  
Samoupravne interesne zajednice nauke Bosne i Hercegovine

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: Grafički atelje »LARGO«  
Sarajevo, Trg Pere Kosorića 6, tel.: 652-242  
Za štampu: Nusret Mokrović