

YU ISSN 0367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIČARAI TEHNOLOGA
BOSNE I HERCEGOVINE

36/37

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1989-1990

Glasnik han. i teh. BiH

GHTBAB 36-37 3-128 A1-A3

27. 07.1991.

YU ISSN 0367-4444

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

HEMIÖÄRAITEHNOLOGA
BOSNE IHERCEGOVINE

36/37

SARAJEVO
YUGOSLAVIA
1989-1990

Glasnik hem. i teh. BiH

GHTBAB 36-37 3-128 A1-A3

27. 07.1991.

BULLETIN OF THE CHEMISTS AND TECHNOLOGIST
SOCIETY OF BOSNIA AND HERZEGOVINA

Sarajevo, Yugoslavia

Volume 36 37 (1989-90)

Izdaje Savez hemičara i tehnologa, Bosne i Hercegovine

REDAKCIONI ODBOR - EDITORIAL BOARD

Glavni urednik - Editor

Krunoslava Dursun

Pomoćni urednici - Assistant Editors

Mirko Kulč, Slavoljub Perdića, Arif Salkić

Sekretar - Secretary

Dragutin Murko

Članovi redakcionog odbora - Members of the Editorial Board

Merzuk Cacan, Borivoje Galić, Vera Durkin, Ana Nikolin, Zdravko Pujić

Članovi savjeta redakcije - Members of the Editorial Committee

**E. Atlić, Š. Hrasnica, M. Kekić, L. Materić, V. Milićević,
M. Omanović, A. Papo, 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 BAKRA (13)

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

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

Primljeno 8. oktobra 1990.

Konstante stabilnosti kompleksa bakra (II) sa D(-)-1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-1-karboksilatom određene su potenciometrijski metodom mjerenja koncentracije slobodnog bakra u rastvorima kompleksa. Mjerenja su vršena u vodenim rastvorima konstantne ionske jakosti $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$ (NaClO₄) i uz konstantnu temperaturu od $(298,2 \pm 0,1) \text{ K}$. Konstante stabilnosti ispitivanih kompleksa određene su Fronaeus-ovom grafičkom metodom, a zatim rafinisane primjenom Gauss Z programa.

U okviru istraživanja stabilnosti kompleksa Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), In(III) i iona zamnoalkalnih metala sa 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilatom^M, u ovom radu su potenciometrijski određene konstante stabilnosti kompleksa Cu(II) sa ovim ligandom. Dosadašnja ispitivanja su pokazala da prisustvo cikloheksanskog prstena u molekulu hidroksikarboksilat-liganda ne utiče povoljno na stabilnost kompleksa, vjerovatno zbog povećanja voluminoznosti liganda i steričke konfiguracije cikloheksanskog prstena.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sve hemikalije korištene u ovom radu, način pripreme rastvora i određivanje njihovih koncentracija opisani su u ranijim radovima⁴.

Za određivanje konstanti stabilnosti ispitivanih kompleksa primijenjena je metoda potenciometrijske titracije kod koje je ravnotežna koncentracija slobodnog liganda određivana indirektno na osnovu mjerenja koncentracije hidrogen-iona u rastvorima pufera i rastvorima metalnih kompleksa. Titracije su vršene primjenom Fronaeusove⁵ titracione tehnike sa dvije polućelije u seriji. Za mjerenje koncentracije H⁺-iona puferskih rastvora u referentnoj polućeliji

korišćena je hinhidronova elektroda, dok je, radi sprečavanja eventualnog nastajanja kompleksa Cu(II) sa hidrohionom, za mjerenje koncentracije H⁺-iona u polučeliji s rastvorom Cu(n>-kompleksa upotrijebljena staklena elektroda "ORION" model 91-01-00. Prije svake titracije staklena elektroda je kalibrirana pomoću puferkih rastvora poznatog pH, a nagib krive E=f(pH) iznosio je 59,1 mV. Koncentracija metalnog iona za vrijeme titracije bila je konstantna (0,050 mol dm⁻³), dok je koncentracija Uganda varirana. Mjerene elektromotorne sile E_{AB} i E_{AC} bile su stabilne i kod ponovljenih titracija mogle su se reprodukovati unutar 0,2 mV. Mjerenja su vršena na "Ionalyzeru" proizvodnje "ORION" model 81, s preciznošću mjerenja ±0,1 mV.

Kumulativne konstante stabilnosti kompleksa određene su Fronaeusovom⁶ grafičkom metodom, a grafički dobijene vrijednosti konstanti zatim su rafinisane pomoću računara primjenom programa Gauss Z prema R. S. Tobiasu⁷. Način izračunavanja, aparatura i oznake upotrijebljene u ovom radu opisani su detaljno ranije^{1,9}.

REZULTATI I DISKUSIJA

Eksperimentalni rezultati E_{AB} i E_{AC} dobijeni kao srednje vrijednosti tri ponovljene titracije i izračunate vrijednosti [L] i n prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Titracija Cu²⁺ sa 1,3,4,5-teuahidroksicikloheksankarboksilatom
 $[H]_a=0,01019 \text{ mol dm}^{-3}$, $(CM)O=0,050 \text{ mol dm}^{-3}$, $(C_H)_0=6,3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $(CL)O=0,89169 \text{ mol dm}^{-3}$, $\alpha=0,541$, $V_0=10,00 \text{ cm}^3$

V/cm ³	E _{AB} /mV	E _{AC} /mV	[L]/mol dm ⁻³	n
0,20	79,50	126,94	0,0028	0,290
0,30	80,27	126,50	0,0044	0,429
0,40	81,84	126,30	0,0062	0,559
0,50	83,34	126,20	0,0081	0,683
0,60	85,35	126,20	0,0104	0,797
0,70	86,72	126,20	0,0127	0,909
0,80	88,50	126,10	0,0154	1,008
0,90	90,14	126,10	0,0183	1,101
1,00	92,65	126,14	0,0222	1,172
1,20	96,34	126,19	0,0301	1,302
1,40	99,14	126,20	0,0385	1,414
1,60	101,52	126,22	0,0473	1,507
1,80	103,44	126,24	0,0563	1,587
2,00	105,17	126,32	0,0656	1,653
2,50	108,37	126,47	0,0886	1,789
3,00	110,97	126,69	0,1120	1,868
3,50	112,60	127,02	0,1323	1,970
4,00	114,14	127,24	0,1536	2,020
4,50	115,30	127,40	0,1733	2,063
5,00	116,09	127,52	0,1910	2,119
5,50	117,00	127,63	0,2097	2,129
6,00	117,70	127,70	0,2271	2,141
6,50	118,30	127,83	0,2429	2,162
7,00	118,80	127,90	0,2581	2,176
7,50	119,13	128,03	0,2725	2,188
8,00	119,70	128,10	0,2862	2,196
8,50	120,03	128,20	0,2986	2,218
9,00	120,40	128,30	0,3110	2,223
9,50	120,70	128,40	0,3224	2,237
10,00	121,05	128,40	0,3354	2,225

Grafički i računski određene vrijednosti kumulativnih konstanti stabilnosti kompleksa i njihove standardne greške date su u tabeli 2.

Tabela 2.
Konstante stabilnosti kompleksa bakra(II)
sa 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-1-karboksilat

Konstanta	Vrijednost $\log \beta_n$ dobijena grafički	Vrijednost dobijena računski \pm standardna greška
$\log(^i/\text{mol}^j \text{dm}^k)$	2,06	2,12 \pm 0,01
$\log ^i / \text{m o r W}$	3,56	3,58 \pm 0,01
$\log < p_3 / \text{mol dm}$	3,79	3,74 \pm 0,02

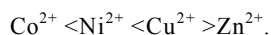
Rezultati pokazuju da u ispitivanom području koncentracije slobodnog liganda (do oko 0,3 mol dm⁻³) bakar(II) sa tetrahidroksicikloheksankarboksilat-ligandom gradi tri kompleksa relativno male stabilnosti.

Na osnovu dobijenih konstanti stabilnosti može se vidjeti da su kompleksi bakra(II) sa 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilat manje stabilni od odgovarajućih kompleksa bakra(II) sa 2-hidroksiacetatom, 2-hidroksipro-pionatom i 2-hidroksi-2-metilpropionatom¹⁰ i da je red stabilnosti kompleksa bakra(II) sa ovim hidroksikarboksilat-ligandima u skladu s baznošću liganda, tj-

1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilati <2-hidroksi-acetati <2-hidroksipro-pionati <2-hidroksi-2-metilpropionati

Manjoj stabilnosti tetrahidroksicikloheksankarboksilato-kompleksa bakra(II) vjerovatno doprinosi i voluminoznost i sterička konfiguracija ovog liganda, tako da ni prisustvo četiri hidroksil-grupe u njegovon molekulu nisu mogle na ovaj red stabilnosti primjetno uticati.

Upoređivanjem konstanti stabilnosti 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksankarboksilato-kompleksa bakra(II) sa ranije određenim konstantama stabilnosti kompleksa nekih prelaznih metala sa ovim ligandom^{1,2} takode se može vidjeti da u potpunosti važi poznati "prirodni red" stabilnosti Irving-Williamsa'



LITERATURA

1. G. Doković i J. Savić, Glasnik hem. i teh. BiH, 27/28 (1980-81) 13
2. J. Savić and M. Savić, Glasnik hem. i teh. BiH, 26 (1979) 5
3. J. Savić, G. Aćamović-Đoković i M. Savić, Glasnik hem. i teh. BiH, 34/35 (1987/88) 3
4. J. Savić, G. Doković i M. Savić, Glasnik hem. i teh. BiH, 29/30 (1982-83) 15
5. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 6 (1952) 100
6. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 4 (1950) 72

7. R.S.Tobias and M. Yasuda, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1307
8. J. Savić and M. Savić, *Glasnik hem. i teh. BiH*, 19/20 (1971-72) 31, *ibid.* 21/22 (1973-74) 25
9. H. Thun and F. Verbeek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1813
10. A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Volume 3: Other Organic Ligands, Plenum Press, New York, 1977
11. H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3192

SUMMARY

THE STABILITY CONSTANTS OF THE COPPER(II) COMPLEXES WITH 1,3,4,5-TETRAHYDROXYCYCLOHEXANE-1-CARBOXYLATE

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

The stability constants of 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexane-1-carboxylate complexes of copper(II) were obtained potentiometrically by determining the concentration of the free ligand in complex solutions. The measurements were performed in a perchlorate medium of a constant ionic strength $I=2,00 \text{ mol dm}^{-3}$ and a constant temperature of $(298,2 \pm 0,1) \text{ K}$. The stability constants were evaluated by Fronaeus' graphical method and refined using the least square procedure "Gauss Z". The following values of cumulative stability constants were obtained:

$$\log K_1 / (\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3) = 2,12 \pm 0,01; \log K_2 / (\text{mol}^{-2} \text{ dm}^6) = 3,58 \pm 0,01 \\ \text{and } \log K_3 / (\text{mol}^{-3} \text{ dm}^9) = 3,74 \pm 0,02.$$

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

Received October 15. 1990.

GLASNIK HEMIČARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, 36/37 (1989-90)
BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG., Sarajevo
(Yugoslavia) 36/37 (1989-90)

GHTBH 132

YU ISSN 0367.4444
54.43:543.422
Original Scientific Paper

RAVNOTEŽE BAZNIH TRIARILMETANSKIH BOJA VIKTORUA PLAVO
4R I VIKTORUA PLAVO B U SULFATNO-KISELIMI VODENIM
RASTVORIMA

M. Savić i J. Savić

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

Primljeno 15. marta 1991.

Spektrofotometrijski su ispitane neke spektralne i kiselinsko-bazne osobine baznih triarilmetanskih boja Viktorija plavo 4R i Viktorija plavo B u rastvorima širokog područja aciditeta od koncentrovane sulfatne kiseline do koncentrovanih rastvora natrijum-hidroksida. Ispitani su pojavni oblici boja i određene njihove konstante kiselosti.

Viktorija plavo 4R i Viktorija plavo B su bazne difenil-naftil-metanske boje s ariliranom para-amino grupom na naftilnom supstituentu. Analitičku primjenu nalaze kao bojeni katjoni kod ekstrakciono-fotometrijskih određivanja anjonskih halogenido-kompleksa niza metala. Zato je od analitičkog interesa poznavanje nekih njihovih spektralnih i kiselinsko-baznih osobina koje su u ovom radu ispitivane.

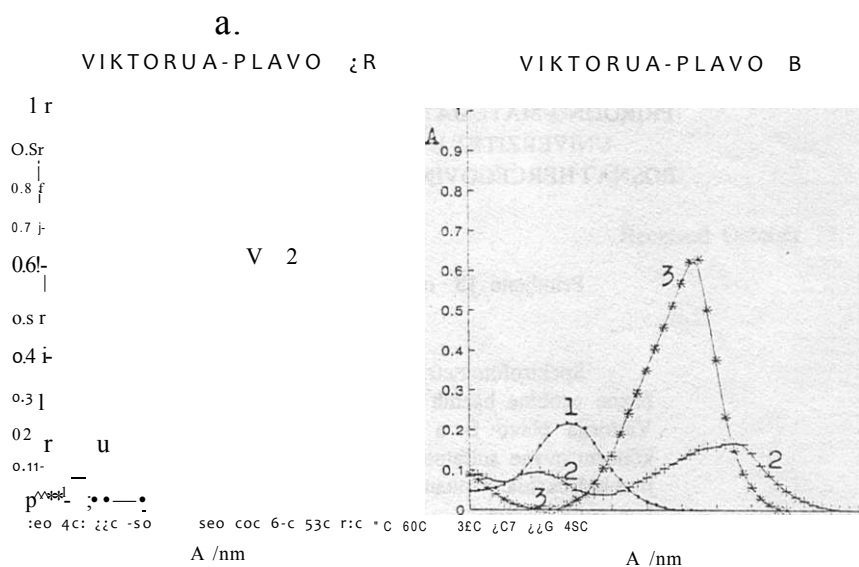
EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivana boja Viktorija plavo 4R (Basic Blue 8, CI 42563, C₃₄H₄M₂CIN₃, M_r=520,12) bila je proizvodnje "Merck", a Viktorija plavo B (Basic Blue 26, CI 44045, C₃₃H₃₂CIN₃, M_r=506,10), proizvodnja "Fluka".

Ostale hemikalije, aparatura, način rada i izračunavanja bili su isu kao i u ranijim radovima¹.

REZULTATI I DISKUSIJA

Istraživane boje se u ispitivanoj oblasti aciditeta pojavljuju u četiri obojena i jednom bezbojnom obliku. Na si. 1. su prikazani apsorpcioni spektri tri bojena oblika, dok za obojeni oblik koji počinje da se pojavljuje u najkiselijoj sredini nije mogao biti snimljen apsorpcioni spektar jer taj oblik ni u najkiselijoj ispitivanoj sredini još ne prevladuje u rastvoru.



Slika 1.- Apsorpcioni spektri rastvora ispitivanih boja koncentracije $2,0 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ (b=1 cm).

Krive 1 - Spektar H₂B³⁺ - oblika; krive 2 - spektar HB²⁺ oblika; krive 3 - spektar B⁺ - oblika ispitivanih boja.

Tabela 1. Pojavni oblici boja, r.ljubi makalauai apsorpcije i konstante kiselosti

Boja	Strukturalna formula				
VIKTORIJA PLAVO 4R					
Pojavni oblici	H^+	H^+	H^+	H^+	$(H^+)^3$
Boja	naran- džast	plavo- zelen	ljubi- čast	bezbojan talog	
λ _{max} /nm	450	620-625	590		
pK	-10,648±0,003	-0,46±0,006	1,94±0,01	10,98±0,04	pK (30H) - 5,02±0,04
VIKTORIJA PLAVO 3					
Pojavni oblici	H_3^+	H^+	H^+	H^+	$(H^+)^3$
Boja	naran- džast	zelen	plavo- ljubičast	bezbojan talog	
λ _{max} /nm	470	660, 440, 370	620		
pE _a	-9,50±0,02	-0,59±0,03	1,48±0,03	8,17±0,02	pK _{sp} (BOK) - 5,53±0,02

U tabeli 1. su, pored strukturne formule, prikazani pojavni oblici boja, njihova vjerovatna jonska stanja, boja, talasna dužina maksimuma apsorpcije, kao i vrijednosti izračunatih konstanti kiselosti pojava oblika (izraženih kao pKa). Oznaka B u uopštenim formulama pojava oblika označava osnovni dio molekula boje.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 1. se vidi da se obje boje u ispitivanoj oblasti aciditeta javljaju u četiri obojena katjonska oblika i jednom bezbojnom neutralnom i slabo rastvorncm karbinolnom obliku. Proširenje sistema konjugovanih veza zamjenom jednog fenilnog supstuenta na centralnom C - atomu sa naftilnim, treba da izaziva batohromno pomjeranje u spektru, što se može i uočiti poredjenjem položaja maksimuma apsorpcije ispitivanih boja i boje Metil-violet¹, koja im je strukturno slična.

Ariliranje para-amino grupe izaziva takode značajne efekte, pa za razliku od Metil-violeta, kod istraživanih boja ne dolazi do nastajanja leuko-oblika, što može značiti da ariliranje para-amino grupe stabilizuje molekul boje prema redukciji u leuko-oblik. Ariliranje para-amino grupe izgleda da dovodi i do nastajanja tetrakatjonskog oblika u najkiselijoj sredini, dok se takav oblik ne pojavljuje kod Metil-violeta.

Eksperimentalno dobijene vrijednosti pK« pojedinih pojava oblika ispitivanih boja pokazuje dosta grubu linearnost u zavisnosti od naboja oblika, što je zapaženo i kod nekih ranije ispitivanih boja^{2,3}. Uporedivanjem kiselinske jačine na osnovu dobijenih vrijednosti pKa, najveća se razlika uočava između tetra- i monokatjona dviju boja, što bi se moglo pripisati uticaju metilne grupe u molekulu Viktorija plavog 4R, kao jedinoj strukturnoj razlici između ove dvije boje.

LITERATURA

1. M. Savie i J. Savie, Glas. hem. tehn. BiH 29/30 (1982-83) 3
2. M. Savie i J. Savie, Glas. hem. tehn. Maked. 7 (1989) 179
3. M. Savie i J. Savie, Glas. hem. tehn. BiH 34/35 (1987-88) 7

SUMMARY

THE EQUILIBRIA OF BASIC TRIARYLMETHANE DYES VICTORIA BLUE 4R AND VICTORIA BLUE B IN AQUEOUS AND MIXED WATER-SULPHURIC ACID SOLUTIONS

M. Savie and J. Savie

The spectral and the acid-base properties of basic triaryl-methane dyes Victoria Blue 4R and Victoria Blue B in aqueous and mixed water-sulphuric acid solutions were explored by measuring the absorption spectra and the curves absorbance vs. H_0 or pH in the range acidity from the concentrated sulphuric acid to concentrated sodium hydroxide solutions. The values of the acidity constants for the individual acidic species of the investigated dyes were calculated.

FACULTY OF SCIENCES,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
SARAJEVO
YUGOSLAVIA

Received March 15. 1991.

SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE NIOBIJA(V)
SA ARSENAZO III

E. Ruždić, V. Vatrejak-Velagić

PRIRODNO-MATEMATSKI FAKULTET,
V. PUTNIKA 43, SARAJEVO

Primljeno 10. oktobra 1990.

Niobium(V) može da gradi obojeni kompleks sa arsenazo III pa se na osnovu toga ova reakcija preporučuje za spektrofotometrijsko određivanje. Reakcija se odvija u kiseloj otopini, a kiselost se reguliše pomoću kloridne kiseline. Optimalna vrijednost koncentracije kiseline iznosi $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Boja nagrađenog kompleksa je ljubičasta, a maksimum apsorpcije je kod 604 nm. Sam ligand ima maksimum apsorpcije kod 534 nm. Beerov zakon može se primjeniti u koncentracijskom području od 1 do $20 \text{ } \mu\text{g Nb/cm}^3$. Na mjerenu apsorpciju djeluju neke kiseline i njihovi anioni (H_2SO_4 , H_3PO_4) a takode i neki metalni joni (Mo, W, Ti, V).

Arsenazo III je diazo boja i može se koristiti kao ligand za građenje helata različitih metala. Metal se vezuje na azo grupu, -OH grupe i kisele grupe $-\text{AsO}(\text{OH})_2$. Tako nastaju peteročlani ili šesteročlani prstenovi. U tim kompleksima molski omjer M:L može biti 1:1 ili 1:2, što ovisi od eksperimentalnih uvjeta (pH ili koncentracije reagensa). Arsenazo III predložen je za spektrofotometrijsko određivanje nekih elemenata (Sc, Th, U, Zr, Hf i rijetke zemlje)^{1,2,3,4}. Boja ovih kompleksa je zelena.

U ovom radu predlaže se korištenje arsenazo III kao reagensa za spektrofotometrijsko određivanje niobija(V) iz otopina koje sadrže vinsku ili oksalnu kiselinu.

EKSPERIMENTALNI DIO

Standardne otopine niobija(V)

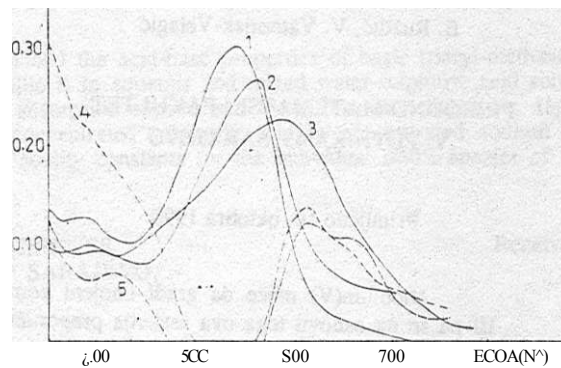
Sp'eže istaloženi hidratizirani niobium(V)oksid rastvori se u vinskoj ili oksalnoj kiselini. Vinsko kisela otopina nije stabilna pa se kao stabilizator dodaje 1 cm timola masenog udjela 1%. Oksalno kisela otopina stabilna je neograničeno dugo. Koncentracija otopina određena je isparavanjem određene zapremine rastvora u Pt lončiću na blagom plamenu i žarenjem suhog ostatka kod 900°C do Nb₂O₅. Oksalno kisela otopina ima koncentraciju $1,076 \times 10^2 \text{ mol dm}^{-3}$, a vinsko kisela $9,18 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$.

Otopina indikatora

Natrijeva so arsenazo III (Merck, p.a.) otopi se u vodi. Napravi se otopina koncentracije $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Stabilnost otopine je ograničena pa se uvijek priprema svježa otopina.

Ispitivanje uslova građenja kompleksa

Snimljeni su spektri indikatora konc. $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ kod različitih vrijednosti pH otopine. Isto tako su snimani i spektri kompleksa. Otopina metala i indikatora mješana je u omjeru 1:2 i varirana je kiselost. Snimljeni spektri u području od 400 do 750 nm prikazani su na slici 1.

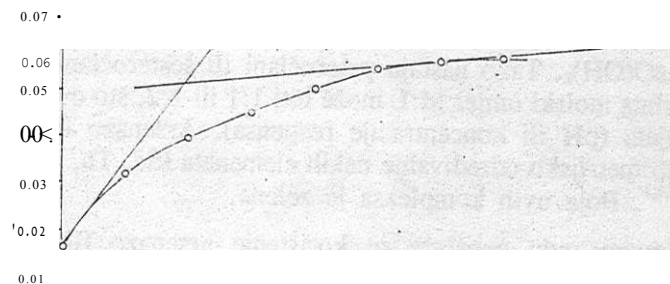


Slika 1. Apsorpcioni spektri u otopinama različitog pH.

Spektar indikatora (—•): kriva 1 konc. HCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, kriva 2 pri pH 7, kriva 3 pri pH 10.

Spektar kompleksa (—): kriva 4 konc. HCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, kriva 5 konc HCl 6 mol dm^{-3} .

Sastav kompleksa određen je metodom molskog omjera. Koncentracija indikatora držana je konstantna ($5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) a koncentracija metala je varirana. Kiselost otopine podešena je sa HCl tako da njena koncentracija iznosi $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$). Rezultati su prikazani na slici 2.



Slika 2. Kriva molskog omjera

Smetnje nekih kiselina i metalnih jona

Otopini koja sadrži metal i indikator u omjeru 1:2 i HCl konc. 0,1 mol dm⁻³ dodavane su različite koncentracije H₂SO₄, H₃PO₄ ili njihovih soli i mjerene apsorbancije kod 604 nm. Istoj otopini dodavani su i neki metalni joni. Rezultati mjerenja prikazani su u tabelama I i n.

Tabela I. Smetnje aniona na mjerenu apsorbanciju.

A⁰«« otopine (6 fig Nb/cm³) iznosi 0,144

	(NH ₄) ₂ SO ₄	A	H ₂ SO ₄	A	KH ₂ PO ₄	A	H ₃ PO ₄	A
koncentracija <i>fig/ cm³</i>	0,50	0,126	0,50	0,094	0,50	0,012	0,50	0,000
	0,30	0,111	0,10	0,130	0,30	0,011	0,10	0,084
	0,10	0,117	0,05	0,131	0,10	0,067	0,05	0,102
	0,05	0,137	0,01	0,133	0,05	0,111	0,01	0,127

Tabela H. Smetnje kationa na mjerenu apsorbanciju.

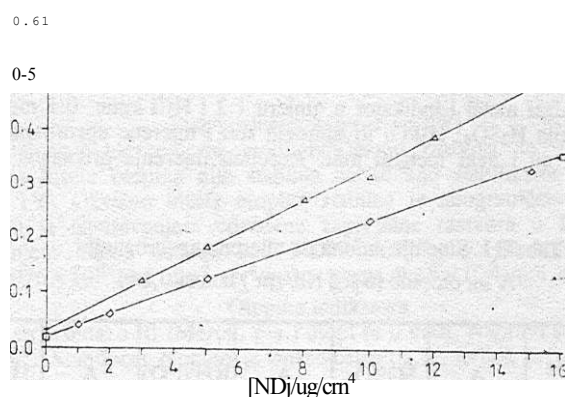
A⁰«*} otopine (6 fig Nb/cm³) iznosi 0,144

	Mo	A	W	A	Ti	A	V	A
koncentracija <i>μg/cm³</i>	1	0,132	1	0,150	1	0,175	1	0,153
	2	0,157	2	0,163	2	0,187	2	0,149
	5	0,157	5	0,170	5	0,223	5	0,145
	10	0,157	10	0,186	10	0,228	10	0,142

Kalibraciona kriva

Rastvori za kalibracionu krivu pripremaju se na slijedeći način: u odmjerne sudove od 100 cm³ pipetira se određena zapremina standardne otopine niob(V) tako da područje koncentracije varira od 1 do 16 fig Nb/cm³, tome se doda 10 cm³ otopine arsenazo III i HCl čija koncentracija u konačnoj otopini treba da iznosi 0,5 mol dm⁻³. Kriva je prikazana na slici 3.

Mjerenja apsorbancije vršena su na spektrofotometru PAY UNICAM SP - 1800 u odnosu na slijepu probu koja sadrži indikator i HCl u istoj koncentraciji kao i u baždarnim rastvorima.



Slika 3.

Kalibracione krive. V kompleks Nb(V) u oksalnoj kiselini, O kompleks niobija (V) u vinskoj kiselini.

REZULTATI I DISKUSUA

Miješanjem otopine niobija(v) sa arsenazo III dolazi do promjene boje otopine iz malina crvene u ljubičasto crvenu. Kod većih koncentracija komponenata i višeg pH izdvaja se talog. To ukazuje na mogućnost građenja kompleksa niobija(V) sa arsenazo III. Najprije je ispitivano područje kiselosti u kojem nastaje kompleks. Sa slike 1. se vidi da apsorpcioni spektar indikatora u širokom području kiselosti (konc. kiseline između 10 do 0,1 mol dm⁻³) ima malina crvenu boju i apsorpcioni maksimum kod 534 nm. Iza toga boja se mijenja, odnosno položaj apsorpcionog maksimuma pomjera prema višim vrijednostima talasne dužine. Sa druge strane, apsorpcioni spektar kompleksa se mijenja sa promjenom kiselosti. Ako se koncentracija kiseline kreće do 0,5 mol dm⁻³ na spektru se dobije jedan maksimum kod 604 nm. Ukoliko je kiselost veća, na pr. konc. 1 do 6 mol dm⁻³ na spektru se pojavljuje još jedan maksimum. Na osnovu dobivenih podataka za radne otopine izabrana je kloridna kiselina koncentracije 0,5 mol dm⁻³. Korištenjem metode molskih omjera, slika 2., određen je stehiometrijski sastav kompleksa. Nađen je odnos M:In=1,5:1. Na osnovu krive se također može zaključiti da kompleks nema veliku stabilnost što bi svakako bilo dobro odrediti. Određivanju niobija smetaju neki anioni. Ispitivan je utjecaj sulfatne i fosfatne kiseline, kao i njihovih aniona. Ove kiseline su odabrane zato što se koriste za rastvaranje ili za kompleksiranje. Kako se vidi iz tabele I. smetnje su naročito izražene u prisustvu fosfatne kiseline i njenih aniona. Određivanje se preporučuje u prisustvu kloridne kiseline. Anioni kao oksalat i tartarat ne smetaju. Ova činjenica je značajna budući da se oksalna i vinska kiselina često dodaju radi boljeg rastvaranja uzoraka koji sadrže niobij (metali, čelik, stijene). Također je nađeno da određivanju mogu smetati i neki metalni joni. Odabrani su oni koji često prate niobij u raznim uzorcima. Rezultati prikazani u tabeli II pokazuju da molidben i vanadij utječu na mjerenu apsorbanciju i moraju

biti u vrlo niskim koncentracijama. Volfram povećava mjerenu vrijednost proporcionalno sa povećanjem koncentracije, a titan smeta već kod koncentracije 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Za određivanje niobija preporučuje se korištenje baždarne krive. Krive prikazane na slici 3. pokazuju da oksalna kiselina povećava osjetljivost. Molarna apsorptivnost, ϵ , izračunata iz nagiba krive ima vrijednost: 2138 $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ u vinski kiseljoj otopini, a 2997 $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ u oksalno kiseljoj otopini. Ovakva osjetljivost nije dobra ali je ipak bolja nego ona koja se postiže metodom atomske apsorpcione spektroskopije. Beerov zakon vrijedi u području koncentracija od 1 do 16 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

LITERATURA

1. Savin S B., *Zav. Lab.*, 29, (1963) 131
2. Cerkezov A. I., Alihov H. M., *Zhur. Anal. Khim.*, 19 (1964) 1067
3. Karlova Z. K., Silajeva H. P., Pirova Z. I., *Zhur. Anal. Khim.*, 21 (1966) 1133
4. Savin S. B., *Dan SSSR*, 127 (1959) 1231
5. Ruždić E., Braičević N., *Inorg. Chim. Acta*, 88 (1984) 99
6. Brničević N., Dordević C., *Less Com. Metals*, 45 (1976) 45

SUMMARY

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NIOBIUM (V) BY ARSENAZO III

E. RuMé, V. Vatreňjak-Velagić

Niobium(V) can form the chelate complex with arsenazo III. This reaction is suggested for their spectrophotometric determination. It proceeds in the solution of HCl with concentration has been 0.5 mol dm^{-3} . The colour of complex is violet red and its absorption maximum is at 604 nm but the absorption maximum of the ligand is at 534 nm. Beer's law is obeyed in the concentration range from 1 to 20 $\mu\text{g Nb}/\text{cm}^3$. Some acids like H_2SO_4 , H_3PO_4 and their anions affect the absorbance as well as some cations like Mo, W, Ti, V.

FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO
SARAJEVO
YUGOSLAVIA

Received, October 10. 1990.

GLASNIK HEMIČARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, 36/37 (1989-90)
BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG., Sarajevo
(Yugoslavia) 36/37 (1989-90)

GHTBH 134

YU ISSN 0367.4444

543.54:546.882

Note

ADSORPCIA NIOBIA(V) NA ANIONSKIM IZMJENJIVAČIMA

E. Ruždić, M. Hajdar

PRIRODNO-MATEMATSKI FAKULTET,
V. Putnika 43, 71 000 Sarajevo

Primljeno 10. oktobra 1990.

Anionski kompleks niobija(V) u vinskoj kiselini adsorbuje se na jako bazni izmjenjivač. Korišteni su izmjenjivači Dowex 1 i Amberlit IRA 402 u Cl⁻ ili OH⁻ formi. Na oba tipa izmjenjivača adsorbuje se više od 98% niobija. Elucija je vršena sa otopinama HCl+NaF (konc. 2,2 mol/dm³ i 0,1 mol/dm³) ili HNO₃+HF (konc. 5 mol/dm³ i 0,2 mol/dm³). Nađeno je da prvo sredstvo (HCl+NaF) efikasnije eluira adsorbovani metal.

Niobium(V) u vodenim otopinama hidrolizira i polimerizira te gradi različite niobate ovisno o pH otopine. Hidroliza i polimerizacija može se smanjiti ili izbjeći vezivanjem niobija u kompleks sa nekim organskim ligandima. Za naša ispitivanja su korištene otopine u vinskoj kiselini gdje je niobium prisutan u formi dimernog aniona formule Nb₂O₂(C₄H₄O₆)₂⁻. Ovakav anionski kompleks adsorbuje se na anionskom izmjenjivaču pa se na taj način može odvojiti iz otopine u kojoj su prisutni neki drugi kationi. U literaturi je poznato korištenje izmjenjivača za odvajanje niobija iz nekih materijala. Uzorci se rastvaraju u fluoridnoj kiselini što znači da se niobium nalazi kao anionski fluorokompleks. Češće se preporučuju kationski izmjenjivači² na kojima ostaju adsorbirani prateći kationi a niobium prolazi u rastvor. Za adsorpciju na anionskim izmjenjivačima preporučuju se jako bazni izmjenjivači a kao sredstvo za eluciju fluoridna kiselina ili oksalna kiselina³. U ovom radu ispitivane su mogućnosti odvajanja niobija pomoću anionskog izmjenjivača te desorpcija vezanog spoja pogodnim sredstvom za eluciju.

EKSPERIMENTALNI DIO

Otopina niobija(V)

Otopina niobija(V) u vinskoj kiselini pripravljena je na način kako je opisano u literaturi⁴. Napravljen je rastvor koncentracije 1 mg/cm^3 koji je služio kao radni rastvor.

Kvantitativno određivanje niobija

Za kvantitativno određivanje korištena je spektrofotometrijska metoda sa brompirogalol crvenim⁵. Baždarna kriva rađena je za područje koncentracije od 0,1 do $0,4/\mu\text{g/cm}^3$. Mjerenja apsorbancije vršena su na spektrofotometru PAY UNICAM SP - 1800.

Pripremanje ionoizmjenjivačke kolone

Za sorpciju su korišteni jako bazni anionski izmjenjivači Dowex 1 u kloridnoj ili hidroksidnoj formi, ili Amberlit IRA 402 u hidroksidnoj formi. Izmjenjivačka kolona je bila od polietilena dužine 25 cm i unutarnjeg prečnika 1,2 cm.

Za prevođenje izmjenjivača u hidroksidnu formu korišten je rastvor NaOH konc. 2 mol dm^{-3} (100 cm^3), a za regenerisanje izmjenjivača i prevođenje u kloridnu formu rastvor koji sadrži HCl konc. $0,12 \text{ mol dm}^{-3}$ i NaCl konc. $1,7 \text{ mol dm}^{-3}$. Elucija sorbiranog niobija vršena je rastvorom koji sadrži HCl konc. $2,2 \text{ mol dm}^{-3}$ i NaF konc. $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, ili rastvorom $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ konc. 5 mol dm^{-3} prvog i $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ drugog.

Sorpcija niobija(V) na anionskom izmjenjivaču

Otopina niobija(V) propušta se preko anionskog izmjenjivača u kloridnoj ili hidroksidnoj formi. Brzina kapanja je $2 \text{ cm}^3/\text{min}$. Nakon prolaska rastvora kolona se izapere vodom i u tom rastvoru određuje neadsorbirani dio niobija spektrofotometrijski. Rezultati su prikazani u tabeli I.

Tabela I

Adsorpcija anionskog kompleksa niobija(V) na jako baznim anionskim izmjenjivačima.
Kolona dužine 25 cm i prečnika 1,2 cm.

	propušteno Nb [mg]	neadsorb. Nb [mg]	neadsorb. Nb [%]
Izmjenjivač Dowex 1 u Cl ⁻ formi	20	0,23	1,16
Izmjenjivač Dowex 1 u OH ⁻ formi	20	0,37	1,85
Izmjenjivač Amberlit IRA 402 u OH ⁻ formi	5	0,063	1,26

Elucija niobija(V) sa izmjenjivača

Za eluciju je korištena smjesa HCl i NaF u kojoj je konc. HCl 2,2 mol dm⁻³ a NaF 0,1 mol dm⁻³ ili smjesa HNO₃ i NaF (konc. kiseline 5 mol dm⁻³ i konc. NaF 0,2 mol dm⁻³). Određeni volumen reagensa propušan je preko kolone istim režimom kapanja. Eluat je sabiran i u njemu određivan sadržaj niobija spektrofometrijski. Rezultati su prikazani u tabeli II. i tabeli III.

Tabela II
Eluiranje niobija(V) rastvorom: HCl konc. 2,2 mol dm⁻³ i NaF konc. 0,1 mol dm⁻³

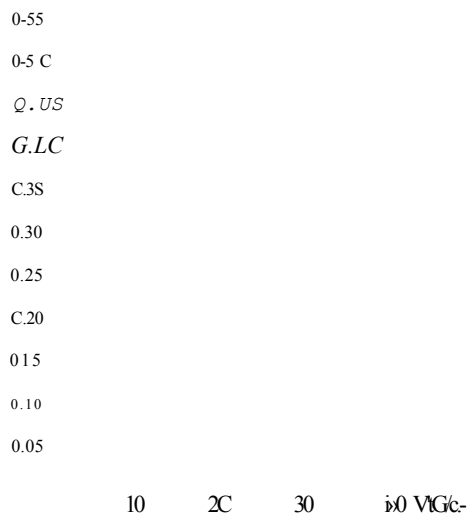
	masa adsorb. Nb mg	volumen eluenta cm ³	masa eluir. Nb mg	udio eluiranog %
Izmjenjivač Dowex 1 u Cl ⁻ formi	18,84	80	2,46	13,1
Izmjenjivač Dowex 1 u OH ⁻ formi	18,13	80	3,37	18,6
Izmjenjivač Amberlit IRA 402 u OH ⁻ formi	4,94	100	2,87	58,1

Tabela III
Eluiranje niobija(V) sa izmjenjivača Dowex 1 u OH⁻ formi.
Eluent je smjesa HNO₃ konc. 5 mol dm⁻³ i NaF konc. 0,2 mol dm⁻³. Propušteno 20 mg Nb.

Red. broj	volumen eluenta cm	masa eluir. Nb mg	udio eluiranog Nb %
1	100	3,42	
2	100	1,90	
3	100	1,47	
4	100	1,13	
5	100	1,17	
6	100	1,13	
7	100	1,12	
Ukupno	700	11,34	57,76

Eluciona kriva

Preko izmjenjivačke kolone (Dowex 1) u kloridnoj formi propušen je rastvor koji sadrži 20,0 mg niobija(V) u vinskoj kiselini. Brzina kapanja je 2 cm /min. Kolona je izaprana vodom da se ukloni nesorbirani dio (1,16%) i višak vinske kiseline. Nakon toga kontinuirano je propušan rastvor za eluiranje (HCl + NaF koncentracija kako je gore navedeno) konstantnom brzinom protoka (2 cm³/min). Eluat je sakupljan u porcijama po 10 cm³ i određivana koncentracija niobija u svakoj porciji. Nacrtna je dijagram c(Nb)=f(V) prikazan na slici 1.



Slika 1. Eluciona kriva

REZULTATI I DISKUSIJA

Anionski kompleks niobija(V), $\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}_5$, može se vezati na jako bazni anionski izmjenjivač u kloridnoj ili hidroksidnoj formi. Sorpcija na obe vrste izmjenjivača je dobra bilo da se izmjenjivač nalazi u kloridnoj ili hidroksidnoj formi. Na koloni se vezuje više od 98% metala. Sorbirani metal može se eluirati sa različitim sredstvima na principu zamjene jona. U tu svrhu korištena je smjesa HCl koncentracije 2,2 mol dm^{-3} i NaF koncentracije 0,1 mol dm^{-3} . Eksperimenti pokazuju (tabela II.) da je elucija uspješnija sa izmjenjivača koji se prije sorpcije nalazio u hidroksidnoj formi. Također se vidi da je bolje koristiti izmjenjivač Ambrlit IRA 402 nego Dowex 1. Razlika između ova dva izmjenjivača je u broju poprečnih veza, odnosno kod Ambrlita IRA 402 taj broj je manji pa se veći anioni lakše kreću kroz pore izmjenjivača. To sigurno doprinosi uspješnijoj eluciji.

Za eluiranje sorbiranog niobija korištena je još jedna otopina: smjesa HNO_3 i NaF. Iz tabele III se vidi da uz istu masu sorbiranog metala na koloni iste dužine sa volumenom eluenta 700 cm^3 ne ispere se više od 57% niobija. Slabija sposobnost ove smjese da istisne niobij sa izmjenjivača nego smjese HCl+NaF može biti posljedica slabijeg afiniteta NO_3^- jona prema smoli od Cl^- jona.

Da bi se utvrdio volumen potreban za potpunu eluciju napravljena je eluciona kriva. Na dijagramu koji je predstavljen na slici 1. vidi se da 140 cm³ rastvora eluira maksimalnu količinu niobija (V^{\wedge}) a za potpunu eluciju bilo bi potrebno više od 400 cm³ rastvora. Ovaj volumen je prilično velik što znači da bi elucija trajala dosta dugo. Međutim značajno je da se metal može eluirati sa dobrim iskorištenjem.

LITERATURA

1. N.BRNIČEVIĆ, E.RUŽDIĆ, INORG. CHEM. ACTA, 88(1984) 99
2. I.M.GIBALO, ANALITIČESKAJA HIMIJA ELEMENTOV, AKADEMIJA NAUK SSSR, 1967
3. O.V.ALTSULER, Ž.N.H., 4 (1959) 28
4. E.RUŽDIĆ, DOKTORSKA DISERTACIJA, ZAGREB 1980
5. R.BELCHER, T.V.RAMAKRISHNA, T.S.WEST, TALANTA, 12 (1965) 681

SUMMARY

ADSORPTION OF NIOBIUM(V) BY ANION EXCHANGERS

E. Ruždić, M. Hajdar

Niobium(V) in tartaric acid forms anionic complex which has been attached to a strong base ion exchanger. It has been used Dowex 1 or Amberlit IRA 402 at Cl⁻ or OH⁻ form. They both bound more than 98 % of niobium. The elution has been done with solution of HCl+NaF (conc. 2,2 mol dm⁻³ and 0,1 mol dm⁻³ respectively) or solution of HNO₃+HF (conc. 5 mol dm⁻³ and 0,2 mol/dm³ respectively). The bounded metal is better eluted with solution of HCl+NaF than with the other.

FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
SARAJEVO
YUGOSLAVIA

Received, October 10. 1990.

UTICAJ DODATKA SOLI NA BRZINU BAZNO KATALIZIRANE
IZOTOPSKE SUPSTITUCIJE HIDROGEN TRICIUM U MJEŠOVITOM
RASTVARAČU DIMETILSULFOKSID-VODA

B. Galić i T. Škerlak

ODSJEK ZA HEMIJU PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA,
UNIVERZITET U SARAJEVU,
JUGOSLAVIJA

Primljeno 15. septembra 1990.

Ispitan je uticaj dodatka KNO_3 , NaNO_3 i NaClO_4 na brzinu bazno katalizirane (baza KOH) izotopske supstitucije T-H na supstratu dimetilsulfoksid (DMSO)-voda, koji je istovremeno i rastvarač. Konstanta brzine k_2 , sa povećanjem koncentracije soli znatno opada po zakonu: $k_2 = A \cdot \exp(-BV/25)$ (A i B su konstante). Konstanta B koja mjeri veličinu sonog efekta, kod KNO_3 i NaNO_3 je praktično jednaka, kod NaClO_4 je veća. Kod ovih soli je, dakle, za soni efekat važniji anion.

Ispitana je i izotopska supstitucija T-H na supstratu acetonon-voda, uz katalizator KOH , u istom rastvaraču, uz dodatak KNO_3 . Pojavljuje se opadanje k_2 po istom zakonu. Za soni efekat, dakle, nije mjerodavan samo supstrat, nego prije svega, sistem rastvarač - katalizator. Dodane soli smanjuju efekat DMSO na aktivitet OH^- . Dodatak 1 mola ovih soli djeluje na k_2 približno tako, kao smanjenje molskog razlomka DMSO za 0.1 ili aciditetne funkcije H_- za 1.

Povećana termodinamička i kinetička aktivnost hidroksil iona u rastvaraču dimetilsulfoksid (DMSO)-voda, nekoje vrijeme tumačena prisutnošću "golog", nehidratiziranog OH^- iona. Smanjena hidratiziranost sigurno igra bitnu ulogu u rastvorima u kojima molski razlomak DMSO (x) teži jedinici, ali čak i do visokih vrijednosti x (preko 0.5), OH^- je prisutan kao trihidrat i povećana reaktivnost se tumači sada tako da je aktivitet vode u trihidratu tim manji što je x veći. Bliska je interpretacija da se jačina vodikove veze između OH^- i vode smanjuje stvaranjem novih H-veza prema DMSO, u kojima je

HOH donor. U svakom slučaju, postoji konkurencija između OH i DMSO za solvatnu vodu, u kojoj je uticaj DMSO tim veći, što ga više ima. Postavlja se pitanje, kako će se u toj situaciji odraziti dodatak novog konkurenta za vodu - raznih soli. Oko tog i sa njim povezanog pitanja selektivne solvativiranosti u mješovitim rastvaračima dosta je rađeno¹. Međutim, za teoretsko tretiranje ovako komplikovanog pitanja treba imati još više eksperimentalnih podataka, pa ovim radom želimo dati doprinos u tom pravcu.

Određen je uticaj KNO_3 , NaNO_3 i NaClO_4 na konstantu drugog reda k_2 izotopske razmjene T-H u rastvaraču DMSO-voda sa $x=0.719$ i 0.589 za supstrat DMSO, $x=0.589$ i 0.400 za supstrat acetofenon, uz varijaciju koncentracije c (odnosno identične ionske jakosti zbog naboja 1-1) od $c=0.0$ do 0.9 (mol/l). Katalizator je bio KOH.

EKSPERIMENTALNI DIO

Hemikalije:

Dimetilsulfoksid, p.a. "Merck" sa maksimalno 0.01% vlage je korišten bez čišćenja. Bio je zaštićen silikagelom i natron krečom, čuvan u automatskoj bireti.

Voda. Redestilirana, prokuhana, čuvana u automatskoj bireti i zaštićena od CO_2 natron krečom.

Kalijum hidroksid, KOH. Korištenje 1 mol/l rastvor, napravljen od titrisola "Merck", držan u parafinisanom automatskoj bireti, zaštićen od CO_2 .

NaCl i NaClO_4 su bili p.a. "Kemika".

KNO_3 , p.a. "Laphoma", prekrizaliziran iz vruće vode, ispran apsolutnim etanolom i sušen na 60°C .

Acetofenon, p.a. "Merck". Tritirani acetofenon pripremljen je mućkanjem u zatvorenoj ampuli 15 ml acetofenona sa 1 ml TOH, 5 ml HOH i 0.28 g KOH u mućkalici, 15 sati na 60°C . Nakon razdvajanja organskog od vodenog sloja stajanjem, organski sloj je sušen sa CaCl_2 i dva puta destiliran.

TOH. Korištena je tritirana voda "Radichemical Center Amersham", približnog aktiviteta $3.7 \times 10^8 \text{ Bq/ml}$.

Kinetički postupak bio je potpuno analogan onom u radu³, s tom razlikom, što je u mjerni sud uvijek stavljena najprije odvagana količina soli.

REZULTATI I DISKUSIJA

Izvršene su dvije serije eksperimenata. U prvoj je bio sistem DMSO - voda istovremeno rastvarač i supstrat. Da bi se efekti locirali, tj. da bi se ispitalo da li su ograničeni samo na one eksperimente u kojima je DMSO - voda istovremeno i supstrat, izvršena je druga serija eksperimenata u kojima su funkcije supstrata i rastvarača razdvojene: supstrat je u ovom slučaju bio acetofenon-voda koji reaguje znatno brže od DMSO. U ovoj seriji DMSO-voda bio je samo rastvarač. Snižen efekat i kod DMSO i kod acetofenona, može se opisati jednačinama istog tipa:

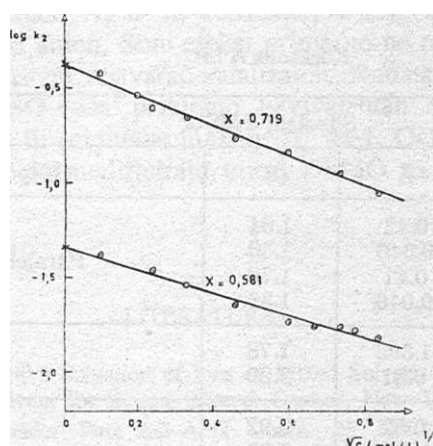
$$\log k_2 = a - bVc \quad (1)$$

odnosno:

$$k_2 = A - \exp(-B\sqrt{c}) \quad (2)$$

Ovdje k_2 predstavlja katalitičku konstantu ($\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$), c je koncentracija soli (mol l^{-1}), koja je identična sa ionskom silom; a, b i A, B su konstante.

Konstanta a je bez dimenzija i numerički je ravna $\log k_2$ u odsutnosti soli; b (dimenzije c^m) mjeri veličinu sonog efekta i ravna je smanjenju $\log k_2$, kod dodatka 1 mola soli. A ima istu dimenziju kao k_2 i numerički je jednaka njenoj vrijednosti, ako nisu dodate soli. B ima istu dimenziju (ali ne i numeričku vrijednost) kao b . Kao primjer navodimo jedan graf zavisnosti $\log k_2$ od \sqrt{c} . (Slika 1.)



Slika 1.

Bazno-katalizirana izotopska supstitucija T-H na supstratu DMSO-voda, k_2 -konstanta drugog reda, s mol^{-1} ; x -molski razlomak DMSO, c -koncentracija KNO_3 , mol l^{-1}

Ostali dijagrami su slični, pa zbog sažetosti dajemo tabelarni prikaz konstanti a i b (Tabela 1.), odnosno A i B (Tabela 2.)

Tabela 1.
Konstanta a i b

Supstrat DMSO						
Sol	X	a	b	r	P	s
KNO₃	0.719	-0.38	0.80	-0.9947	<0.1%	0.02
	0.719	-0.39	0.77	-0.9973	<0.1%	0.02
	0.589	-1,33	0.59	-0.9888	<0.1%	0.02
	0.589	-1,33	0.59	-0.9873	<0.1%	0.05
NaNO ₃	0.719	-0,40	0.77	-0.9917	<0,1%	0.02
	0.589	-1,51	0.59	-0.9921	<0.1%	0.02
NaClO ₄	0.719	-0,28	1.23	-0.9968	<0.1%	0.02
	0.589	-1,10	1.00	-0.9855	<0.1%	0.08

Supstrat acetofenon						
KNO₃	0.589	0.36	0.51	-0.9932	<0.1%	0.01
	0.400	-0.51	0.41	-0.9750	P>1%	0.02

Tabela 1. Soni_ efekti na 35°C, x molski razlomak DMSO, a i b konstante linearne regresije za $\log k_2 = fVc$, r koeficijent regresije, P nivo statističke signifikantnosti, r_s standardna greška linije rektifikacije. Koncentracije soli su varirane od c=0 do 0.9(moi/l)^{1,2}

Tabela 2.

Konstante A i B

Supstrat DMSO				
Sol	x _{DMSO}	A	B	Napomena
KNO₃	0.719	0.42	1.84	Paralelne serije
	0.589	0.046	1.36	
	0.719	0.41	1.78	
	0.589	0.046	1.36	
NaNO ₃	0.719	1.395	1.78	
	0.589	0.31	2.20	
NaClO ₄	0.719	0.52	2.92	
	0.589	0.079	2.30	
Supstrat acetofenon				
KNO₃	0.589	2.27	1.17	
	0.400	0.30	0.94	

Na osnovu tabela dolazimo do dva zaključka. Prvi se odnosi na veličinu konstante b kod supstrata DMSO-voda. Ova konstanta je bar približno ravna smanjenju \log UZ dodatak 1 mola soli i zato ona mjeri veličinu sonog efekta. Kad se varira kation uz isti anion (NaNO₃, NaClO₄), b se znatno mijenja. Zaključak: kod sonog efekta jaču ulogu igra anion.

Drugi zaključak: pošto uz različiti supstrat(DMSO-voda, odnosno acetofenon-voda) u istom rastvaraču DMSO-voda i uz isti katalizator KOH, postoji soni efekat istog tipa, to za njega primamo nije mjerodavan supstrat, nego sistem rastvarač-katalizator. Iako komponente rastvarača djeluju (i to u različitim pravcima) na osnovno stanje supstrata i aktiviranog kompleksa, glavni efekat je očigledno dejstvo na stanje katalizatora OH⁻

Do kojeg stepena dodatak soli smanjuje akceleratorско dejstvo DMSO na OH⁻ možemo ocijeniti na osnovu podataka iz literature, o dejstvu povećanja molskog razlomka x ili aciditetne funkcije H₋ na log konstante k₂ bazno katalizirane izotopske supstitucije T-H na supstratu (i rastvaraču) DMSO-voda. Kompariraćemo veličine $d\log k_2/d\log Vc$, $d\log k_2/dx$ i $d\log k_2/dH_-$. Na sreću su svi ovi parcijalni izvodi konstante. Prvi, ravan b kod ovog supstrata iznosi prosječno 0.79, drugi 7, a treći 0.85. Za grubu ocjenu: dodatak jednog mola soli je ekvivalentan smanjenju x za 0.1 i H₋ za 1. To su veliki efekti, ako se uzme u obzir da kod varijacije x od 0 do 1, konstanta k₂ naraste približno za faktor 10⁷.

ZAKLJUČAK

Dodatak KN_3 , NaN_3 i NaClO_4 prouzrokuje na reakciju izotopske supstitucije T-H, na supstratu DMSO-voda i acetofenon-voda, a u rastvaraču DMSO-voda, znatan soni efekat koji se može sumirati u formuli:

$$k_2 = A \cdot \exp(-BV_c)$$

(k_2 je katalitička konstanta, A, B su konstante, a c je koncentracija). Veći iiticaaj na soni efekat ima anion. Soni efekat primarno ne nastupa zbog dejstva na supstrat, nego na sistem rastvarač-katalizator. Dodatak jednog mola soli je kod supstrata DMSO-voda približno ekvivalentan smanjenju molskog razlomka DMSO za 0.1 ili aciditetne funkcije H_- za 1. Očigledno je najvažniji dio efekta soli u tome da modificiraju uticaj DMSO na stanje katalizatora, hidroksil iona.

LITERATURA

1. H. Schneider, The Selective Solvation of Ions in Mixed Solvets, Pog.5 u Ed.J.F.Coetze and C.D.Ritchie, Solute-Solvent Interaction, Marcel Dekker, New York, 1969.
2. H. Strellov and H. Schneider, Pure and Appl. Chem., 25, 327(1971)
3. B. Galić i T. Škerlak, Glasnik hemičara i tehnologa BiH, 25,5(1977-8)
4. K. L. Laidler, Reaction Kinetics, Vol. I,p.220, Pergamon Press, 1963.
5. B. Galić, Doktorska disertacija, Sarajevo, 1975.

SUMMARY

INFLUENCE OF THE ADDITION OF SALTS ON THE RATE OF BASE CATALYSED ISOTOPIC SUBSTITUTION H-T IN THE SOLVENT DMSO-WATER ON THE SUBSTRATES DMSO-WATER AND ACETOFENONE-WATER

B. Galie and T. Skerlak

The rate of the base catalysed isotopic substitution reaction H-T on DMSO-water and acetofenone-water in the solvent DMSO-water strongly diminishes on the addition of salts according to the expression $k_2=A \cdot \exp(-BV_c)$. Here k_2 is the second order rate constant, c is the concentration, A and B are constants. The influence of the anion is strongly than that of the cation. The addition of one mole salt is roughly equivalent to the diminishing of the mole fraction of DMSO by 0.1, or of the acidity function H_- by 1.

Obviously, the most important effect of the salt addition is that the salt modifies the influence of DMSO on the state of the hydroxide ion.

CHEMISTRY DEPARTMENT,
FACULTY OF NATURAL SCIENCES,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
YUGOSLAVIA

Received September 15. 1990.

ZAKLJUČAK

Dodatak KNO_3 , NaNO_3 i NaClO_4 prouzrokuje na reakciju izotopske supstitucije T-H, na supstratu DMSO-voda i acetofenon-voda, a u rastvaraču DMSO-voda, znatan soni efekat koji se može sumirati u formuli:

$$k_2 = A \cdot \exp(-BVc)$$

(k_2 je katalitička konstanta, A, B su konstante, a c je koncentracija). Veći uticaj na soni efekat ima anion. Soni efekat primarno ne nastupa zbog dejstva na supstrat, nego na sistem rastvarač-katalizator. Dodatak jednog mola soli je kod supstrata DMSO-voda približno ekvivalentan smanjenju molskog razlomka DMSO za 0.1 ili aciditetne funkcije H_- za 1. Očigledno je najvažniji dio efekta soli u tome da modificiraju uticaj DMSO na stanje katalizatora, hidroksil iona.

LITERATURA

1. H. Schneider, The Selective Solvation of Ions in Mixed Solvents, Pog.5 u Ed.J.F.Coetzee and C.D.Ritchie, Solute-Solvent Interaction, Marcel Dekker, New York, 1969.
2. H. Strelow and H. Schneider, Pure and Appl. Chem., 25, 327(1971)
3. B. Galić i T. Škerlak, Glasnik hemičara i tehnologa BiH, 25,5(1977-8)
4. K. L. Laidler, Reaction Kinetics, Vol. I,p.220, Pergamon Press, 1963.
5. B. Galić, Doktorska disertacija, Sarajevo, 1975.

SUMMARY

INFLUENCE OF THE ADDITION OF SALTS ON THE RATE OF BASE CATALYSED ISOTOPIC SUBSTITUTION H-T IN THE SOLVENT DMSO-WATER ON THE SUBSTRATES DMSO-WATER AND ACETOPHENONE-WATER

B. Galić and T. Škerlak

The rate of the base catalysed isotopic substitution reaction H-T on DMSO-water and acetophenone-water in the solvent DMSO-water strongly diminishes on the addition of salts according to the expression $k_2=A \cdot \exp(-BVc)$. Here k_2 is the second order rate constant, c is the concentration, A and B are constants. The influence of the anion is strongly than that of the cation. The addition of one mole salt is roughly equivalent to the diminishing of the mole fraction of DMSO by 0.1, or of the acidity function H_- by 1.

Obviously, the most important effect of the salt addition is that the salt modifies the influence of DMSO on the state of the hydroxide ion.

CHEMISTRY DEPARTMENT,
FACULTY OF NATURAL SCIENCES,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
YUGOSLAVIA

Received September 15. 1990.

AKTIVACUSKI PARAMETRI BAZNO KATALIZIRANE RAZMJENE
T - H IZMEĐU VODE I DIMETILSULFOKSIDA

B. Galić i T. Škerlak

ODSJEK ZA HEMLJU PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA,
UNIVERZITET U SARAJEVU, BOSNA I HERCEGOVINA,
JUGOSLAVIJA

Primljeno 19. juna 1991.

Teoretski tretman izotopske supstitucije H-T u sistemu dimetilsulfoksid (DMSO) - voda pokazuje, da, bez obzira da li je tritium primarno u vodi ili DMSO, katalitička konstanta KOH je uvijek ravna produktu konstante k_2 brzine disocijacije veze C - T i jednog faktora koji sadrži koeficijent izotopske distribucije e i zavisi od odnosa koncentracije DMSO i vode u rastvaraču.

Taj zaključak je izveden i polazeći od Long-Halevijevog tretmana tritiranja fenilacetilena. Identičnost k_2 u slučaju tritiranja i detritiranja je eksperimentalno potvrđena.

Određeni su, pored ostalog, aktivacijski parametri AG^* , AH^* i AS^* kao funkcije molskog razlomka x_{DMSO} u rastvaraču u intervalu 0.1 do 0.8 x . AG^* sa rastućim x linearno opada, slično je i sa AH^* , ali funkcija $AH^*=f(x)$ ima blagi lom oko $x=0.33$, koji odgovara molekularnom odnosu DMSO:H₂O, 1:2, u rastvaraču.

Sličan lom pokazuje funkcija $AS^*=f(x)$.

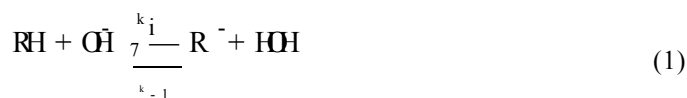
AG^* opada linearno sa priraštajem bazičnosti sredine izražene preko aciditetne funkcije H_+ . Između AH^* , i AS^* postoji djelomična kompenzacija. Priraštajem x u rastvaraču:

- stabilizira se aktivirani kompleks,
- destabilizira i time aktivira OH⁻ u OH(H₂O)₃,⁻
- mijenjaju se ravnoteže stvaranja adukata DMSO - voda.

To se, vrlo vjerovatno, odražava na participaciju rastvarača na stvaranje aktiviranog kompleksa posredstvom reakcije DMSO iz rastvarača sa vodom, koja se kod toga oslobađa iz $\text{OI-Ki}^{\circ}\text{O}$)).

Razni aspekti izotopske razmjene T - H između vode i dimetilsulfoksida su publicirani¹², ali, koliko je poznato autorima ovog rada, ne postoje literaturni podaci o aktivacijskim parametrima ove reakcije, kao funkcije rastvarača, što je glavni predmet ove publikacije.

Spori korak tritiranja DMSO je po svoj prilici cijepanje veze C - H, kojoj slijedi brza reakcija karbaniona. Zbog trejserske situacije, može se pretpostaviti da tricijum u vodi nastupa samo u speciji HOT, a u DMSO isključivo u $\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{T}$, koja će u ovom radu biti kratko označena sa RT, a R će generalno označavati CH_3SOCH_2 ". Mehanizam će biti sljedeći:



Brzina reakcije:

$$\frac{d[\text{r1}]}{dt} = k_2 [\text{R}^-] [\text{HOT}] - k_{-2} [\text{RT}] [\text{OH}] \quad (3)$$

U stacionarnom stanju je:

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

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{RH}]}{k_{-1} [\text{HOH}]} (\text{HOT}) - k_{-2} [\text{RTL}] \quad (5)$$

U stanju ravnoteže:

$$\frac{k_1 [\text{RH}]}{k_{-1} [\text{HOH}]} = \frac{[\text{R}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

i dakle,

$$n = \frac{[RH]}{k_1} \frac{[TOH]}{[TOH] + [RT]} \quad (9)$$

Iz zakona o očuvanju tvari slijedi:

$$[TOH]_0 = [TOH] + [RT] = [TOH]^e + [RT]^e \quad (8)$$

Tu se indeksi o i «> odnose na početak i kraj reakcije.

$$\frac{[TOH]_0 - [TOH]^e}{k_1} = \frac{[RT]^e}{k_2} \quad (9)$$

Izrazi $k_1, k_2/k_1, k_2$ u jednadžbi 10 su konstante ravnoteže K reakcije:

$$K = \frac{[RT][HOH]}{[RH][TOH]} \quad (12)$$

koja je prema Wirtzu^{3,4} ravna:

$$K = \frac{[RH]}{[RT]} \cdot \frac{[TOH]}{[HOH]} = \frac{1}{1.2} = 3 \quad (13)$$

Tu su $\frac{[RH]}{[RT]}$ etc. simetrijski brojevi, a e, faktor frakcioniranja (koeficijent distribucije izotopa) je ravan odnosu atomskih frakcija T u DMSO i u vodi u stanju ravnoteže:

$$e = \frac{[T/H]_{RH}}{[T/H]_{HOH}} = \frac{W}{6} \cdot \frac{[RH]}{[TOH] + 2[HOH]} \quad (14)$$

Dobili smo, dakle,

$$= [FT] = \dots \quad (15)$$

$$- \frac{d[RT]}{dt} = k_2 \frac{[C][OH^-]}{[HOH]} + k_1 [C] \quad (16)$$

Broj otkucaja brojača "C" na alikvot u jedinici vremena je proporcionalan koncentraciji triciuma u organskom sloju, znači:

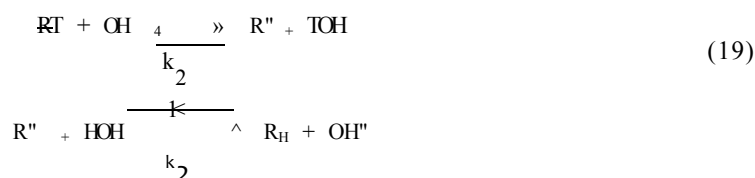
$$\ln(C_0 - C) = -k_H [OH^-] t = -k_H \frac{3e[RH]}{CCH_3} t \quad (17)$$

Izraz na lijevoj strani je po definiciji eksperimentalna konstanta prvog reda. Prema tome:

$$k_H = \frac{3e[RH]}{CCH_3} \quad (18)$$

Katalitička konstanta k_H je, dakle, povezana sa konstantom cijepanja veze C - T drugog reda k_2 , ali se od nje razlikuje za jedan faktor koji sadrži e , koeficijent izotopske distribucije i zavisi još od odnosa koncentracije DMSO i vode.

Ako se sada posmatra mehanizam detritiranja DMSO:



i izvrši račun analogan prijašnjem, dobije se:

$$\ln(C_0 - C) = -k_H [OH^-] t = -k_H \frac{3e[RH]}{CCH_3} t \quad (20)$$

Ako se zanemari trivijalna razlika u brojanju broja otkucaja ($C_0 - C$, odnosno $C - C_0$), za eksperimentalnu konstantu brzine tritiranja i detritiranja se dobije isti izraz. Zato su i katalitičke konstante jednake i date izrazom 18.

Prema tome, opet važi da je katalitička konstanta povezana sa k_2 , ali nije identična s njom.

U ovim izvodima, zbog trejserske situacije, pretpostavljeno je da se sav tricium nalazi u jedinjenjima CH_3SOCH_2T i HOT , dakle, zanemarena su jedinjenja CH_3SOCHT_2 , CH_3SOT_3 itd. i T_2O , koja sadrže više od jednog atoma triciuma na molekulu. Samo uz tu aproksimaciju mogla se primijeniti Wirtzova formula za odnos između K i e .

Kako stoji stvar bez ove aproksimacije?

Halevi i Long⁵ tretirali su bazno kataliziranu razmjenu T - H između fenilacetilena i vode uz primjenu opšte teorije izotopskih reakcija razmjene⁶, uz uzimanje u obzir svih mogućih stepena tritiranja. Došli su do dva zaključka: a) da je rezultat nezavisan od toga, da li je trejser originalno u fenilacetilenu ili u vodi, b) dobivena konstanta brzine je uvijek identična sa konstantom brzine cijepanja C - T pomoću baze.

Nezavisnost rezultata od položaja trejsera provjerili su eksperimenti Halevi-Longa za fenilaceten⁵, a za iritiranje - detritiranje DMSO, Albagli, Stewart i Jones¹, a to su potvrdili i rezultati autora ovog rada (vidi Tabelu 2.).

Zaključak b) slijedi iz teksta Halevi-Longa samo za slučaj da je koncentracija supstrata mala s obzirom na koncentraciju vode (tako je bilo kod tritiranja - detritiranja fenilacetilena), međutim, primjenjujući Long-Haleviev izvod na sistem DMSO-voda, u kome su voda i supstrat komezurabilni, autori ovog Članka izveli su, da se u konačnom rezultatu pojavljuje isti faktor $(3e[\text{DMSO}] : [\text{H}_2\text{O}] + 1)$, kao u njihovim formulama (18. i 21.). Albagli, Stewart i Jones¹ i Stewart i Jones² su reakciju razmjene T na DMSO tretirali jednostavno tako, da su na spori korak:



primijenili standardnu formulu za kinetiku vremenski pseudoprvog (koncentracijski drugog) reda. Dobili su, da je konstanta identična sa brzinom cijepanja veze C-T. Kao argument navode¹⁰ analogni Long-Haleviev rezultat za fenilaceten.

Autori ovog Članka misle da je spomenuti faktor neophodan.

Međutim, interesantno je napomenuti da su i na jedan i na drugi način računane konstante bar približno proporcionalne, pa se primjenom jednih i drugih dolazi kvalitativno praktično do istih zaključaka.

U svom radu izvršeni su kinetički eksperimenti tritiranja i detritiranja DMSO u sistemu DMSO - voda; provjeren je Halevi-Longov zaključak o nezavisnosti konstante razmjene 0 položaju trejsera; određeni su aktivacijski parametri kao funkcija sastava rastvarača; izvršene su korelacije logaritama brzine sa raznim varijablama.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kemikalije

Dimetilsulfoksia, p. a. firme MERCK (sa 0.01% vode) primjenjivan je bez čišćenja.

Voda je bila redestilirana.

Otopine KOH i NaOH dobivene su razblaživanjem volumetrijskih standarda firme MERCK.

Tritirana voda. Matični rastvor predstavljala je tritirana voda iz Radiochemical Centre Amersham, aktiviteta 1.5×10^8 Bq/ml; za kinetičke eksperimente, 4 ml matičnog rastvora TOH, razblažen je destiliranom vodom na 50 ml.

Tritirani DMSO dobiven je miješanjem 290 ml DMSO, 3 ml IM NaOH, 18 ml vode, 2 ml matičnog TOH, zagrijavanjem 10 minuta na temperaturi od 50 do 60°C. U smjesu je dodan CaCh i nakon 24 sata napravljeno je pet destilacija sa povratnim hladilom. Umjesto oddestilirane količine, uvijek je dodavan bezvodni DMSO. Šesta destilacija vršena je pod vakuumom, uz dodatak CaHi. Dobiveni tritirani DMSO pokazivao je aktivitet 720 000 dpm/0.1 ml.

Za rad je korišten razblaženi tritirani DMSO.

Scintilacioni rastvor

- a) za uzorke sa malim sadržajem vode, rastvor toluena sa 5.0 g PPO i 0.5 g bis*MSB;
- b) za uzorke sa većim sadržajem vode Insta-Gel firme PACKARD.

Kinetički postupak:

U reakcionim sud od 150 ml sa šlifovanim zatvaračem, uronjen u termost, stavi se termostatirana smjesa vode, DMSO, KOH, 0.5 ml TOH, odnosno 0.1 ml tritiranog DMSO (ukupni volumen je bio 100 ml). Nakon miješanja i stajanja u termostatu, u uzastopnim vremenskim intervalima, pipetirani su alikvoti od 10 ml u smjesu HCl i toluena. U toku prva dva poluvremena uzeto je 6 alikvota, a poslije 10 i više poluvremena, uzet je zadnji alikvot nakon zagrijavanja na višu temperaturu i ponovnog uspostavljanja prvobitne temperature. Ekstrakcija je vršena sa 7 ml toluena, a alikvoti od 5 ml su sipani u 5 ml scintilacionog rastvora. Brojanje na scintilacionom brojaču trajalo je 5 do 10 minuta.

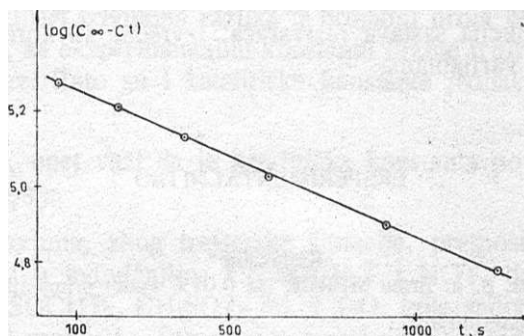
Termost: Hoppler, konstantnost temperature $\pm 0.02^\circ\text{C}$.

Brojač: Packard Tricarb Model A-2211 Scintillation Spectrometer.

REZULTATI I DISKUSIJA

Eksperimentalna konstanta pseudoprvog reda tritiranja, odnosno detritiranja DMSO k_{cx} (prvog reda u pogledu vremena i drugog s obzirom na koncentracije), određena je iz nagiba pravca $\ln(C_{t,oo} - C_t) = f(t)$.

Tu su $C_{t,oo}$ i C_t brojevi otkucaja na brojaču na kraju eksperimenta (u vremenu ∞) i u vremenu t .

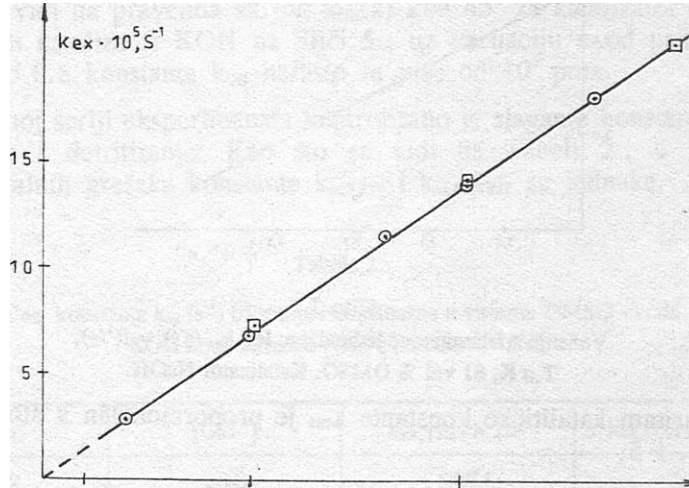


Slika 1.

Određivanje eksperimentalne konstante k_{cx} otkucaji na brojaču u vremenima t i ∞ , 65°C , 65 vol% DMSO; 0.1M KOH. $k_{cx} = 1.02 \times 10^{-4}$

Kao što se vidi iz Slike 2., k^{\wedge} je do $15 \times 10^2 \text{ mol dm}^{-3}$ proporcionalna koncentraciji baza NaOH i KOH, što donekle iznenađuje (budući da nije primjenjivan nikakav pufer).

Važi, dakle, $k_{ex} = k_0HX[OH^-]$



Slika 2.

Eksperimentalna konstanta k_{ex} kao funkcija koncentracije baze. \square KOH, \circ NaOH, 45°C , $\chi_{\text{DMSO}} = 0.32$

Konstantnost katalitičke konstante vidi se u Tabeli 1.

Tabela 1.

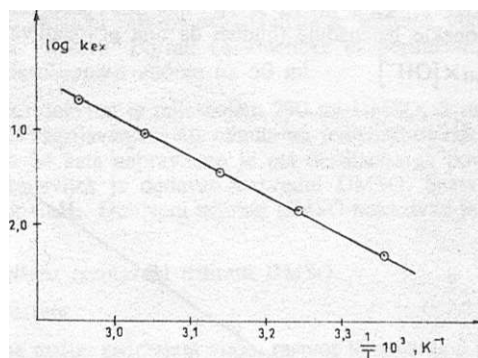
Konstanta katalitičke konstante. Molski razlomak χ dimetilsulfoksida 0.320. (U svim tabelama i na dijagramima χ se odnosi na DMSO). U Tabeli 1. navedene vrijednosti eksperimentalne konstante prvog reda k_{ex} su srednje vrijednosti od dva mjerenja. Katalizator NaOH, 45°C .

$[OH^-] \cdot 10^2$ mol dm^{-3}	$k_{ex} \cdot 10^5$ s^{-1}	$k_0 \cdot 10^3$ $\text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$
2.02	2.87	1.42
5.04	6.69	1.33
8.06	11.57	1.43
10.07	13.90	1.38
13.10	18.06	1.38
Srednja vrijednost k_0 1.39 ± 0.03		

Za eksperimentalnu konstantu k_{ex} strogo važi Arrheniusova jednadžba:

(22)

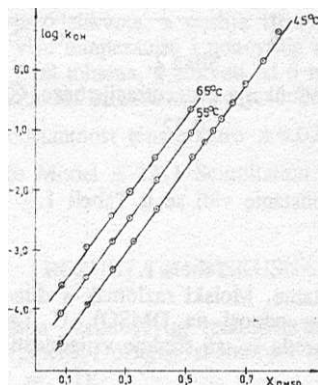
Što je omogućavalo interpolaciju k_{ex} između mjernih vrijednosti.



Slika 3.

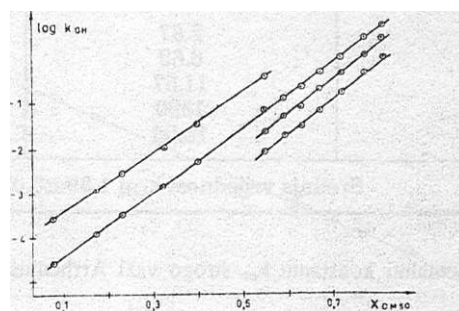
Važenje Arrheniusove jednadžbe: $\log k_{\text{cat}} (\text{s}^{-1}) = f(V_r)$,
 T u K, 81 vol % DMSO. Katalizator NaOH.

Logaritam katalitičke konstante k_{OH} je proporcionalan x što se vidi Slikama 4. i 5.



Slika 4.

Log katalitičke konstante k_{OH} ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) kao funkcija x . Katalizator NaOH.



Slika 5.

Log $k_{\text{OH}} = f(x)$ uz katalizator KOH.

Ako se mijenja x , brzina razmjene tricijuma takode se vrlo mijenja. Kao što se vidi na pravcima za $\log k_{OH}(x)$ kod 45° za katalizator NaOH na Slici 4. i za katalizator KOH na Slici 5., uz varijaciju x od približno 0.1 do približno 0.8 konstanta k_{OH} naraste za više od 10^5 puta.

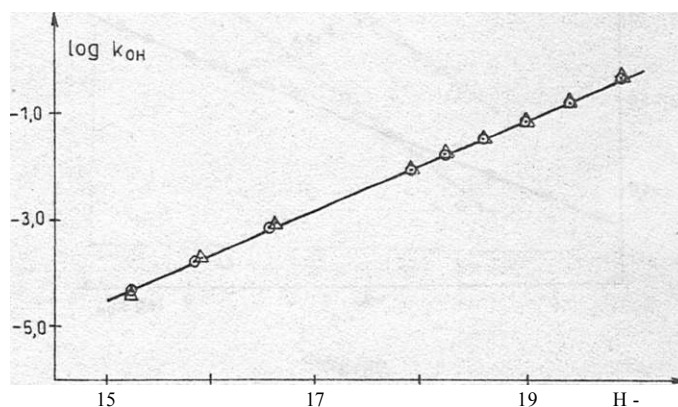
U jednoj seriji eksperimenata kontrolirano je slaganje konstanata brzine za tritiranje i detritiranje. Kao što se vidi na Tabeli 2., u granicama eksperimentalnih grešaka konstante k^{TRrr} i k^{Dm-Rrr} su jednake.

Tabela 2.

Eksperimentalne konstante k_{\cdot} , (s^{-1}) tritiranja i detritiranja u sistemu DMSO - voda. Katalizator KOH koncentracije $[OH^-]$ mol dm^{-3} , $45^\circ C$.

XDMSO	$[OH^-]$	$k_{ex}/TRITX 10^5$	$k_{ex}, DETRITX 10^5$
0.172	0.10	1.37	1.16
0.235	0.10	3.32	3.49
0.320	0.10	15.40	15.60
0.400	0.030	16.45	16.80
0589.	0.010	112.5	122.1

Ako je postulirani mehanizam ispravan, mora postojati linearna zavisnost između $\log k_{OH}$ i aciditetne funkcije H_- , što se vidi na Slici 6.



Slika 6.

Log k_{OH} kao funkcija aciditetne funkcije H_- , x je varirao od 0.255 do 0.771, $25^\circ C$. Baza NaOH (A) i KOH (O).

Sa mehanističkog stanovišta najinteresantnija je konstanta k_2 . Za njeno izračunavanje, na osnovu formule 18, potrebna je vrijednost faktora frakcioniranja e , koja iznosi⁷ 0.86 ± 0.05 . (Standardna greška je 0.05 oko srednjih vrijednosti x . Njena vrijednost prema $x=0$ ili $x=1$ raste, ali to za ovaj rad nije važno).

Logaritmiranjem formule 18 dobije se :

$$\log k_{-2} = \log k_{\text{OH}} - \log \left(\frac{3 \epsilon [\text{RH}]}{[\text{HOH}]} + 1 \right) = \log k_{\text{OH}} - \log f \quad (23)$$

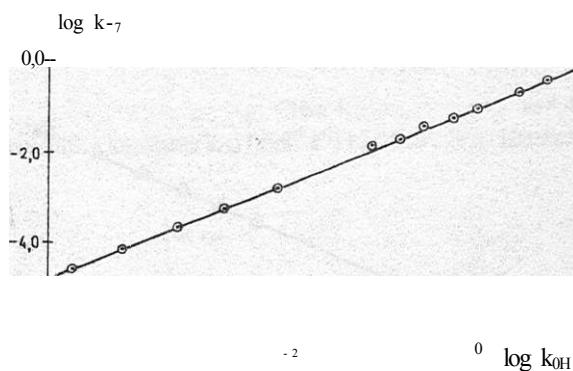
Ako se u izraz u zagradi koji je u jednadžbi 23 označen sa f , za e uvrsti vrijednost 0.86, proizilazi :

$$1.58 x - 1 \quad (24)$$

x

Zavisnost logaritma f od x nije linearna, međutim može se aproksimativno tretirati kao takva (koeficijent korelacije za linearnost $\log f$ od x računat za 5 vrijednosti x od 0.1 do 0.9 iznosi 0.9787), što je, u granicama eksperimentalnih grešaka u ovom radu, opravdano, jer $\log k_2$ linearno zavisi od $\log k_{\text{OH}}$ (Slika 7.), a $\log k_{\text{OH}}$ linearno zavisi od x . Odavde slijedi važan zaključak da u granicama grešaka eksperimenta, sve linearne korelacije između $\log k_{\text{OH}}$, odnosno x i neke funkcije znače i linearnost u pogledu $\log k_2$.

Zavisnost $\log k_2$ od k_{OH} data je na Slici 7.



Slika 7.

Log konstante brzine cijepanja veze C-H, k_2 kao funkcija log katalitičke konstante k_{OH} ($\text{mol}^{-1}\text{V}^1$)

Eksperimentalna energija aktivacije E^* određena je na osnovu Arrheniusove jednadžbe 22. Nagib pravca $\ln k_x = f(1/t)$ dobiven je metodom najmanjih kvadrata (vidi Sliku 3.). Tako određena E_a važi i za konstante k_{OH} i k_2 , za ovu zadnju zato jer je faktor frakcioniranja e nezavisan od temperature.

Gibbsova energija aktivacije AG^* i entalpija aktivacije računane su na osnovu teorije prelaznog stanja.

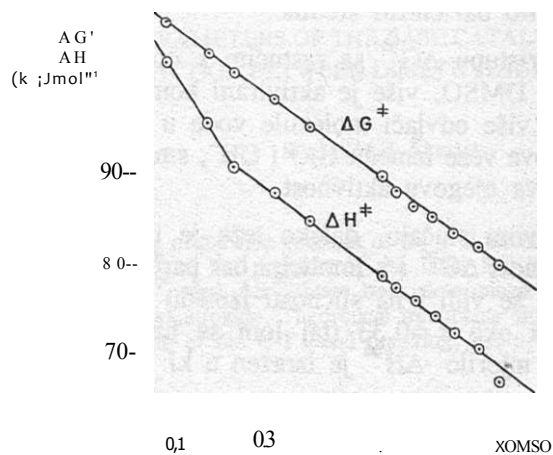
$$AG^* = \frac{h\nu}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + RT \ln \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right) \quad (25)$$

$$AH^* = E_a - RT \quad (26)$$

Uvrštenjem numeričkih vrijednosti za k_B , h i R , $T = 318.2$ K, kao i vrijednosti za f (iz formule 23 i 24) dobijemo :

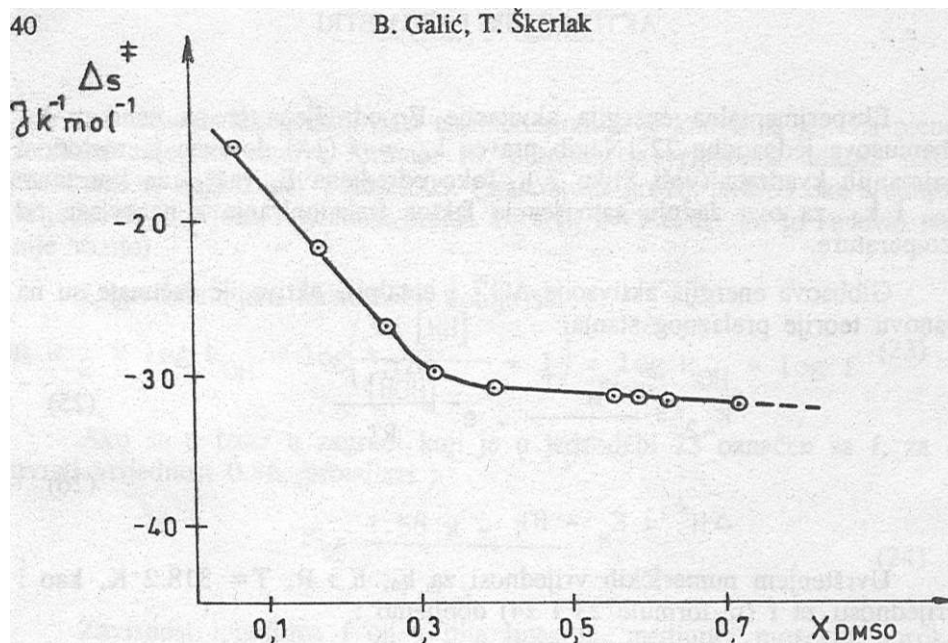
$$AG^* = 78.10 - 6.093 \log k_2 \quad (\text{kJ}) \quad (27)$$

Na Slici 8. prikazane su AG^* i AH^* sporog koraka, tj. cijepanja veze C - T, kao funkcija x (x je molski razlomak DMSO).



Slika 8. Aktivacijski parametri AG^* i AH^* (kJ mol^{-1}) kao funkcije x . 45°C . Katalizator KOH.

a na slici 9. prikazana je AS kao funkcija x .



Slika 9.

Δs^{\ddagger} (J K⁻¹ mol⁻¹) kao funkcija x . Uslovi kao na slici 8.

ΔG^{\ddagger} sa rastućim x linearno opada. Fenomenološki je to razumljivo zbog linearne zavisnosti $\log k_{\text{OH}}$ (te prema tome i $\log k_2$) i aciditetne funkcije H_- (u intervalu x 0.1 do 0.8) od molskog razlomka x . Reakcija je bazno katalizirana i H_- je mjerilo bazičnosti sredine.

U mehanističkom pristupu ΔG^{\ddagger} sa rastućim x opada iz dva razloga. Što je veća koncentracija DMSO, više je aktivirani kompleks stabiliziran, s druge strane DMSO sve više odvlači molekule vode u $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$ od OH^- iona, olabavljujući vodikove veze između H_2O i OH^- , smanjuje stabiliziranost OH^- i samim tim povećava njegovu aktivnost.

Kao obično, i u ovom slučaju, daleko teže je tumačenje zavisnosti ΔH^{\ddagger} i ΔS^{\ddagger} od x . Linearost ΔG^{\ddagger} i x implicira bar parcijalnu kompenzaciju između ΔH^{\ddagger} i ΔS^{\ddagger} . To se vidi i na sličnosti između ΔH^{\ddagger} i ΔS^{\ddagger} - obje funkcije imaju blagi lom oko $x=0.33$ (taj lom se na ΔS^{\ddagger} krivulji vidi jasnije, jer je ovdje veće mjerilo $-\Delta H^{\ddagger}$ je izražen u kJ mol⁻¹, a ΔS^{\ddagger} u J K⁻¹ mol⁻¹).

Vjerovatno je bitan element tumačenja tih funkcija participacija rastvarača: kod stvaranja aktiviranog kompleksa se iz $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$ oslobađa voda koja sa DMSO stvara adukte. Lom pravca ΔH^{\ddagger} i ΔS^{\ddagger} dešava se kod sastava diadukta DMSO.2 H₂O; kod tog sastava DMSO-voda ima vrlo nisku entropiju. To je, dakle, jedno stanje veoma visokog reda. Voda i DMSO stvaraju različite adukte i po mišljenju autora ovog rada, oni utiču na zavisnost ΔH^{\ddagger} i ΔS^{\ddagger} od x . Međutim, o tim aduktima i njihovim stabilitetnim konstantama ima vrlo malo podataka, a bez njih, te se funkcije ne mogu ni približno tumačiti. Interesantan doprinos ravnotežama između različitih adukata DMSO sa vodom predstavlja rad 9.

»

LITERATURA

1. Albagli, A., Stewart, R., Jones, J. R., J. Chem. Soc. (B), (1970) 1509
2. Stewart, R., Jones, J. R., J. Amer. Chem. Soc., 89 (1969) 5069
3. Varšavski, J. M., Vajsberg, S. E., Uspehi himii, 26, (1957) 1434
4. Vajsberg, S. E., Kratkaja himičeskaja enciklopedija, 2, (1963) 190
5. Halevi, E. A., Long, F. A., J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 2809
6. Bunton, C. A., Craig, D. P., Halevi, F. A., Transact. Faraday Soc., 51, (1955) 196
7. Galić, B., Papo, A., Škerlak, T., Savjetovanje hemičara i tehnologa BiH, Banja Luka, 8/9. 12. 1983., Izvod radova, p. 34.
8. Dolman, D., Ross, S., Can. J. Chem., 45, (1967) 911
9. Šišlov, V., Referat na Savjetovanju hemičara i tehnologa BiH, Banja Luka, 7-9. 11. 1990.
10. Jones, J. R., Rates of Ionisation of Carbon Acids, u Survey of Progress in Chemistry, Scott, A. F., Ed., Vol. 6, Acad. Press, New York - London, 95 (1973)

SUMMARY

THE ACTIVATION PARAMETERS OF THE BASE CATALYSED HYDROGEN-TRITIUM EXCHANGE REACTION BETWEEN DIMETHYLSULFOXIDE AND WATER

B. Galie i T. Škerlak

The independence of the rate constant of the T-H exchange reaction between dimethylsulfoxide and water^{12,13} of the position of the label has been confirmed. The activation parameters ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger have been determined over the range of 0.1 to 0.9 mole fraction of dimethylsulfoxide. Theoretical treatments show the OH-catalytic constant to refer to the rate constant of the C-T bond breaking, but not to be identical with it.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
YUGOSLAVIA

Received June 19. 1991.

KONVERZIJA ETANOLA U DIETILETER NA ZEOLITIMA

N. Čegar, B. Škundrić, J. Penavin

TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET BANJALUKA,
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 3. juna 1991.

Ispitana je heterogeno katalizirana konverzija etanola u dietileter na sintetskim zeolitima X i Y i njihovim modificiranim formama. Reakcija je vodena u gasnoj fazi u statičkom sistemu.

Rezultati naših ispitivanja su pokazali da se selektivnost konverzije etanola, odnosno koncentracija nastalog dietiletera mijenja sa promjenom kiselosti zeolitnog katalizatora i sa promjenom temperature na kojoj se reakcija odvija. Pokazalo se, da optimalni zeolitni katalizator mora imati određenu jačinu i koncentraciju Bronstedovih kiselih centara. Uvođenjem kationa nikla, kobalta i mangana u sintetske zeolite X i Y dobijeni su upravo takvi katalizatori na kojima je konverzija etanola znatno pomjerena u pravcu stvaranja dietiletera, pogotovo ako se reakcija vodi u nižem temperaturnom području.

Katalitička konverzija alkohola odvija se na kiselim katalizatorima i pri tome kao produkt, osim vode, nastaju najčešće alkeni i (ili) odgovarajući eteri. U nizu radova^{1,6} je pokazano da su Bronstedovi kiseli centri izvor katalitičke aktivnosti zeolita. Kiselost površine zeolita se izražava kao Bronstedova i Lewisova kiselost. Uz određene uslove maguća je transformacija Lewisovih u Bronstedove kisele centre i obrnuto⁷.

Selektivnost, odnosno usmjeravanje konverzije etanola prema nastajanju dietiletera ili etena zavisi od niza faktora koji utiču na jačinu i koncentraciju Bronstedovih i Lewisovih kiselih centara. To se prvenstveno odnosi na hemijska svojstva zeolita^{8,9}, koja su određena odnosom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i karakterom i lokacijom kationa¹⁰ u zeolitnoj rešetki. Mijenjajući ta svojstva može se do izvjesne mjere modelirati i kiselost površine zeolita, a kao rezultat toga uticati na selektivnost konverzije etanola.

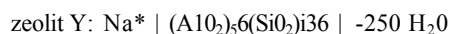
U ovom radu smo ispitali heterogeno kataliziranu transformaciju etanola u dietiletar na sintetskim zeolitima X i Y, katalizatorima dobro definisanim po sastavu i hemijskim i fizičkim osobinama. Zeoliti X i Y se razlikuju po odnosu Si/Al i upravo zbog toga se razlikuju po kiselosti, pa i katalitičkoj aktivnosti.

Katalitička konverzija etanola je ispitana i na zeolitima X i Y, u kojima je izvršena djelimična supstitucija natrijuma sa kationima nikla, kobalta i mangana. Prisustvom ovih kationa u zeolitnoj rešetki dobijaju se katalizatori koji imaju veći broj kiselih aktivnih centara.

EKSPERIMENTALNI RAD

Polazni katalizatori¹¹ su bili sintetski zeoliti X i Y, koji se razlikuju po odnosu Si/Al; za X zeolit Si/Al=1,26, a za Y zeolit Si/Al=2,34.

Sastav zeolita u hidratiziranoj formi je



(Iz sastava jediničnih ćelija se vidi da je koncentracija kationa i gustoća naboja veća za X nego za Y zeolit).

Katalitička svojstva, odnosno kiselost ovih zeolita smo modificirali ionskom izmjenom iz vodenih rastvora soli nikla, kobalta i mangana na sobnoj temperaturi u toku 24 sata pri pH=5,5-6,5. Ovim postupkom zamijenjen je dio iona Na⁺ u zeolitima sa kationima Ni²⁺, Co²⁺ i Mn²⁺. Poslije izvršene zamjene zeoliti su isprani deioniziranim vodom do negativne reakcije na sulfate, odnosno nitrate i sušeni na 383 K.

Stepen zamjene uvedenih kationa izražen kao procenat Na⁺ kationa zamijenjenih kationima Ni²⁺, Co²⁺ i Mn²⁺ određen je atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Specifične površine katalizatora su određene BET metodom, adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota.

Dobijeni podaci su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Karakteristike katalizatora

Katalizator	Stepen zamjene Na ⁺ u %	Specifična površina m ² g ⁻¹
X	-	731,10
CoX	64,10	483,60
NiX	60,00	443,30
MnX	64,30	574,50
Y	-	830,20
CoY	52,40	638,00
NiY	60,30	605,20
MnY	67,30	711,60

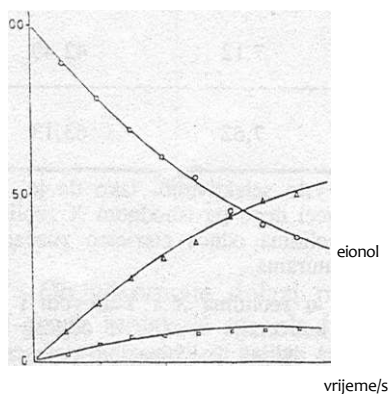
Eksperimenti konverzije etanola na ovih katalizatorima su izvedeni u statičkom sistemu u gasnoj fazi. U radu je korišten etanol visokog stepena Čistoće firme Merck, Darmstadt. Sastav reakcionih produkata je odredivan gasnom hromatografijom. Smješa reaktanta i produkata je separirana dvometarskom kolonom punjenom sa Porapak S (80-100 mesh).

Katalizatori su prije svakog eksperimenta aktivirani na 673 K u visokom vakumu u trajanju 4 sata.

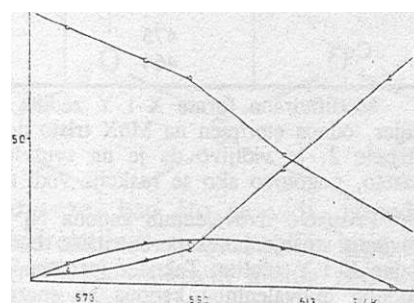
REZULTATI

Konverzija etanola na zeolitu X počinje da se odvija primjetnom brzinom tek na temperaturama iznad 490 K, a kao produkti nastaju eten, dietileter i voda. Na slici 1. je prikazana katalitička transformacija etanola data kao sastav reakcijske smješe u zavisnosti od vremena. Iz slike 1. se vidi, da su brzine nastajanja etena i dietiletera različite, odnosno, da je favorizovano nastajanje etena i to tim više što je temperatura reakcije viša.

Na Y zeolitu reakcija se odvija na temperaturama iznad 550 K i produkti reakcije su isti kao i na X zeolitu. U temperaturnim područjima 550-600 K brzina nastajanja etena i dietiletera je približno ista, gdje, koncentracija nastalog dietiletera nakon što se je reakcija odvijala sat vremena prolazi kroz maksimum i iznosi 15% u odnosu na polaznu koncentraciju reaktanta, (slika 2).



Slika 1.
Konverzija etanola na X zeolitu
Sastav reakcione smjese o vremenu
T=540 K.



Slika 2.
Konverzija etanola na Y zeolitu
Sastav reakcione smjese nakon sat vremena
u ovisnosti o temperaturi

Iznad 600 K distribucija produkata se naglo pomjera u pravcu nastajanja etena, tako da na temperaturi 630 K dolazi do potpune konverzije etanola u eten, kao što se i vidi na slici 2.

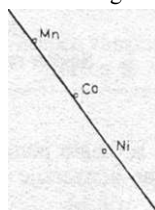
Uvođenjem kationa nikla, kobalta i mangana u kristalnu rešetku zeolita X i Y dobijeni su katalizatori na kojima se konverzija etanola u odnosu na ishodne X i Y zeolite odvija između nekoliko desetina do nekoliko hiljada puta brže, što se vidi iz tabele 2. u kojoj je dat pregled kinetičkih parametara za konverziju etanola na modificiranim X i Y zeolitima.

Tabela 2.
Pregled kinetičkih podataka za konverziju etanola na modificiranim X i Y zeolitima

Katalizator	temp/K	odnos $\frac{c_{\text{eter}}}{c_{\text{eten}}}$	$k/10^4$ kod 500 K	$E_a/kJ \text{ mol}^{-1}$
X	540	0,24	0,10	174,19
	528	0,33		
MnX	473	11,11	3,54	116,60
	448	100,00		
NiX	460	5,55'	6,76	107,75
	448	14,28		
CoX	463	3,85	7,95	88,47
	448	20,00		
Y	609	1,33	0,005	134,91
	592	1,78		
MnY	477	3,03	15,36	81,50
	466	16,67		
NiY	482	20,00	7,12	42,49
	467	33,33		
CoY	475	11,11	7,62	63,13
	464	33,33		

Modificirane forme X i Y zeolita pokazale su se vrlo selektivnim, tako da je, na primjer, odnos eter/eten na MnX tristo do četiristo puta veći nego na ishodnom X zeolitu. Iz tabele 2. je vidljivo da je na svim modificiranim zeolitima odnos eter/eten značajno porastao, pogotovo ako se reakcija vodi na nižim temperaturama.

Prisustvo dvovalentnih kationa Ni^{2+} , Co^{2+} i Mn^{2+} u zeolitima X i Y dovodi i do značajnog smanjenja eksperimentalne energije aktivacije konverzije etanola u odnosu na ishodne X i Y zeolite. Također je moguće korelirati ionski radijus ili ionizacioni potencijal uvedenog dvovalentnog kationa sa energijom aktivacije konverzije etanola. Dobijena je linearna funkcionalna zavisnost, odakle se vidi, da se smanjenjem ionskog radijusa, odnosno povećanjem ionizacionog potencijala dvovalentnog kationa energija aktivacije reakcije smanjuje.



Slika 3.

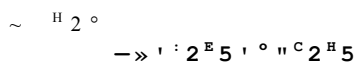
Konverzija etanola na Y zeolitu. Zavisnost energije aktivacije reakcije o jonizacionom potencijalu kationa u zeolitu

DISKUSIJA

Poznato je da se katalitička konverzija etanola u nižem temperaturnom području odvija preko dva paralelna i međusobno nezavisna puta⁶, što se može sumarno predstaviti šemom:

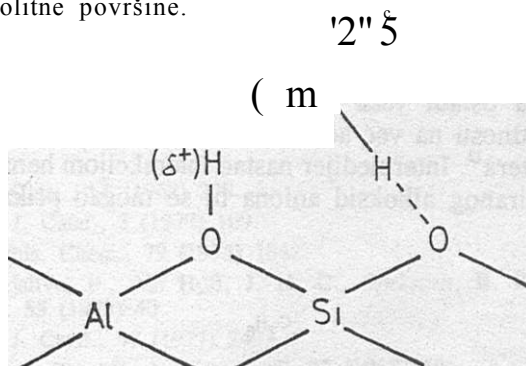


2 d

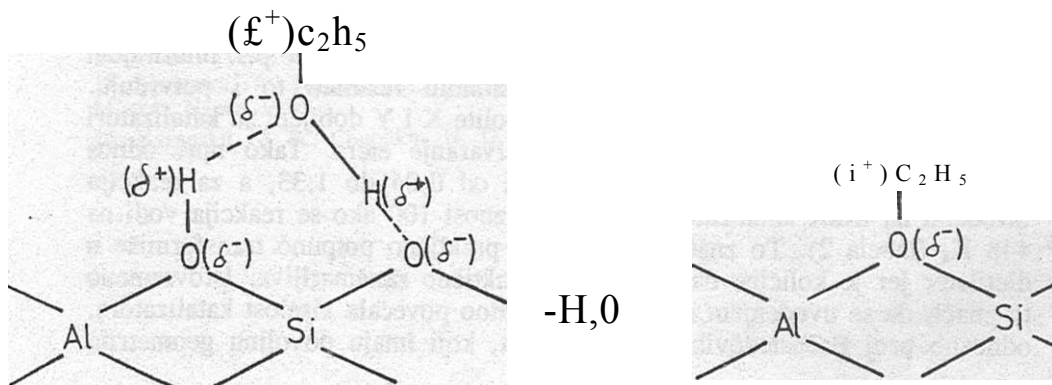


Naši rezultati su pokazali, da selektivnost, odnosno usmjeravanje konverzije etanola prema stvaranju dietiletera ili etena zavisi od niza faktora koji utiču na koncentraciju Bronstedovih kiselih centara. To se prvenstveno odnosi na vrstu uvedenog kationa u zeolitnu rešetku, kao i na odnos Si/Al zeolita. Na promjenu selektivnosti utiče i temperatura na kojoj se reakcija odvija.

Početna faza konverzije etanola je hemosorpcija molekula etanola na kiseli katalitički aktivni centar zeolitne površine.

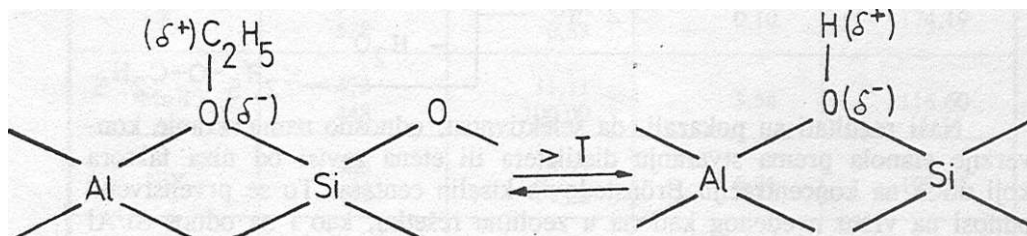


Do adsorpcije dolazi preko vodikove veze, kao što se vidi, između OH-grupa molekula etanola i površinskih hidroksilnih grupa zeolita koje su zapravo Bronstedovi kiseli centri i strukturnih kiseonikovih atoma zeolitne rešetke. U stupnju koji određuje brzinu reakcije se izdvaja molekula vode i nastaje hemosorbiran etilkation⁴.

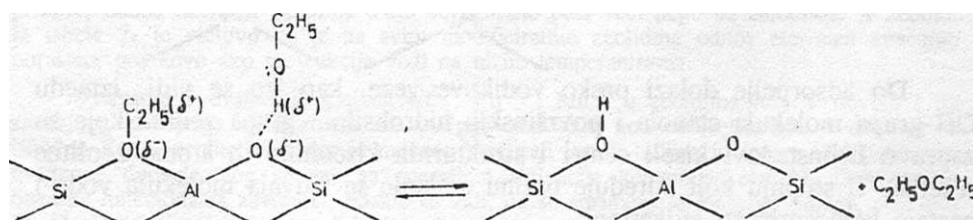


Naravno, ovaj proces etoksilacije je uslovljen visokom Bronstedovom kiselošću.

Iz hemosorbiranog etilkationa može termičkom dekompozicijom uz brzu eliminaciju protona sa B-C-atoma nastati eten uz regeneriran Bronstedov kiseli centar.



Etilkation isto tako može stupiti u reakciju sa drugom molekulom etanola pri čemu nastaje eter. Prema tome, eterifikacija je bimolekularna supstitucionna reakcija, koja se odvija između hemosorbiranog etilkationa i druge molekule koja se mora adsorbirati na Bronstedov bazni centar tako da oslabi veza H-O, odnosno da se formira specija veće nukleofilnosti u odnosu na već adsorbiranu, što bi omogućilo supstitucionu reakciju nastanka etera¹². Intermedijer nastao interakcijom hemosorbiranog etilkationa i hemosorbiranog alkoksida aniona bi se mogao prikazati na sljedeći način:



Međutim, broj i položaj Bronstedovih kiselih centara su ipak limitirajući faktor bimolekularne reakcije. Eksperimentalni rezultati to i potvrđuju. Uvođenjem kationa Ni^{2+} , Co^{2+} i Mn^{2+} u zeolite X i Y dobijeni su katalizatori, sa visokom selektivnosti u odnosu na stvaranje etera. Tako npr. odnos eter/eten za ishodne X i Y zeolite iznosi od 0,24 do 1,33, a za reakciju izvedenu na MnX katalizatoru isti odnos iznosi 100 ako se reakcija vodi na 448 K, (tabela 2). To znači da se etanol praktično potpuno transformiše u dietileter jer je količina nastalog etena praktično zanemarljiva. Istovremeno to znači, da se uvođenjem ovih kationa znatno povećala kiselost katalizatora, odnosno broj Bronstedovih kiselih centara, koji imaju povoljnu geometriju

u odnosu na bazne centre. U prilog ovome jeste činjenica, da je konverzija etanola brža između nekoliko desetina do nekoliko hiljada puta, Što se vidi iz tabele 2.

Naši rezultati su isto tako pokazali i da aktivnost zeolitnih katalizatora raste sa porastom elektrostatskog polja kationa, a to potvrđuje da je aktivnost katalizatora usko povezana sa Bronstedovom kiselošću površine. Zapravo, sa smanjenjem ionskog radijusa u zeolit uvedenog kationa dobije se katalizator veće kiselosti, odnosno veće aktivnosti i manje energije aktivacije reakcije (slika 3). Dobijena korelacija je, kako se vidi iz tabele 2. i slike 3. u skladu i sa uočenom promjenom mehanizma reakcije. Sa smanjenjem ionskog radijusa uvedenog kationa u zeolit dobijen je katalizator na kome je favorizovan mehanizam bimolekularne konverzije etanola koji traži manju energiju od monomolekularne eliminacione reakcije^{13,14}.

*) Autori se zahvaljuju SIZ-u nauke BiH uz čiju finansijsku pomoć je rad urađen.

LITERATURA

1. Venuto, P. B., Landis, P. S., *Adv. Catal.*, 18 (1968) 278.
2. Jacobs, P. A., Uytterhoeven, J. B., *J. Catal.*, 3 (1977) 109.
3. Salvador, P., and Fripiat, J. J., *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 1842.
4. 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.
5. Chang, C. D., and Silvestri, A. J., *J. Catal.*, 47 (1977) 249.
6. Čegar, N., Škundrić, B., Španić, M., i Penavin, J., *Kern. Ind.*, 37 (1988) 381.
7. Vedrine, J. C., Aurouh, A., Bolis, V., Dejaifve, P., Naccache, C., Wierchowski, P., Derouane, E. G., Nagy, J. B., Gilson, J. P., van Hott, J. H. C., Van den Berg, J. P., and Wolthvizen, J. P., *J. Catal.* 59 (1979) 248.
8. Kibby, C. L., and Hall, W. K., *J. Catal.* 29 (1973) 144.
9. Gentry, S. J., and Rudham, R., *Chem. Sos. Farady I*, 70 (1974) 1685.
10. Stone, F. S., and Agudo, A. L., *Z. Phys. Chem. N. F.*, 64 (1969) 51.
11. Breck, D. V., "Zeolite Molecular Sieves", Wiley Interscience, New York, 1974.
12. Čegar, N., Disertacija, 1983.
13. Nisizawa, T., Hattori, H., Nematsu, T., Trydi međun. Kongres Katal. 4 th, 1968, Moskva Nauka 1970.
14. Kazanskii, V. B., Chuojlkin, N. D., Senchenya, I. N., *Kinet. Katal.*, 27 (1986) 1276.

SUMMARY

CONVERSION OF ETHANOL TO DIETHYLEETHER ON ZEOLITES

N. Čegar, B. Škundrić, J. Penavin

The rate of diethylether formation by decomposition of ethanol is studied in gas phase using sintethic zeolites (X and Y type) as catalyst. The amount of forming ether depends of surface acidity of zeolites and of a reaction temperature as well. The best aqdic properties for this reaction possess the zeolites catalyts containing Ni^{2+} , Co^+ and Mn^* ions in the crystal lattice.

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

Received June 3 1991.

RASTVORIJIVOST KALIJUM-HIDROGENFLUORIDA U MJEŠOVITOM
RASTVARAČU DIMETILSULFOKSID - VODA

A. Papo

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

Primljeno 28. juna 1990.

Određena je rastvorljivost kalijum-hidrogenfluorida u više različitih kompozicija mješovitog rastvarača dimetil-sulfoksid - voda na 25°C. Rastvorljivost KHF₂ naglo opada sa povećanjem sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču. Zavisnost log S od molskog udjela dimetilsulfoksida je linearna sa promjenom nagiba pravca kod X(DMSO)=0,23.

Mješoviti rastvarač dimetilsulfoksid (DMSO) - voda predstavlja zahvalan sistem za istraživanja. Mnoge fizičko-hemijske karakteristike ovog sistema su u dobroj mjeri ispitane. U tom sistemu može se, varirajući sastav rastvarača, prelaziti iz sistema karakterističnog za protonske rastvarače u sredini koja je tipična za dipolarno-aprotonske rastvarače. I određivanje rastvorljivosti elektrolita u rastvaračkom sistemu DMSO - voda omogućuje bolje poznavanje ovog sistema jer se variranjem sastava rastvarača može pratiti promjena karakteristične ionske solvatacije kao i međusobna interakcija molekula rastvarača.

Određena je rastvorljivost kalijum-hidrogenfluorida u više različitih kompozicija mješovitog rastvarača DMSO - voda na 25°C a rezultati su korelirani sa sastavom i stanjem mješovitog rastvarača.

EKSPERIMENTALNI DIO

Dimetilsulfoksid (DMSO) p.a. "Merck" sa 0,01% vode, čuvan iznad molekularnih sita A-4, korišten je bez daljeg prečišćavanja. Kalijum-hidrogenfluorid je priređen kristalizacijom iz razrijeđene fluoridne kiseline a produkt je sušen u vakuumu na sobnoj temperaturi. Čistoća produkta je određena acidimetrijski (99,95±0,05%).

Zasićeni rastvori KHF₂ dobijeni su višesatnim miješanjem Čvrste soli u mješovitom rastvaraču. Konstantna temperatura od 25°C na kojoj je vršeno rastvaranje održavana je sa tačnošću od $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Sve smjese mješovitog rastvarača pravljene su vaganjem. Rastvorljivost KHF₂ određena je titracijom izvaganog alikvota zasićenog rastvora sa standardnim rastvorom NaOH. Rastvorljivost je određena za više različitih kompozicija mješovitog rastvarača kao i za Čiste rastvarače. Rastvorljivost KHF₂ u vodi u dobroj je saglasnosti sa literatnim podacima.

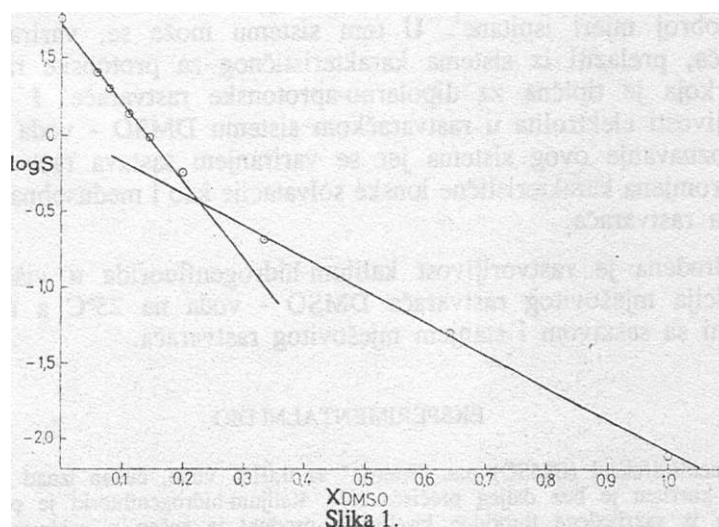
REZULTATI I DISKUSIJA

Rastvorljivost KHF₂ na 25°C u više različitih kompozicija mješovitog rastvarača DMSO - voda, izražena u molalitetu, daje Tabela 1.

TABELA 1.
Rastvorljivost KHF₂ u mješovitom rastvaraču voda - DMSO na 25°C

Molska frakcija X(DMSO)	Rastvorljivost S/mol kg ⁻¹
0,0	5,72
0,059	2,52
0,078	2,02
0,111	1,38
0,144	0,968
0,201	0,575
0,333	0,211
0,640	0,051
1,0	$8,0 \times 10^{-3}$

Rastvorljivost brzo i kontinuirano opada sa povećanjem sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču. Opadanje rastvorljivosti nije linearno nego slijedi dvije eksponencijalne krive oblika $S = A e^{-mX}$. Ako se nacrtaju zavisnosti $\log S$ u funkciji molske frakcije X(DMSO) dobiju se dva pravca čije je sjecište kod $X(\text{DMSO}) = 0,23$ (Slika 1.).



Promjena rastvorljivosti KHF₂ na 25°C u funkciji sastava mješovitog rastvarača voda - DMSO.

U području sastava mješovitog rastvarača od čiste vode do $X(\text{DMSC})=0,23$ konstante imaju vrijednost $A=5,62$, $k=11,91$. U području mješovitog rastvarača od $X(\text{DMSO})=0,23$ do čistog DMSO odgovarajuće vrijednosti su $A=1,12$ i $k=4,94$.

Rastvorljivost KHF_2 u mješovitom rastvaraču voda DMSO u saglasnosti je sa poznatim podacima o rastvorljivosti elektrolita^{3,4,3}. Izuzimajući rijetke izuzetke rastvorljivost anorganskih soli u DMSO znatno je niža nego u vodi. To je odraz različite solvatacije iona posebno aniona čija solvatacija u velikoj mjeri određuje rastvorljivost u dipolarno-aprotonskim rastvaračima.

Kalijum-hidrogenfluorid je elektrolit koji ima diskretni anion (FHF)~ sa posebno izraženom vodikovom vezom jer su oba partnera hidrogena iste bazičnosti. Zato je preferirano stvaranje kiselog fluorida i u kristalnom stanju i u vodenim rastvorima⁶ gdje bi molekula vode mogla biti konkurentna za stvaranje vodikove veze. Takva simetrična intermolekularna vodikova veza u FHF^- ionu još više smanjuje inače depresiranu solvataciju aniona u dipolarno-aprotonskim rastvaračima.

U mješovitom rastvaraču voda - DMSO rastvorljivost KHF_2 sa dodatkom DMSO brže opada od očekivane rastvorljivosti. Eksperimentalne rastvorljivosti pokazuju znatnu negativnu devijaciju od izračunatih "idealnih" rastvorljivosti kod svih sastava mješovitog rastvarača. Idealna rastvorljivost računata je prema

$$S_{\text{id}} = W(\text{DMSO}) S(\text{DMSO}) + W(\text{H}_2\text{O}) S(\text{DMSO})$$

gdje su $W(\text{DMSO})$ i $W(\text{H}_2\text{O})$ maseni udjeli DMSO i vode kod definisane kompozicije mješovitog rastvarača a $S(\text{DMSO})$ i $S(\text{H}_2\text{O})$ odgovarajuće rastvorljivosti KHF_2 U odvojenim čistim rastvaračima. Ova činjenica govori o snažnoj međusobnoj interakciji molekula rastvarača.

Promjena nagiba pravaca funkcionalne zavisnosti $\log S$ od molske frakcije DMSO pokazuje da se rastvaranje vrši u dva odvojena rastvaračka sistema odnosno da dolazi do prelaska od sistema koji čini voda čija je struktura narušena prisustvom dimetilsulfoksida na rastvarač koji čini DMSO čija je struktura narušena prisustvom vode. Sjecište pravaca kod sastava mješovitog rastvarača $X(\text{DMSO})=0,23$ približno odgovara sastavu definiranog hidrata $\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Stabilni kompleksi rastvarača smanjuju solvataciju a time i rastvorljivost. Definirani kompleksi dimetilsulfoksida i vode registrovani su i ranije mjerenjem različitih fizičko-hemijskih karakteristika mješovitog rastvarača DMSO - voda^{7,8} kao i određivanjem rastvorljivosti u tom sistemu^{9,10}. Većina podataka ukazuje na prisustvo kompleksa $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u mješovitom rastvaraču DMSO - voda. Samo u rijetkim slučajevima^{11,12}, kao što je pokazano i u ovom radu, eksperimentalni podaci ukazuju i na egzistenciju kompleksa $\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

LITERATURA

1. D. Martin, H. G. Hauthal, Dimethyl Sulphoxide, Academie Verlag, Berlin 1971, p. 61.
2. Spravochnik himika, Tom III, Izd. Hirnija, Moskva 1964. str. 202.
3. J. Kenttamaa, Suomen Kemistilehti B 33 (1960) 179.
4. W. Reynolds, H. S. Silesky, J. Chem. Enging. Data, 5 (1960) 250.
5. R. Gopal, J. S. Iha, Indian J. Chem., 12 (1974) 618.
6. B. E. Douglas, D. H. Mc Daniel, Concepts and Models of Inorganic Chemistry, Blaisdell Publishing Co, New York 1965 p. 175.
7. R. Alexander, E. C. F. Ko, Y. C. Mac, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 3703.
8. J. H. Cowie, P. M. Toporowski, Canad. J. Chem., 39 (1961) 2240.
9. A. K. R. Unni, V. K. C. Menon, N. Sitarama, J. Indian Chem. Soc., 56 (1979) 888.
10. A. Papo, Glasnik hem. i tehn. BiH, 26 (1979) 81.
11. E. A. Symons, Canad. J. Chem., 12 (1974) 618.
12. J. A. Glasel, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 372.

SUMMARY

SOLUBILITIES OF POTASSIUM HYDROGEN DIFLUORIDE IN DIMETHYL
SULPHOXIDE - WATER MIXTURES

A. PAPO

The solubility of the potassium hydrogen difluoride at 25°C have been determined in different dimethyl sulphoxide - water composite solvents. The solubility of KHF₂ continuously decreases with increasing DMSO concentration. Log S varies linearly with mole fraction of dimethyl sulphoxide with an abrupt change of slope at X(DMSO)=0,23.

FACULTY OF SCIENCE
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
SARAJEVO
YUGOSLAVIA

Received June 28. 1990.

PROVODLJIVOST IONA U MJEŠOVITOM RASTVARAČU
DIMETILSULFOKSID - VODA

T. Ribar, A. Papo

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

Primljeno 3. septembra 1990.

Određena je molarna provodljivost iona H^+ , K^+ , Na^+ , OH^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- i ClO_4^- kod beskonačnog razblaženja na 298,15 K u dva mješovita rastvarača voda - dimetilsulfoksid (DMSO). Mješoviti rastvarači sadržavali su 20 odnosno 60 vol. % DMSO. Molarna provodljivost iona jako opada sa povećanjem sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču. Izračunati su Waldenovi proizvodi $A(B) \tau$, iona i diskutovane njihove promjene sa promjenom sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču.

Ako se sastav mješovitog rastvarača voda-dimetilsulfoksid (DMSO) mijenja od čiste vode do rastvarača sa sve većim sadržajem DMSO, struktura vode se narušava, a solvatacija iona postaje sve više karakteristična za dipolarnoaprotonsku komponentu¹. O tom efektu može se zaključivati ako se odrede molarne ionske provodljivosti pri beskonačnom razblaženju i njene promjene sa sastavom rastvarača. O uticaju sastava mješovitog rastvarača na promjenu solvatacije iona može se zaključivati iz Waldenovog proizvoda iona. Nepromijenjenom Waldenovom proizvodu odgovaraju isti Stokesovi radiusi a prema tome i ista solvatacija iona².

EKSPERIMENTALNI DIO

Dimetilsulfoksid, p.a. Merck sa 0,03% vode korištenje bez prethodnog prečišćavanja. Njegova provodljivost bila je u intervalu od 1 do 2×10^{-6} S cm⁻¹. Mješoviti rastvarač voda-dimetilsulfoksid pripreman je volumetrijski a najveća provodljivost mješovitog rastvarača nije prelazila 4×10^{-6} S cm⁻¹. Za pripremanja rastvora elektrolita korišteni su vodeni rastvori KOH, NaOH, HCl, HNO₃, HClO₄ i HBr sve p.a. te čvrsti, prethodno sušeni, KCl, NaCl, KNO₃, NaNO₃, KClO₄, NaClO₄, KBr i NaBr, svi analitičke čistoće.

Provodljivost je mjerena komercijalnim konduktometrom "Philips" PW 9501 na 2000 Hz. Čelija za određivanje provodljivosti sa platiniziranim platinskim elektrodama ima je konstantu $0,78 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, koja je određena mjerenjem otpora vodenog rastvora KCl. Čelija za određivanje provodljivosti je termostatisirana na 298,15 K, a konstantna temperatura je održavana unutar $\pm 0,05 \text{ K}$. Podaci za molarne provodljivosti elektrolita pri beskonačnom razblaženju, Λ^∞ , dobiveni su ekstrapolacijom ovisnosti Λ od V do $c=0 \text{ mol dm}^{-3}$. Opseg koncentracije mjerenih rastvora bio je od 1×10^{-2} do $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Određene su molarne provodljivosti pri beskonačnom razblaženju za navedene elektrolite u smjesama mješovitog rastvarača voda-DMSO koje su sadržavale 20 vol. % DMSO, $\chi(\text{DMSO})=0,20$ i 60 vol. % DMSO, $\chi(\text{DMSO})=0,60$. Rezultati određivanja pokazani su u Tabelama 1 i 2.

Dobivene vrijednosti molarnih provodljivosti elektrolita kod beskonačnog razblaženja u saglasnosti su sa Kohlrausch-ovim zakonom o neovisnom putovanju iona.

Tabela 1. - Molarna provodljivost elektrolita kod beskonačnog razblaženja u mješovitom rastvaraču voda-DMSO ($\chi(\text{DMSO})=0,20$ na $298,15 \pm 0,05 \text{ K}$

$\Lambda^\infty / \text{s cm}^2 \text{ mol}^{-1}$			
	H^+	Na^+	K^+
OH^-	–	150	165
Cl^-	280	81,4	96,9
Br^-	277	79,4	93,8
NO_3^-	276	78,3	92,6
CKV	271	73,6	87,1

Tabela 2. - Molarna provodljivost elektrolita kod beskonačnog razblaženja u mješovitom rastvaraču voda-DMSO ($\chi(\text{DMSO})=0,60$ na $298,15 \pm 0,05 \text{ K}$

$\Lambda^\infty / \text{s cm}^2 \text{ mol}^{-1}$			
	H^+	Na^+	K^+
OH^-	–	37,0	41,9
Cl^-	85,0	29,8	34,5
Br^-	84,5	29,0	33,2
NO_3^-	85,5	29,5	34,2
ClO_4^-	82,4	26,8	31,0

Provodljivost svih ispitivanih elektrolita naglo opada sa povećanjem sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču. Kvalitativna interpretacija opadanja provodljivosti svodi se na simultan uticaj tri faktora koji su bitni za provodljivost; promjena mehanizma provođenja, promjena viskoznosti rastvarača i promjena solvatacije iona^{4,5,6}.

Promjena viskoznosti mješovitog rastvarača djeluje podjednako u istom smislu na provodljivost svih elektrolita. Kod kiselina i baza registrovane su po apsolutnoj vrijednosti najveće promjene provodljivosti. Kako je za njih karakterističan štafetni mehanizam provođenja, može se pretpostaviti daje kod njih najznačajniji uticaj na promjenu provodljivosti narušavanja štafetnog mehanizma provođenja. S obzirom da je viskoznost oba mješovita rastvarača veća

od viskoznosti vode, to će i promjena mehanizma provođenja i promjena viskoznosti djelovati u istom smislu smanjenja provodljivosti.

Treći faktor - solvatacija iona - može djelovati u oba smjera zavisno od toga da li sa promjenom sastava mješovitog rastvarača dolazi do povećanja ili smanjenja solvatacije iona.

Molarna provodljivost iona kod beskonačnog razblaženja izračunata je na osnovu molarnih provodljivosti odgovarajućih elektrolita kod beskonačnog razblaženja i prenosnog broja hidrogen iona $t(H^+)$ kod beskonačnog razblaženja prema

$$\Lambda^{\infty}(H^+) = t^{\infty}(H^+) \Lambda^{\infty}(HA)$$

$$\Lambda(B^+) = \Lambda^{\infty}(BA) - \Lambda^{\infty}(A^-)$$

Prenosni brojevi hidrogen iona kod beskonačnog razblaženja dobijeni su ekstrapolacijom⁹ na $c(H^+) = 0$ vrijednosti prenosnih brojeva različitih koncentracija kiseline u funkciji V/c . Prenosni broj hidrogen iona u rastvaraču sa 20 vol. % DMSO iznosi 0,801 a u rastvaraču sa 60 vol. % DMSO 0,759.

Vrijednosti molarnih provodljivosti iona kod beskonačnog razblaženja u navedenim mješovitim rastvaračima voda-DMSO date su u Tabeli 3. paralelno s literaturnim podacima za vodu kao rastvarač³. Odgovarajući Waldenovi proizvodi iona, $\Lambda^{\infty}(B)$ dati su u Tabeli 4. Za viskoznost mješovitih rastvarača korišteni su literaturni podaci.

Tabela 3.

Molarna provodljivost iona kod beskonačnog razblaženja na 298,15±0,05 K

$$\Lambda^{\infty}(B)/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	H ⁺	Na ⁺	K ⁺
VODA	198,3	76,4	78,1	71,5	67,3	349,9	50,1	73,5
y>(DMSO)=0,2	124,3	55,7	52,7	51,7	46,7	224,3	25,7	41,2
y>(DMSO)=0,6	27,7	20,5	20,0	20,2	17,9	64,5	9,3	14,0

Tabela 4.

Waldenov proizvod iona kod beskonačnog razblaženja na 298,15±0,05 K

$$\Lambda^{\infty}(B) \cdot \eta / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	H ⁺	Na ⁺	K ⁺
VODA	177,2	68,2	69,8	63,9	60,1	313	44,8	65,7
p(DMSO)=0,2	175,3	78,5	74,3	72,9	65,9	316	36,2	58,1
p(DMSO)=0,6	97,0	71,8	70,0	70,7	62,7	225	32,6	49,0

Vidljivo je da se molarna ionska provodljivost kod beskonačnog razblaženja svih iona značajno smanjuje sa povećanjem sadržaja DMSO u mješovitom rastvaraču. Po apsolutnoj vrijednosti ionske provodljivosti H⁺ i OH⁻ iona su najviše smanjene. Kako je za ove ione

specifičan štafetni mehanizam provođenja, ovakvi rezultati objašnjavaju se postepenim narušavanjem strukture vode dodatkom DMSO a time i narušavanjem štafetnog mehanizma provođenja.

Kvalitativna ocjena o uticaju rastvarača na promjenu solvatacije iona može se steći iz podataka promjene Waldenovog proizvoda¹¹. Rezultati pokazuju da je Waldenov proizvod kationa (izuzev H^+ iona) osjetno niži u oba mješovita rastvarača nego u vodi. To, prema klasičnoj interpretaciji Waldenovog produkta, znači povećanje Stokesovih radiusa. Naprotiv, svi anioni (izuzev OH^- iona) imaju slabo izražene ali nesumnjivo veće vrijednosti Waldenovog produkta u mješovitom rastvaraču koji sadrži 20 vol. % DMSO. U rastvaraču sa 60 vol. % DMSO Waldenov proizvod aniona ima približno iste vrijednosti kao u vodi. Pošto provodljivost kationa u mješovitim rastvaračima opada mnogo brže nego provodljivost aniona, uz isti porast viskoznosti, rezultiraju niži Waldenovi proizvodi kationa. Odgovarajuće vrijednosti za anione veće su ili približno iste kao u vodi. Ova činjenica potvrđuje opšti stav da su anioni slabije solvatizirani u DMSO od kationa, što se primjećuje već i u rastvaračima koji su relativno siromašni dipolarno-aprotonskom komponentom. Takođe, približno iste vrijednosti Waldenovog produkta aniona kao u vodi znače da u mješovitom rastvaraču do 60 vol. % DMSO imaju približno slične radiuse i solvataciju.

LITERATURA

1. J. A. Parker, Chem. Rev., 69 (1969) 1
2. B. G. Cox, Ann. Rep. Chem. Soc., A, 70 (1973) 249
3. T. Erdey - Gruz, J. Prosz, Fizikai kemiai praktikum, VII kiadas Tankonjvikado, Budapest, 1955. str 380
4. T. C. Bruice, A. Tamer, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 3422
5. R. Goitein, T. C. Bruice, J. Phys. Chem., 76 (1972) 432
6. A. K. Covington, T. Dickinson, Physical Chemistry of Organic Solvent Systems, Plenum Press, London, 1973, str. 594
7. T. Ribar, A. Papo, Glasnik hemičara i tehnologija BiH, Sarajevo 25 (1977-1978) 65
8. W. J. Moore, Fizička hemija, Naučna knjiga Beograd, 1962 str. 374, 377
9. M. V. Šušić, Osnovi elektrohemije i elektrohemijske analiza, Naučna knjiga, Beograd, 1980. str. 145
10. J. M. Cowie, P. M. Toporowski, Canad. J. Chem., 39 (1961) 2240
11. B. G. Cox, J. A. Parker, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 408

SUMMARY

CONDUCTIVITY OF IONS IN MIXED SOLVENT
WATER - DIMETHYLSULPHOXIDE

T. Ribar and A. Papo

The molar conductivity of ions H^+ , K^+ , Na^+ , OH^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- and ClO_4^- at infinite dilution in water - DMSO mixtures $y^*(DMSO)=0,2$ and $y^*(DMSO)=0,6$ has been determined. The conductivity of ions decreases with increasing DMSO concentration. The Walden product, $\Lambda^0(B)r_j$ for all ions has been calculated and discussed.

FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
SARAJEVO
Yugoslavia

Received September 3. 1990.

PRAĆENJE RAŠČINJAVANJA NEUTRONSKE AKTIVIRANOG
MJEŠOVITOG OLOVO-CINČANOG KONCENTRATA

E. Zovko, Z. Pujić

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET,
UNIVERZITET SARAJEVO,
JUGOSLAVIJA

Primljeno 18. oktobra 1990.

Primijenjen je postupak neutronske aktiviranja na koncentratima polimetalnih sulfida, u svrhu praćenja hidrometalurških procesa, gama spektrometrijskim mjerenjima uzoraka prije i nakon hemijskog tretmana.

U cilju definisanja prinosa u raščinjavanju za bilo koji elemenat u mješovitom koncentratu polimetalnih sulfida, vršeno je γ -spektrometrijsko mjerenje ozračenog koncentrata, prije i nakon hemijske obrade sa ferikloridom.

Mjerenje referentnog i obrađenog uzorka vršeno je jednovremeno pod istim geometrijskim uslovima. γ -spektrometrijske informacije na Ge (Li) γ -spektrometru daju direktno podatak o stepenu raščinjenosti' bilo koje nuklearne specije iz uzorka.

Mješoviti koncentrat polimetalnih sulfida i barita, kakvi se susreću u mineralnim ležištima, čine izuzetno kompleksnu smjesu koju je teško hemijski raščiniti do kraja i podvrgnuti kvantitativnoj hemijskoj analizi^u.

II. ovim koncentratima se nalaze pored matriks elemenata olova, cinka i barija u manjim količinama arsen, antimon, živa, mangan, srebro kao i neki drugi elementi u tragovima. Neki od ovih elemenata su sa velikim efikasnim presjekom za neutronske zahvat, pa se ova osobina može koristiti za praćenje procesa raščinjavanja polimetalnih sulfida, neutronske aktivacijom⁴.

Definicija prinosa raščinjavanja koncentrata polimetalnih sulfida je nezavisna od prirode hemijskih procesa, jer se vrši γ -spektrometrijska identifikacija svih radio-izotopa u aktiviranom koncentratu i ostatku koncentrata nakon provođenja hemijskih tretmana⁵.

Sugeriranjem ovakvog kontrolnog postupka za ocjenu prinosa raščinjavanja razrađuje se univerzalna metoda primjenjiva na istraživanja hemijske razgradnje bilo kog prirodnog resursa ako su njegovi elementi iz klase elemenata koji se lako aktiviraju neutronske ozračenjima.

EKSPERIMENTALNI DIO

Ozračivanje uzoraka mješovitog koncentrata u količinama od po 100 g izvedeno je na neutronske izvoru Americijum - ²⁴¹Pu/Berilijum, neutronske emisije $2,6 \times 10^7$ n/s, tip AMN x 817, The radio-chemical Centre Amersham.

Djelimična termalizacija neutrona ostvarivana je parafinskim usporivačem debljine 4 cm. Vrijeme ozračivanja kretalo se od 5 do 7 dana.

Mjerenja γ spektara uzoraka ozračenih mješovitih koncentrata, kao i neraščinjenih ostataka vršeno je na 2000 kanalnom Ge/Li γ -spektrometru firme EGG-ORTEC-USA.

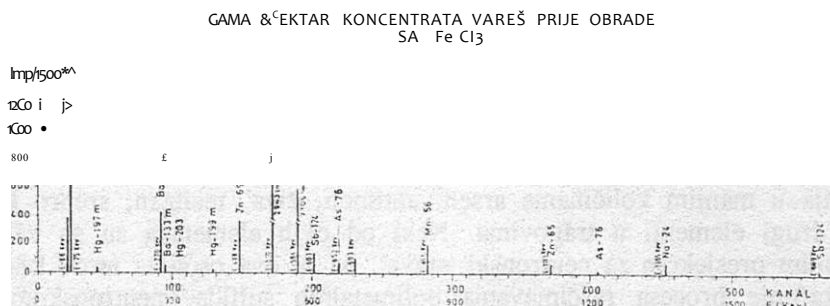
Raščinjavanje aktiviranog mješovitog koncentrata vršeno je u aparaturi sa povratnim hladilom na 100°, pri čemu je na 50 g koncentrata dodavano 0,50 molova ferum(III)klorida 1 mol 36%-tne hlorovodonične kiseline. Raščinjavanje je vođeno 1 sat nakon čega je izdvojen neraščinjeni dio koncentrata i γ -spektrometrijski upoređivan sa aktiviranim mješovitim koncentratom prije raščinjavanja.

Prinosi raščinjavanja su praćeni radioizotopskim određivanjima Hg-197, Zn-69 m, Sb-122, As-76, Mn-56, Cu-64 i Na-24.

Pošto se olovo ne može odrediti neutronske aktiviranjem prinos u raščinjavanju PbS u mješovitom koncentratu određen je izdvajanjem olovo klorida iz neraščinjenog dijela koncentrata vrelom vodom, iz koje je uparavanjem dobijen PbCl₂ i određen gravimetrijski.

REZULTATI MJERENJA

Na dijagramu broj 1 dat je tipični γ -spektar 50 g aktiviranog mješovitog koncentrata koji je služio kao referentna jedinica za praćenje procesa hidrometalurškog raščinjavanja sa ferum (III) kloridom.



Dijagram br. 1

PRAĆENJE RAŠČINJAVANJA NEUTRONSKO AKTIVIRANOG
MJEŠOVITOG OLOVO-CINČANOG KONCENTRATA

E. Zovko, Z. Pujić

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET,
UNIVERZITET SARAJEVO,
JUGOSLAVIJA

Primljeno 18. oktobra 1990.

Primijenjen je postupak neutronskog aktiviranja na koncentratima polimetalnih sulfida, u svrhu praćenja hidrometalurških procesa, gama spektrometrijskim mjerenjima uzoraka prije i nakon hemijskog tretmana.

U cilju definisanja prinosa u raščinjavanju za bilo koji element u mješovitom koncentratu polimetalnih sulfida, vršeno je γ -spektrometrijsko mjerenje ozračenog koncentrata, prije i nakon hemijske obrade sa ferikloridom.

Mjerenje referentnog i obrađenog uzorka vršeno je jednovremeno pod istim geometrijskim uslovima. γ -spektrometrijske informacije na Ge (Li) γ -spektrometru daju direktno podatak o stepenu raščinjenosti' bilo koje nuklearne specije iz uzorka.

Mješoviti koncentrat polimetalnih sulfida i barita, kakvi se susreću u mineralnim ležištima, čine izuzetno kompleksnu smjesu koju je teško hemijski raščiniti do kraja i podvrgnuti kvantitativnoj hemijskoj analizi¹².

U ovim koncentratima se nalaze pored matriks elemenata olova, cinka i barija u manjim količinama arsen, antimon, živa, mangan, srebro kao i neki drugi elementi u tragovima. Neki od ovih elemenata su sa velikim efikasnim presjekom za neutronski zahvat, pa se ova osobina može koristiti za praćenje procesa raščinjavanja polimetalnih sulfida, neutronskom aktivacijom⁴.

Definicija prinosa raščinjavanja koncentrata polimetalnih sulfida je nezavisna od prirode hemijskih procesa, jer se vrši γ -spektrometrijska identifikacija svih radio-izotopa u aktiviranom koncentratu i ostatku koncentrata nakon provođenja hemijskih tretmana⁵.

Sugeriranjem ovakvog kontrolnog postupka za ocjenu prinosa raščinjavanja razrađuje se univerzalna metoda primjenjiva na istraživanja hemijske razgradnje bilo kog prirodnog resursa ako su njegovi elementi iz klase elemenata koji se lako aktiviraju neutronskim ozračivanjima.

EKSPERIMENTALNI DIO

Ozračivanje uzoraka mješovitog koncentrata u količinama od po 100 g izvedeno je na neutronskom izvoru Americijum - ²⁴¹Berilijum, neutronske emisije $2,6 \times 10^7$ n/s, tip AMN x 817, The radio-chemical Centre Amersham.

Djelimična termalizacija neutrona ostvarivana je parafinskim usporivačem debljine 4 cm. Vrijeme ozračivanja kretalo se od 5 do 7 dana.

Mjerenja γ spektara uzoraka ozračenih mješovitih koncentrata, kao i neraščinjenih ostataka vršeno je na 2000 kanalnom Ge/Li γ -spektrometru firme EGG-ORTEC-USA.

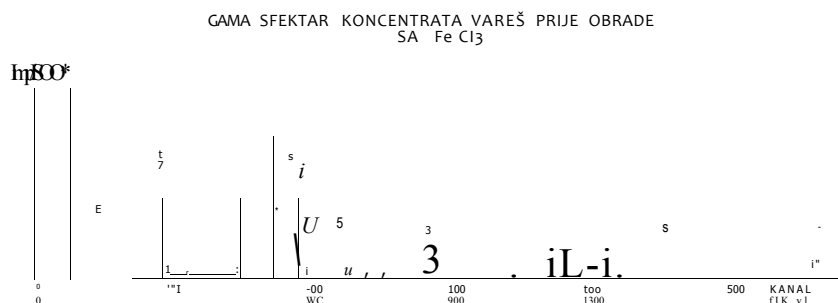
Raščinjavanje aktiviranog mješovitog koncentrata vršeno je u aparaturi sa povratnim hladilom na 100°, pri čemu je na 50 g koncentrata dodavano 0,50 molova ferum(III)klorida 1 mol 36%-tne hlorovodonične kiseline. Raščinjavanje je vođeno 1 sat nakon čega je izdvojen neraščinjeni dio koncentrata i γ -spektrometrijski upoređivan sa aktiviranim mješovitim koncentratom prije raščinjavanja.

Prinosi raščinjavanja su praćeni radioizotopskim određivanjima Hg-197, Zn-69 m. Sb-122, As-76, Mn-56, Cu-64 i Na-24.

Pošto se olovo ne može odrediti neutronskim aktiviranjem prinos u raščinjavanju PbS u mješovitom koncentratu određen je izdvajanjem olovo klorida iz neraščinjenog dijela koncentrata vrelom vodom, iz koje je uparavanjem dobijen PbCl₂ i određen gravimetrijski.

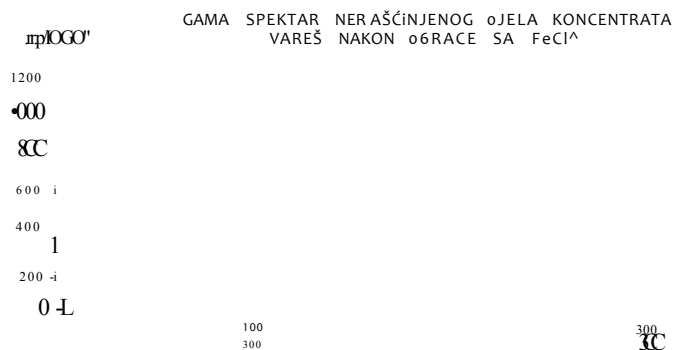
REZULTATI MJERENJA

Na dijagramu broj 1 dat je tipični γ -spektar 50 g aktiviranog mješovitog koncentrata koji je služio kao referentna jedinica za praćenje procesa hidrometalurškog raščinjavanja sa ferum (III) kloridom.



Dijagram br. 1

Na dijagramu broj 2 dat je tipični /—spektar neraščinjenog dijela koncentrata koji je korišten za određivanje stepena raščinjenosti koncentrata prema dijagramu broj 1.



Dijagram br. 2

Na osnovu relativne aktivnosti radio izotopa u neutronsko aktiviranom koncentratu i ostatku koncentrata utvrđuje se procenat raščinjavanja za pojedine elemente izrazom,

$$\% \text{ NERAŠČINJ.} = A_o / A_r \cdot 100 \quad \text{gdje su}$$

A_r = aktivitet posmatranog radio izotopa u referentnom uzorku.

A_o = aktivitet istog radio izotopa u neraščinjenom ostatku.

Rezultati prinosa hidrometalurškog raščinjavanja mješovitog koncentrata dati su u Tabeli 1.

Tabela br. 1.
Pregled raščinjavanja radioizotopa

RADIO NUKLID	% RAŠČINJENOG DIJELA	% NERAŠČINJENOG DIJELA	% RAŠČINJENOG DIJELA OPSEG
Hg-197	55	45	51-60
Zn-69m	56	44	52-60
Cu-64	84	14	80-92
*Sb-122	76	24	73-79
Sb-124	73	27	70-76
Mn-56	49	51	46-52
Na-24	86	14	82-90
As-76	20	80	18-22

Opseg raščinjenog dijela za Pb iznosi 76 - 84%

ZAKLJUČAK

Uvođenjem procedure neutronske aktiviranja mješovitih koncentrata prije hidrometalurškog raščinjavanja, ostvarena je mogućnost određivanja prinosa raščinjavanja za elemente sa velikim efikasnim presjekom i kod upotrebe neutronske izvora male snage i nedovoljno energetski definisanog fluksa.

Dokazano je da se mješoviti koncentri mogu uspješno prevoditi u kloride oksidacijom sa ferum (III) ionima, i to olovo, bakar, antimon i živa sa prinosom većim od 70%.

LITERATURA

1. Z. Pujić i saradnici "Neutronska aktivacija i ekstrakcija iz rudonosnih dolomita", Hemijski institut PMF-a, Sarajevo (ugovor br. 0407/1-3451-1/80), maj 1985
2. M. Ramović, "Pregled nalazišta minerala cinka i olova u BiH", Geološki glasnik Zavoda BiH, Sarajevo, 1957.
3. Edited by William S. Lyon, "Quide to activation analysis", Published simultaneorislly in Canada, 1964.
4. P. Albert, "Moden Trends in Activation Analysis", Texas, 1961.
5. H. J. M. Bowen and D. Gilbous", Radioactivation Analysis", Oxford. 1963.

SUMMARY

OBSERVING THE DILUTION OF THE MIXED LEAD - ZINC
CONCENTRATE ACTIVATED BY NEUTRON.

E. Zovko, Z. Pujić

Neutron activation procedure is used in obtaining radio-isotopically marked components in mixed sulfide concentrates which contained PbS, ZnS, BaSO₄, FeS₂ as main components and As₂S₃, Sb₂S₃, HgS, MnS and AgS in traces.

Contributions of the dilution are determined by γ -spectrometric analysis of the activated concentrates and their remainder after the hydrometalurgical treatment.

Developed procedure enables the analysis of any hydrometalurgical procedure and it *does not depend on the form of chemical compounds in the* observed system.

FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
SARAJEVO, BOSNIA AND HERZEGOVINA,
YUGOSLA VIA

UPOREĐIVANJE PRINOSA RAŠČINJAVANJA OLOVA I ANTIMONA,
PREKO Sb-122 IZ POLISULFIDNIH METALNIH NAKUPINA

E.Zovko

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

Primljeno 20. maja 1991.

U cilju praćenja prinosa raščinjavanja polisulfidnih metalnih nakupina, pored radioizotopskog obilježivačkog postupka za određivanje antimona, preko Sb-122, primijenjen je i postupak direktnog gravimetrijskog određivanja izdvojenog olovo sulfida.

Kombinovan je radioobilježivački postupak za određivanje antimona preko Sb-122, sa postupkom direktnog gravimetrijskog određivanja izdvojenog $PbCl_2^u$ iz smjese sulfidnih koncentrata sa antimonom.

Pošto je olovo elemenat sa izuzetno malim efikasnim presjekom, tokom aktiviranja neutronima, iako je prisutno u uzorku u značajnim količinama, ne dobivaju se izotopi upotrebljivi za radiohemijsku detekciju γ -spektrometrijom³.

U mješovitim olovo cinčanim koncentratima, antimon se, u najvećoj mjeri, pojavljuje kao bulanžerit (Pb_5Sb_4Sn), dispergovan u olovnom sulfidu, pa se do antimona tokom raščinjavanja najčešće dolazi kada se "otvore" mikrokristalići olovo sulfida, što se i ostvaruje u fazi kiselinske razgradnje i oksidacijskog efekta feri jona u rastvoru^{4,5}.

EKSPERIMENTALNI DIO

Mješoviti olovo-cinčani koncentrat, u količini od 100 g, ozračivan je u neutronsom izvoru Americijum-241/Berlijum, neutronske emisije $2,6 \times 10^6$ n/s, tip AMN x 817, the radiochemical centre Amersham.

Koncentrat se dijeli na dva uzorka, od kojih jedan služi za određivanje Sb-122 na NaJ (TI) spektrometru, a drugi uzorak se raščinjava kiselim ferihloridnim postupkom na 100°C . Vrijeme raščinjavanja se kretalo od 15 min do 3 sata.⁴

Neraščinjeni ostatak je zbog viška klornih jona u rastvoru ostao praktički netopiv, pa se obrađuje vrelom vodom, odakle se nakon uparavanja dobije PbCh i gravimetrijski se određuje.

Zaostali neraščinjeni ostatak se pod istim uslovima upoređuje γ -spektrometrijski sa osnovnim koncentratom, radi određivanja Sb-122 u oblasti energije od 560 KeV-a.

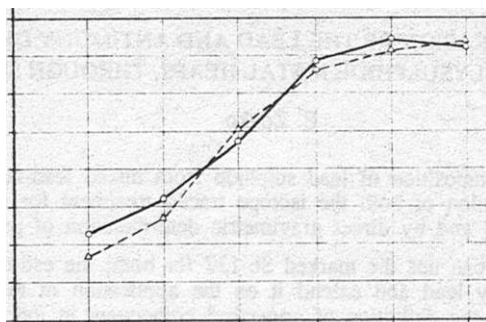
REZULTATI MJERENJA

U tabeli broj 1 dati su rezultati mjerenja za prinos PbCh i antimona, preko Sb-122.

TABELA BR. 1.-

Vrijeme raščinjavanja u minuti	Prinos PbCl ₂ u g	% Raščinjavanje	Akt.Sb-122 ostat.	% Raščinjavanja preko Sb-122
			Akt. Sb-122konc.	
15	2,1ae0,7	23 ± 8	0,83 ± 0,09	17 ± 9
60	2,9as0,5	32 ± 5	0,73 ± 0,06	27 ± 6
90	4,3ae0,5	47 ± 6	0,50 ± 0,10	50 ± 10
120	6,2as0,4	68 ± 4	0,34 ± 0,05	66 ± 5
150	6,8as0,5	74 ± 5	0,29ae0,04	71 ± 4
180	6,6ae0,4	72 ± 4 -	0,27 ± 0,05	73 ± 5

Nacrtna je korelacioni dijagram br. 1 procentnog prinosa olova i antimona u ovisnosti od vremena, iz koga se vidi da su kinetičke krive raščinjavanja olovne i antimonске specije iz koncentrata, u granicama mjerne greške, identične.



C PROCENTNI PRINCE OLOVA
i PROCENTNI PRINCE ANTIMONA

Dijagram br. 1.

ZAKUČAK

Kiselim ferikloridnim postupkom na 100°C olovne i antimonske komponente se, najvećim dijelom, raščinjavaju u prva dva sata luženja, nakon čega se uspostavlja ravnotežni odnos.

Ovakvim postupkom je moguće maksimalno raščiniti oko 72% ±4% olova i 73% ±4% antimona.

Od izuzetne važnosti je činjenica da se prinosi u raščinjavanju olovne i antimonske specije izjednačavaju pri kraju procesa, pa obilježeni Sb-122 može poslužiti za procjenjivanje stepena raščinjavanja i olova, tj. neobilježene komponente u sistemu.

LITERATURA

1. Z. Pujić, Z. Knežević, V. Miličević, E. Zovko, "Neutronska aktivacioni prinos radionuklida iz reprezentativnih geoloških formacija SRBiH", SIZ nauke BiH, 1975.
2. D. Veljković "Prilog poznavanju ležišta olovno-cinkanih ruda u zoni trijaskih sedimenata - Borovica - Vareš - Veovača - Selište - Brgule, Geol. glasnik, Sarajevo, 1973.
3. Edited by William S. Lyon, Jr. "Quide to activation analysis", Published simultaneoribly in Canada, 1964.
4. Z. Pujić i saradnici, "Neutronska aktivacija i ekstrakcija iz rudonosnih dolomita", Hemijski institut PMF-a, Sarajevo, maj 1985.
5. Dr Ljudevit Barić i dr. Fabijan Trubelja, "Minerali Bosne i Hercegovine", Knjiga II, Svjetlost, Sarajevo, 1984.

SUMMARY

THE YIELD COMPARASION OF THE LEAD AND ANTIMONY DECOMPOSITION
FROM POLYSULPHIDE METAL HEAPS, THROUGH Sb-122

E. Zovko

The yield of decomposition of lead sulphide from mixed lead-zinc concentrates was followed by the combination of both the isotope traced treatment for the determination of antimony through Sb-122 and by direct gravimetric determination of precipitated PbCh-

Consequently one can use the marked Sb-122 for both; the estimation of the decomposition rate, respectively lead and extend it on the application of the neutron activation procedure as well as on the definition of unmarked component in the system.

FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
SARAJEVO
YUGOSLAVIA

Received May 20. 1991.

REAKCIJA AZOMETINA NEKIH HETEROCIKLIČNIH ALDEHIDA SA
FENILIZOTIOCIJANATOM*)

M. Kekić, K. Dursun

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

Primljeno 4. februara 1990.

Proučavana je reakcija azometina derivata pirolaldehida i
3-formil-4,7-dihidroksi-8-metilumarina sa fenilzotocijanatom.

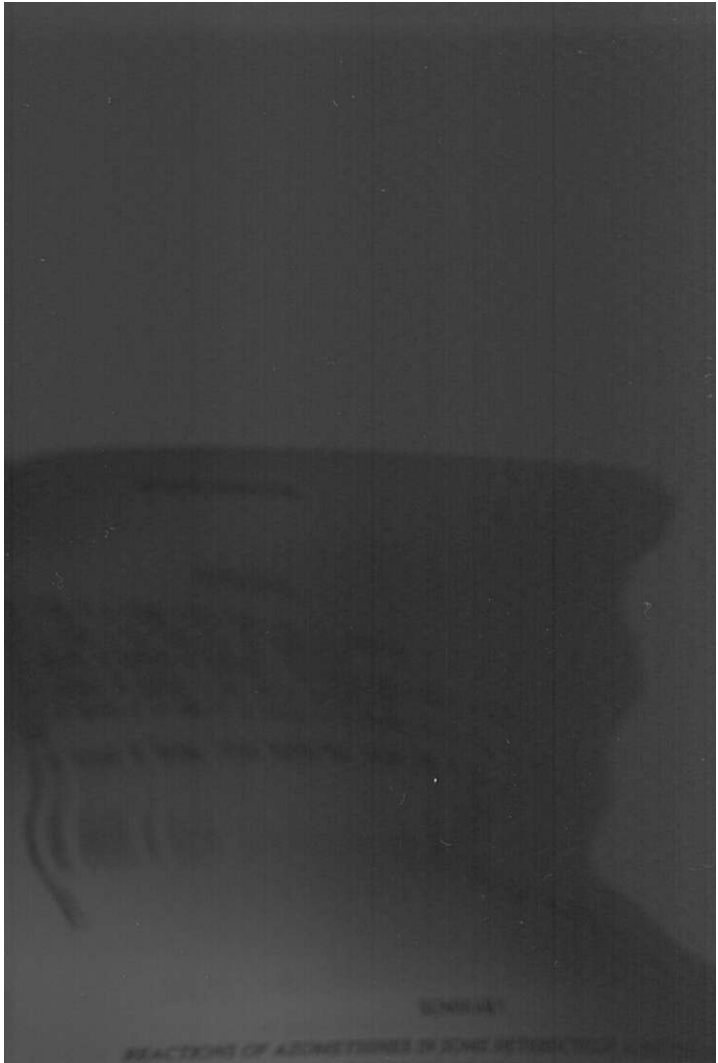
Reakcije Šifovih baza sa izocijanatima i izotocijanatima odavno privlače
pažnju istraživača¹³.

N-alkilazometini sa izocijanatima i izotocijanatima daju triazone i
tiotriazone, dok sa enaminima daju supstituirane uree i supstituirane tiouree⁴.

Pri proučavanju reakcija azometina aromatskih aldehida i aromatskih
amina sa fenilzotocijanatom ustanovljeno je da mogu nastati tri vrste
produkata: 1,2,3-trifeniluretioni i 1,3,4,5-tetrafenilheksahidro-sim.-triazin-
dioni-2,6. Ako fenilzotocijanat djeluje na azometine aromatskih aldehida
u rastvoru benzena ili sirćetne kiseline produkti reakcije su supstituirane
tiouree⁵.

Nas je zanimalo kako će reagovati sa fenilzotocijanatom azometini
kod kojih se grupa -C=N- nalazi između heterocikličkog i aromatskog
prstena. U tu svrhu smo već poznate azometine pirolaldehida i njegovih
derivata⁶ kao i neke novosintetizirane azometine 3-formil-4,7-dihidroksi-8-
metilumarina podvrgli reakciji sa fenilzotocijanatom.

*) Rad je prezentiran na IV Jugoslovenskom simpozijumu o organskoj hemiji,
Beograd juni 1987.



^k miArrx
infer« na /450 do 15«SO cm' i oko
NH asociranih kao v

7-dihydroxy
led thiourea^{py lam/tttJctoe or}
Owt

N-fenii-N'-p-toli] tiourea 158-9
N-fenii-N'-p-karhaksifeni] tiourea 142-3

^CULTYOJfQyf

«-,o-*mofeniltiourea (i f f
7J

158-9

158-9

tiourea

203-4

- 158-9
u'rlinfi

LITERATURA

1. W. J. Hale, N. A. Lange, J. Am. Chem. Soc., 41 (1919) 379
2. N. A. Lange, J. Am. Chem. Soc., 48, (1926) 2440
3. I. Maszero, A. Inasinski, K. Kubiczek, I. Zawzzykraj, Roczn. Chem., 34, (1960) 1162.
4. D. Clemens, W. Ernouns, J. Org. Chem., 26, (1961) 767.
5. N. S. Kozlov, V. D. Pak, N. A. Ivanov, G. N. Kalugin, Ž. Org. Hem., 12, (1969) 2195.
6. M. Deželić, K. Dursun - Grom, Glasnik hem. i tehnol. BiH, Sarajevo, 13/14, (1964-65) 37.

SUMMARY

REACTIONS OF AZOMETHINES IN SOME HETEROCYCLIC ALDEHYDES TO
PHENYL ISOTHIOCYANATE

M. Kekić, K. Dursun

Reactivity was investigated of aldimin -CH=N-group of pyrrol aldehydes and 3-formyl-4,7-dihydroxy-8-methylcoumarine in reaction with phenyl isothiocyanate.

Depending on the conditions under which the reaction is carried out, it can yield 1,2,3-triphenylurethidone or 1,3,4,5-tetraphenylhexahydro-sym-triazindithione-2,6 or substituted thiourea.

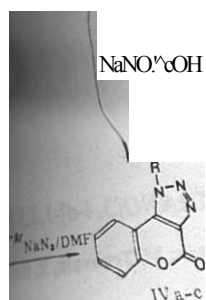
Our investigation showed that azomethines of aromatic amines and pyrrol-2-aldehyde, substituted alpha-and beta-pyrrolaldehydes, as well as 3-formyl-4,7-dihydroxy-8-methylcoumarine in benzen or acetic acid solution N-arylamine group is transferred to phenyl isothiocyanate yielding N-phenyl-N-aryl substituted thioureas.

FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF SARAJEVO,
SARAJEVO
YUGOSLAVIA

Received February 4. 1990.

CC4

m



EKSPERIMENTALNI DIO

.. olita određene su na Koder-aparatu i nisu korigirane. [R-spektri snimljeni su na Perkm-Elmer M-377 spektrometru a ^1H NMR spektri / (TMS)=0 / na Bruker vm 90 $^{\text{TM}}$ reakcija i čistoća spojeva praćena je na DC-alufolijama sa kiselgel 60 F 254 firme Merck (otapalo za razvijanje: benzen-etilmetilketon-octena kiselina 8 1 1 v/v)

Sinteza 3-nitro-4-aminokumarina (11a)

^^ "Vi cSs

v5.

kristalićan produkt.

3-Nitro-4-aminoetanolikumarin (lit. c.c. $<z^*$ f M
3-Nitro-4-N-fenilaminokumarin (Ic) t.t. 184-6 (lit. 185-6). Iskorištenje «»*.

SINTEZA BENZOPIRANOTRIAZOLA

Sinteza 3-amino-4-aminosupstituiranih kumarina (IIIa-c)

U 200 ml 96%-tnog etanola dispergira se 2,0 g 3-nitro-4-aminosupstituiranih kumarina (IIa-c) sa 0,2 g 10%-tnog Pd na BaSO⁴ i vrši redukcija u struji vodika uz praćenje završetka redukcije pomoću tankoslojne kromatografije. Po završetku redukcije katalizator se odvoji /Vtiranjem; fi/trat upari nj ma/u zapre/ninu, a produkt prekriztaliz/ra iz etano/a.

3,4-Diaminokumarin (lila).T.t. 203-5° (lit.¹¹203-5°C). Prinos 89%.

IR(KBr): 3405,3300(NH₂NH),1707(CO), 1600,1401 cm⁻¹;

¹HMR (DMSO-d₆)δ: 3,67(CH₂-OH), 5,00(CH₂-NH, t); 7,36-7,88 <4H,arom); 8,3S (2H,d,NH₂); 8,6(H,NH,s)

Analiza računata na C₁₁H₁₂N₂O₃: C, 60,00; H, 5,45; N, 12,75

Nadeno: C, 59,91; H, 5,62; N, 12,96

3-amino-4-N-femlaminokumarin (lile). T.t. 202-4°C. Prinos 93%.

IR(KBr): 3460 (NH), 3315 (NH₂), 1670 (CO), 1626, 1585 cm⁻¹.

NMR (DMSO-d₆)δ: 7,18-7,90(4H,arom.,m); 7,28(5H,arom.,s), 8,42(2H,NH₂,d),
MH, ^

Analiza računara na C₁₅H₁₂N₂O₂: C, 71,40; H, 4,80; N, 11,11

Nadeno: C, 71,34; H, 4,68; N, 10,99

Sinteza 1-supstituiranih 1-benzopirano [3,4-d]-1,2,3-triazol-4(IH)-ona (IVa-c)

Otopini 0,0114 mola 3-amino-4-supstituiranih aminokumarina u 5%-tnoj octenoj kiselini na 5°C dodaje se otopina 0,0124 mola NaN₃ u 5 ml vode uz miješanje. Po dodatku NaN₃ reakciona smjesa se lagano zagrijava do 80°C kod čega se izdvajaju žuti kristali. Nakon hlađenja dobiveni produkt se filtrira i prekriztalizira iz etanola.

1-Benzpirano [3,4-d]-1,2,3-triazol-4(IH)-on (IVa). T.t. 278-281° (lit.⁸ 278-81°C). Prinos 72%.

1-Etanol-1-benzopirano[3,4-d]-1,2,3-triazol-4(IH)-ona (IVb). T.t. 160-2°C. Prinos 71%.

IR(KBr): 3440 (OH), 1736 (CO), 1605-1507 cm⁻¹.

NMR (DMSO-d₆)δ: 5,2,95(CH₂H,q); 5,01(CH₂-N,t), 7,35-7,85 (4H,arom.m);

Analiza računata na C_nH₉N₃O₃: C, 57,14; H, 3,89; N, 18,18

Nadeno: C, 57,43; H, 4,12; N, 17,98

1-Fenil-1-benzopirano [3,4-d]-1,2,3-triazol-4(IH)-on. T.t. 60°C.

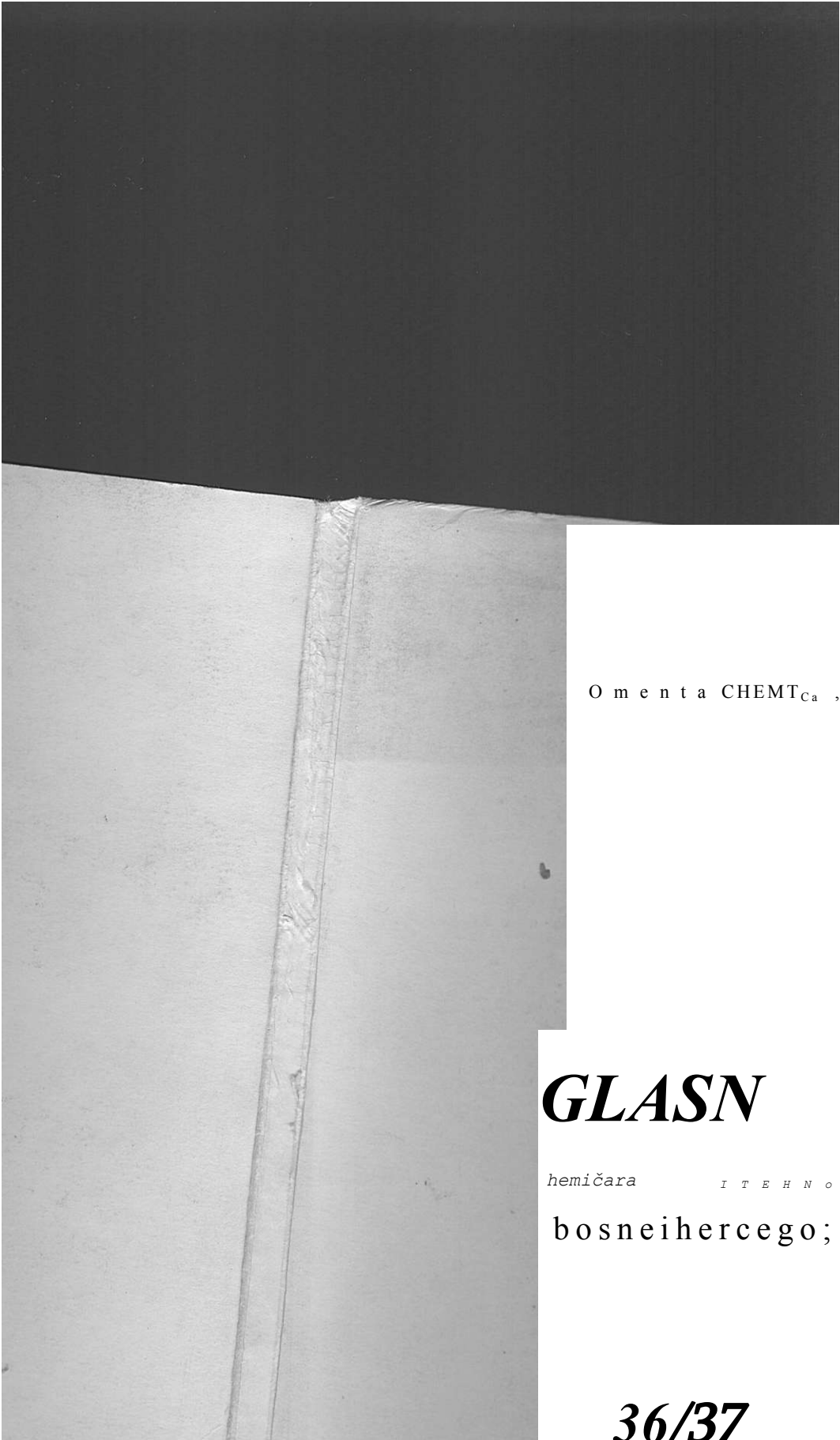
Iskorištenje na produktu 81%.

IR (KBr): 1705 (CO), 1614, 1500 cm⁻¹.

NMR (DMSO-d₆)δ: 7,07-7,89 (4H,arom.m); 7,83 (5H, arom.s)

Analiza računata na C₁₅H₉N₃O₂: C, 68,44; H, 3,42; N, 15,97

Nadeno: C, 68,65; H, 3,33; N, 16,00



O m e n t a C H E M T_{Ca} ,

GLASN

hemičara I T E H N O

bosneithercego;

36/37

LITERATURA

1. R.E. Diehl, R.V. Vendail, U.S. Pat. 4,086,242 (1978).
2. A. Kreuzberger, H. Van der Goot, J. Heterocycl. Chem., 12 (1975) 665.
3. K. Negoro, T. Takemoto, H. Ozaki, S. Oka, Hiroshima Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokaku, 26 (1977) 9.
4. Chem. Engenering News, 34 (1956) 2450.
5. A.F. Papplemell, D R. Clark, Ger. Pat. 2,604,719 (1975).
6. J.B. Cotton, Ger. Pat. 2,604,719 (1959).
7. F. Green, Ger. Pat. 1,298,385 (1961).
8. F.M. Dean, B.K. Park, Tetrahedron Lett., 1974, 4275.
9. G. Veck, D. Guenther, Ger. Pat. 2,138,522 (1973).
10. JUS H.Z8.056 (1984).
11. V.L.Savel'ev, O.S.-Artamonova, V.S.Trockaya, V.G.Vinokurov, V.A.Zagorevskii, Khim. Getroei. Soedin., 1973, 885.
12. K.Tabakovid, I.Tabakovie, M.Trkovnik, N.Trinajstid, Liebigs Ann. Chem., 1983, 1901.
13. M.Kuleš, R.Durid, M.Trkovnik, Glas. Hem. Tehnol. BiH, 34/35 (1987-88) 80.

SUMMARY

SYNTHESIS OF 1-BENZOPYRANO{3,4-d]-1,2,3-TRIAZOL-4(IH)-ONES

M. Kuleš, D. Kitan, M. Trkovnik, R. Durid and N. Ditkun

Reaction of different amines with 3-nitro-4-chlorocoumarin were given the nitro-aminocoumarinse. The reduction of H₂/Pd and the reaction with HNO₂ produced cyclic 1-substituted benzopyranotriazoles.

LABORATORY OF ORGANIC
CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY,
FACULTY OF TECHNOLOGY,
UNIVERSITY "DURO PUCAR START
BANJA LUKA
YUGOSLAVIA

Received September 25. 1990.

GLASNIK HEMIČARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, 36/37 (1989-90)
BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG., Sarajevo
(Yugoslavia) 36/37 (1989-90)

GHTBH 144

YU ISSN 0367.4444

547.89

Note

SINTEZA TIAZEPINA, DIAZEPINAI DIAZOCINA SUBSTITUIRANI NA
4-HIDROSIKUMARINU U POLOŽAJU 3

R. Dudić, M. Trkovnik i M. Kuleš

TEHNOLOŠKI FAKULTET,
UNIVERZITET "ĐURO PUCAR STARI" BANJA LUKA,
JUGOSLAVIJA

Primljeno 25. septembra 1990.

Reakcijom kondenzacije derivata 3-cinamoil-4-hidroksikumarina i 2-aminoetantiola u toluenu dobiveni su 4-(4'-hidroksikumarinil-3')-2-aril-2,3,6,7-tetrahidro-1,5-uazepini.

Iz 3-(o-nitrocinaoil)-4-hidroksikumarina i etilendiamina nastao je 4-(4'-hidroksikumarinil-3')-2-(o-nitrofenil)-2,3,6,7-teatraliidro 1,5-diazepin, dok je kondenzacijom 1,3-diaminopropana i 3-cinamoil-4-hidroksikumarina sintetiziran 4-(4'-hidroksikumarinil-3')-2-fenil-2,3,6,7,8-pentahidro-1,5-diazocin.

Obzirom na širok spektar fiziološkog djelovanja sedmočlanih N,S-heterocikla^{1,2}, kao i to da sam kumarin³ i njegovi derivati posjeduju fiziološku aktivnost, sintetizirani su derivati 1,5-tiazepina, 1,5-diazepina i 1,5-diazocina koji u položaju 4 imaju za supstituent 4-hidroksikumarin.

U daljem radu na području sinteze sedmočlanih N,S-heterocikla⁴ supstituirani u 3-položaju 4-hidroksikumarina, sintetizirani su 4-(4'-hidroksikumarinil-3')-2-aril-2,3,6,7-tetrahidro-1,5-tiazepini (II) kondenzacijom derivata 3-cinamoil-4-hidroksikumarina (I) i 2-aminoetantiola u suhom toluenu.

Raakcijom kondenzacije 3-(o-nitrocinaoil)-4-hidroksikumarina(I) i etilendiamina u apsolutnom alkoholu uz dodatak trietilamina sintetiziran je 4-(4'-hidroksikumarinil-3')-2-(o-nitrofenil)-2,3,6,7-tetrahidro-1,5-diazepin (III). Pod istim reakcionim uvjetima reagiralo se na kumarinski derivat (I) s 1,3-diaminopropanom i sintetiziran je 4-(hidroksikumarinil-3')-2-fenil-2,3,6,7,8-pentahidro-1, 5-diazocin (IV).

Sinteza 4-(4'-hidroksikumarinil-3')-2-(3-hidroksifenil)-2,3,6,7-tetrahidro-1,5 - tiazepina (II c)

Reakcioni uslovi kao kod sinteze (II a).

Iskorištenje na produktu 68%. Prekristalizacijom iz toluena dobiju se žuti kristali t.t. =228-30°C,

IR(KBr): 3260(C-H), 2900(CHARom), 2880-2900 (CH₂), 1650(=O), 1590 (C=C_{arom})cm⁻¹

Analiza računata na C₂₀H₁₇O₄N₂: C, 65.36, H, 4.66, N, 3.81

Nadeno: C, 65.42, H, 4.99, N, 3.76

Sinteza 4-(4'-hidroksikumarinil-3')-2-(p-klorfenil) - 2, 3, 6,7-tetrahidro-1, 5-tiazepina (II d).

Reakcioni uslovi kao kod sinteze (II a). Iskorištenje na produktu 73%. Prekristalizacijom iz toluena nastaju žuti kristali t.t. 225-27°C.

IR(KBr): 2900 (C-H), 2880-2910 (CH₂), 1670(=O), 1580(C=C_{arom}) cm⁻¹.

Analiza računata za: C₂₀H₁₆O₄NSCl: C, 62.29, H, 4.18, N, 3.63

Nadeno: C, 62.19, H, 4.42, N, 3.60

Sinteza 4-(4'-hidroksikumarinil-3')-2-(o-nitrofenil)-2,3,6,7-tetrahidro-1,5-diazepina (III)

1,00 g (3,11 mmola) 3-(o-nitrocinaoila)-4-hidroksikumarina otopi se u 70 ml apsolutnog etanola uz 2-3 kapi trietilamina, doda 0,21 ml (3,11 mmola) etilendiamina i refluksira 2 sata. Hlađenjem reakcione mase nastaju narandžasti kristali koji se odvoje filtracijom. Prinos 0,76 g (66%). Prekristalizacijom iz alkohola dobiju se kristali t.t. 211-213°C.

IR(KBr): 3320 (NH), 3040 (CH₂), 2940 (CHARom), 1660 (CO), 1590(C=C_{arom}), 1455 (NO₂)cm⁻¹, NMR (DMSO-d⁶) δ : 8,00 (NH), 7,10-7,95 (m, 8H, arom.), 4,5 (d,CH), (d, CH₂-CH₂), 2,80(d,CH₂) ppm

Analiza računata za C₂₀H₁₇O₅N₃: C, 63,30, H, 4.51, N, 11.07

Nadeno: C, 63.05, H, 4.47, N, 11.19

Sinteza 4-(4'-hidroksikumarinil-3')-2-fenil-2,3,6,7,8- pentahidro-1, 5-diazocina (IV)

U 60 ml apsolutnog etanola uz dodatak 2-3 kapi trietilamina otopi se 1,0g (3,62 mmola) 3-cinaoila-4-hidroksikumarina i reakcionoj otopini doda ekvimolarna količina 0,30 ml (3,62 mmola) 1,3-diaminopropana i refluksira 2 sata. Nakon završetka reakcije vrši se uparavanje reakcionog otapala na 2/3 volumena i taloženjem vodom nastaju žuti kristali koji se odvoje filtriranjem Prinos 6,74 g (60%). Prekristalizacijom iz 50%-tnog etanola dobiju se kristali t.t. = 131-133°C.

IR(KBr): 3400(NH), 3050(CH₂), 2920(CH_{arom}), 1660(=O), 1600(C=C_{arom}) cm⁻¹.

Analiza računata na C₂₁H₂₀O₃N₂: C, 72,38, H, 5.79, N, 8,04

Nadeno: C, 71,82, H, 5.42, N, 7,59

LITERATURA

- J. Dast. M. J. 1990, 18, 18
J. Dast. M. J. 1990, 18, 18
J. Dast. M. J. 1990, 18, 18
J. Dast. M. J. 1990, 18, 18
J. Dast. M. J. 1990, 18, 18

SUMMARY

SYNTHESIS OF DIAZEPINES, DIAZEPINE AND DIAZOCINE, SUBSTITUTED OF
ANTHROPYRIDIMARIS IN THE POSITION 2.

B. Vukobratović, V. Vukobratović, V. Vukobratović

Department of Organic Chemistry, University of Zagreb, PO Box 101, 10000 Zagreb, Croatia
Received September 25, 1990

UNIVERSITY OF ORGANIC CHEMISTRY
DEPARTMENT OF ORGANIC CHEMISTRY
UNIVERSITY "DUBROVNIČKI STARI"
DUBROVNIK

SINTEZA 1H,6H[1] BENZPIRANO[3,4-b]-5-HIDROKSI-2,3,5-TRIHIDRO-
4,1-TIAZEPINA

R. Dudić, M. Trkovnik

TEHNOLOŠKI FAKULTET,
UNIVERZITET "ĐURO PUCAR STARI" BANJALUKA,
JUGOSLAVIJA

Primljeno 25. septembra 1990.

2 - Aminoetantiol kondenzacijom s 3-formil-4-hidroksi-kumarinom u apsolutnom alkoholu daje 1H,6H[1]benzpirano[3,4-b]-5-hidroksi-2,3,6-trihidro-4,1-tiazepin-6-on.

Na 3-formil-4-hidroksikumarin je reagirano s etilendiaminom i 1,3-diaminopropanom u cilju sinteze 3,4-kondenziranih kumarinskih 1,4-diazepina i 1,5-diazocina i izolirani su i identificirani N,N-bis-(4-hidroksikumarin-3-formiliden)-etilendiamin i N,N-bis-(4-hidroksikumarin-3-formiliden)-1,3-diaminopropan.

Poznato je da heterocikli tiazepini, diazepini i oksazepini sami kao i kondenzirani s jednim ili više aromatskih prstena pokazuju biološku aktivnost¹. Neke od poznatih reakcija sinteze benzotiazepina i benzodiazepina su reakcije kondenzacije o-aminotiofenola i o-fenilendiamina na etilacetoacetate², ketone³ i 1,3-diketone⁴.

U nastavku naših istraživanja na području sinteze sedmočlanih heterocikla kondenziranih na kumarinu u 3,4-položaju, u ovom radu, u cilju sinteze 3,4-kondenziranih kumarinskih 4,1-tiazepina, 1,4-diazepina i 1,5-diazocina, pošlo se od 3-formil-4-hidroksikumarina (I).

2 - Aminoetantiol sa spojem (I) zagrijavanjem u apsolutnom alkoholu na temperaturi od 50-60° daje 1H, 6H[1] benzpirano[3,4-b]-5-hidroksi-2,3,5-trihidro-4,1-tiazepin-6-on (II).

SINTEZA 1H,6H[1] BENZPIRANO[3,4-b]-5-HIDROKSI-2,3,5-TRIHIDRO-
4,1-TIAZEPINA

R. Dudić, M. Trkovnik

TEHNOLOŠKI FAKULTET,
UNIVERZITET "DURO PUCAR STARI" BANJALUKA,
JUGOSLAVIJA

Primljeno 25. septembra 1990.

2 - Aminoetantiol kondenzacijom s 3-formil-4-hidroksi-kumarinom u apsolutnom alkoholu daje 1H,6H[1]benzpirano[3,4-b]-5-hidroksi-2,3,6-trihidro-4,1-tiazepin-6-on.

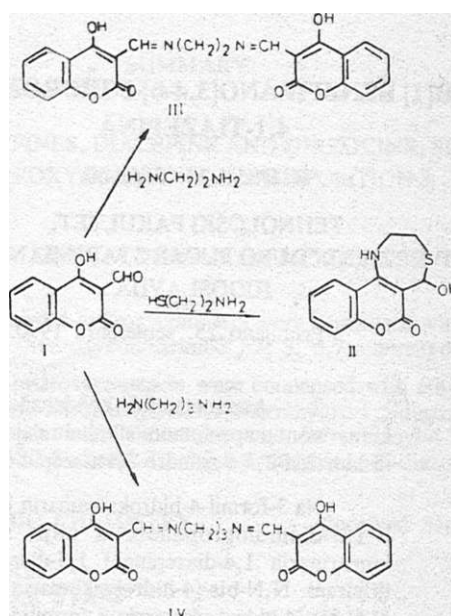
Na 3-formil-4-hidroksikumarin je reagirano s etilendiaminom i 1,3-diaminopropanom u cilju sinteze 3,4-kondenziranih kumarinskih 1,4-diazepina i 1,5-diazocina i izolirani su i identificirani N,N-bis-(4-hidroksikumarin-3-formiliden)-etilendiamin i N,N-bis-(4-hidroksikumarin-3-formiliden)-1,3-diaminopropan.

Poznato je da heterocikli tiazepini, diazepini i oksazepini sami kao i kondenzirani s jednim ili više aromatskih prstena pokazuju biološku aktivnost¹. Neke od poznatih reakcija sinteze benzotiazepina i benzodiazepina su reakcije kondenzacije o-aminotiofenola i o-fenilendiamina na etilacetoacetate², ketone³ i 1,3-diketone⁴.

U nastavku naših istraživanja na području sinteze sedmočlanih heterocikla kondenziranih na kumarinu u 3,4-položaju, u ovom radu, u cilju sinteze 3,4-kondenziranih kumarinskih 4,1-tiazepina, 1,4-diazepina i 1,5-diazocina, pošlo se od 3-formil-4-hidroksikumarina (I).

2 - Aminoetantiol sa spojem (I) zagrijavanjem u apsolutnom alkoholu na temperaturi od 50-60° daje 1H, 6H[1] benzpirano[3,4-b]-5-hidroksi-2,3,5-trihidro-4,1-tiazepin-6-on (II).

U cilju sinteze polihidro-1,4-diazepina i polihidro-1,5-diazocina kondenziranih na kumarinu u položaju 3,4, na spoj (I) je reagirano s etilendiaminom i 1,3 - diaminopropanom u apsolutnom alkoholu i u ledenoj octenoj kiselini, Ni u jednom od reakcionih medija nisu izolirani ciklički 3,4 - kondenzirani produkti, već nastali N,N'-bis-(4-hidroksikumarin-3-formiliden) - etilendiamin (III) i N,N'-bis-(4-hidroksikumarin-3-formiliden)-1,3-diaminopropan (IV).



EKSPERIMENTALNI DIO

Tačke tališta određene su na Kofler-aparatu i nisu korigirane, IR-spektri snimljeni su na Perkin-Elmer M-377 spektrometru a¹H NMR spektri/(TMS)=0/na Perkin-Elmer R 12A (60 MHz) spektrometru.

Sinteza 1H,6H[1]benzpirano[3,4-b]-b-hidroksi-2,3,5-trihidro-4,1-tiazepin-6-ona (II)

U 150 ml apsolutnog alkohola otopi se uz blago zagrijavanje 0,50 g (2,87 mmola) 3-formil-4-hidroksikumarina (I) i doda 0,22 g (2,87 mmola) 2-aminoetantiola. Reakcija se vodi uz zagrijavanje (50-60°C) na magnetnoj mješalici 2 sata. Nakon jednog sata zagrijavanja dolazi do taloženja kristaliziranog produkta iz reakcione smjese. Prinos 0,43 g (60%). Prekristalizacijom iz veće količine etanola dobiju se bijeli kristali t.t. 223-24°C. IR(KBr): 3450 (OH), 3200(NH), 3050(CH₂), 2980 (CtUuO), 1670(00), 1600(c=C«om.)cin\ NMR(DMSO-d*)<5: 8,60(s, CH), 7,20-8,10 (m, 4H«»., NH), 3.1-4,0(m, CH₂-CH₂)ppm

Analiza računala CnHuNOs: C, 57.80, H, 4.47, N, 5.61
Nađeno: C, 57.59, H, 4.60, N, 5.30

Sinteza N,N-bis-(4-hidroksikumarin-3-formiliden)-etilendiamina III

1,00 g (5,74 mmola) 3-formil-4-hidroksikumarina otopi se u 70 ml apsolutnog alkohola, a zatim se doda 0,39 ml (5,74 mmola) etilendiamina. Odmah na vrelo dolazi do taloženja kristala. Nakon zagrijavanja na temperaturi vrenja kroz 1 sat dobije se 1,10 g (47%) kristaliničnog produkta. Iskuhavanjem u alkoholu dobiju se kristali bijele boje t.t. = 369-70°C.

IR(KBr): 3060(CH₂), 2950(CH_{arom.}), 1670(C), 1615(C=Caroo₁)cm⁻¹, NMR(DMSO-d⁶) <5:7,90 (d, CH), 7,20-7,80 (m, 8H, arom.), 3,90(d, CH₂-CH₂)ppm.

Analiza računata na: C¹⁰H¹²N²O²: C, 65.35, H, 3.98, N, 6.92
Nadeno: C, 65,97, H, 3.62, N, 6,53

Sinteza N,N-bis-(4-hidroksikumarin-3-formiliden)-l, 3-diaminopropan (IV)

U 70 ml apsolutnog alkohola otopi se 1 g (5,74 mmola) 3-formil-4-hidroksikumarina i otopini doda 0,48 ml(5,74 mmola) 1,3-diaminopropana. Reakcija se vodi uz reflux, 4 sata. Nakon hlađenja reakcione smjene nastaju kristali koji se odvoje filtracijom. Dobije se 0.95 g (40%) kristaliničnog produkta koji se prekrizalizira iz veće količine alkohola i dobiju se bijeli kristali t.t.=305-7°C.

IR(KBr):3060(CH₂), 2960(CH_{arom.}), 1700(CO),1610(C=Caroo₁L)cm⁻¹. NMR (DMSO-d⁶) <5:8,50 (d,CH), 7,10.7,90 (m, 8H, arom.), 3.70 (t, CH₂-CH₂), 2,10 (t, CH₂) ppm

Analiza računata na C₂₃H₁₈N₂O₆: C, 66.04, H, 4.34, N, 6.69
Nadeno: C, 66.00, H, 3.95, N, 6.63

LITERATURA

1. J. S. Mc. Intyre, R.A.Knight, Canadian Patent 890441(1971); Chem. Abstr., 81(1974)3983; U.S. Patent 3546213(1968); Chem.Abstr. 74 (1971) 100 125.
2. Z.F. Solomko, V.L.Pikalov, Vopr.Khim.Technol., 39(1975)93; Chem.Abstr., 84(1976)105554.
3. V.D. Orlov, S.M. Desenko, N.N.Orlov, Kliim, Geterotsikl, Soed., 1(1984)126.
4. S.F.Drewes, U.J.Upfold, J.C.S. Perkin I, (1977)1901.
5. R. Dudić, M. Trkovnik, Vestn.Slov.Kem.Drus., 3(1986)283.

SUMMARY

SYNTHESES OF 1H,6H[1]BENZOPYRANO[3,4-b]-5-HYDROXY-2,3,5, - TRIHYDRO-4,1-THIAZEPINE

R. Dudic and M. Trkovnik

The reaction of 2-aminoethanethiol with 3-formyl-4-hydroxycoumarin in absolute ethanol gave 1H,6H 1 benzopyrano 3,4-b-5-hydroxy-2,3,5-trihydro-4,1-thiazepin-6-on. 3-Formyl-4-hydroxycoumarin reacts with ethylenediamine and 1,3-diaminopropane to afford the N,N-bis-(4-hydroxycoumarin-3-formyliden)-ethylenediamine and N,N-bis-(4-hydroxycoumarin-3-formyliden)-1, 3-diaminopropane.

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

Received September 25. 1990.

SINTEZE NEKIH NOVIH 3-ACIL - 4 - HIDROSIKUMARINA*)

V. Purić, M. Trkovnik

INA - RAFINERIJA ZAGREB I
TEHNOLOŠKI FAKULTET BANJA LUKA

Primljeno 25. septembra 1990.

Privedeni su 3-acilderivati 4-hidroksikumarina sa nekim cikloalifatskim monokarboksilnim kiselinama primjenom **fosforil(V)**-klorid metode.

Acil derivati 4-hidroksikumarina sintetizirani su već od Anschutz'a, a zatim i od drugih autora^{2,3}. Obzirom da su izvjesni acil derivati 4-hidroksikumarina sa monokarboksilnim kiselinama pokazali značajna baktericidna i antikoagulaciona svojstva, nastavljena su istraživanja na tom području od Trkovnika i suradnika⁴ i sintetizirani su acil derivati 4-hidroksikumarina sa višim monokarboksilnim kiselinama.

Uskoro zatim priređeni su i acil derivati 4,7-dihidroksi-8-metil- i 4,7-dihidroksi-5-metilkumarina sa monokarboksilnim kiselinama, da bi se ispitaio utjecaj dihidroksi- i metil- komponente u molekuli kumarina na navedene farmakološke aktivnosti³.

Za priređivanje ovih derivata korištena je fosforil(V)-klorid metoda primjenjena od Klosa^{6,7} koja je dala mnogo veće prinose uz izrazito jednostavniju eksperimentalnu primjenu u odnosu na aciliranje kloridom kiseline⁸.

*) Rezultati ovog rada referirani su na III Savjetovanju hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine u Banja Luci, oktobra 1988 godine.

REZULTAT

Prikazane su osnovne karakteristike i rezultati analiza dobivenih acil derivata 4-hidroksikumarina prema homolognom redu cikloalifatskih kiselina:

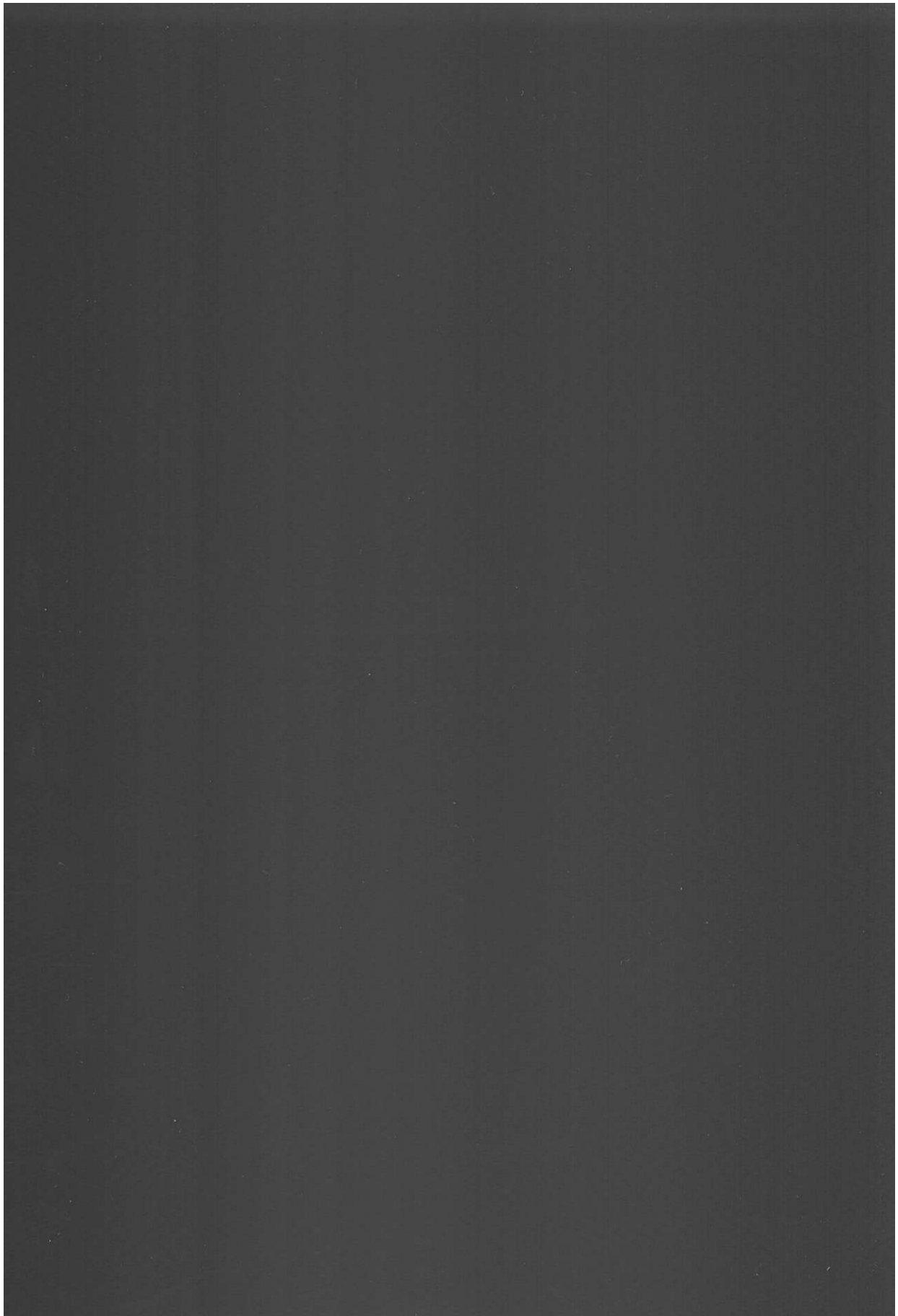
1. 3-Ciklopentilkarbonil-4-hidroksikumarin
Bijele sjajne svilenaste iglice tališta 113°C.
Prinos: 87%.
C₁₅H₁₄O₄(258,27) rač: C 69,75% H 5,46%
nad: C 69,40% H 5,15%
2. 3-Cikloheksilkarbonil-4-hidroksikumarin
Bijele svilenaste iglice tališta 147°C. Prinos: 81,7%.
C₁₆H₁₆O₄(272,29) rač: C 70,58% H 5,92%
nad: C 70,26% H 5,61%
3. 3-Cikloheksilacetil-4-hidroksikumarin
Bijele sjajne svilenaste pahuljice tališta 137,5°C.
Prinos: 83,3%.
C₁₈H₂₀O₄(286,33) rač: C 71,31% H 6,34%
nad: C 70,85% H 5,99%
4. 3-(3-Cikloheksilpropionil)-4-hidroksikumarin
Bijele sjajne svilenaste iglice tališta 86°C.
Prinos: 89%.
C₁₈H₂₀O₄(300,35) rač: C 71,98% H 6,71%
nad: C 71,92% H 6,36%

Strukture ovih acil derivata 4-hidroksikumarina predviđene su prema analogno radenim acil derivatima alifatskim monokarboksilnim kiselinama⁷, a potvrđene su rezultatima CH-mikroanaliza, kao i karakterističnim IR-spektrima (KBr): 3400 cm⁻¹(OH), 1660-1650 cm⁻¹(CO) zatim CH₂ - grupama u području 2960-2860 cm⁻¹ kao i apsorpcijama između 1480 i 1430 cm⁻¹, također i kod 750 cm⁻¹.

Napomena: Autori se zahvaljuju Dr. Sliepčević Zvonimiru, Dipl. Ing., INA - Razvoj i istraživanje na izvršenim CH - mikroanalizama, kao i Dipl. Ing. Matić Zlati te Bihar Gjurgji, chem, tehn., INA-Rafinerija Zagreb, na izvršenim IR-spektrima i kolegijalnoj pomoći za vrijeme izrade ovog rada.

LITERATURA

1. R.Anschütz, Ann, Chem., 367(1909)169., ibid. 368(1910)23.
2. K.P.Link, H.R. Eisenhauer, J. Am. Chem. Soc. 75(1953)2044.
3. K. Vereš, V. Horak, Chem. listy 48(1954)1644., Collection Czech, Chem. Commun. 20(1955)371-375.
4. M. Trković, B. Bobarević, V. Jovanović, Croat. Chem. Acta, 40(1968)91,92.
5. M. Trković, M. Hadžimusić i B. Bobarević, I Jugosl. kongres za ind. herniju, Beograd 10-14 jun 1968.
6. J. Klosa, Arch. Pharm. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 288(1955)356.
7. J. Klosa, Arch. Pharm. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 299(1956)104.
8. Sadao Iguchi, Nabuyuki Utsugi, J. Pharm. Soc. Japan, 73(1953)1290.



SUMMARY

SYNTHESES OF SOME 3-ACYL-4-HYDROXYCUMARIN

V. Purić, M. Trkovnik

New acyl derivatives of 4-hydroxycumarin were prepared with cycloaliphatic acids which show certain pharmacologic properties. Derivates include:

3-cyclopentylcarbonyl-4-hydroxycumarin, C₁₃H₁₄O₄, white bright silky needles, m.p. 113°C; 3-cyclohexylcarbonyl-4-hydroxycumarin, C₁₆H₁₆O₄, white silky needles, m.p. 147°C; 3-cyclohexyl-acetyl-4-hydroxy Cumarin, C₁₇H₁₈O₄, white bright silky flakes, m.p. 137.5°C and 3-(3-cyclohexylpropionyl)-4-hydroxycumarin, C₁₈H₂₀O₄, white bright silky needles, m.p. 86°C.

INA - REFINERY ZAGREB, CROATIA AND

Received September 25. 1990.

FACULTY OF TECHNOLOGY,
UNIVERSITY "DURO PUCAR - START,
BANJA LUKA
BOSNIA AND HERZEGOVINA,
YUGOSLAVIA.

SINTEZE NEKIH NOVIH 3-1 4-SUPSTITUIRANIH DERIVATA KUMARINA*)

V. Purić, M. Trković

INA - RAFINERIJA ZAGREB I
TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET U BANJALUCI,
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 25. septembra 1990.

Priredeno je nekoliko novih 4-supstituiranih derivata kumarina kondenzacijom 4-hidroksikumarina sa nekim cikloalifatskim aminima.

Takode su priredena dva nova 3-supstituirana derivata 4-hidroksikumarina Mannich-ovom reakcijom sa primarnim cikloalifatskim aminima.

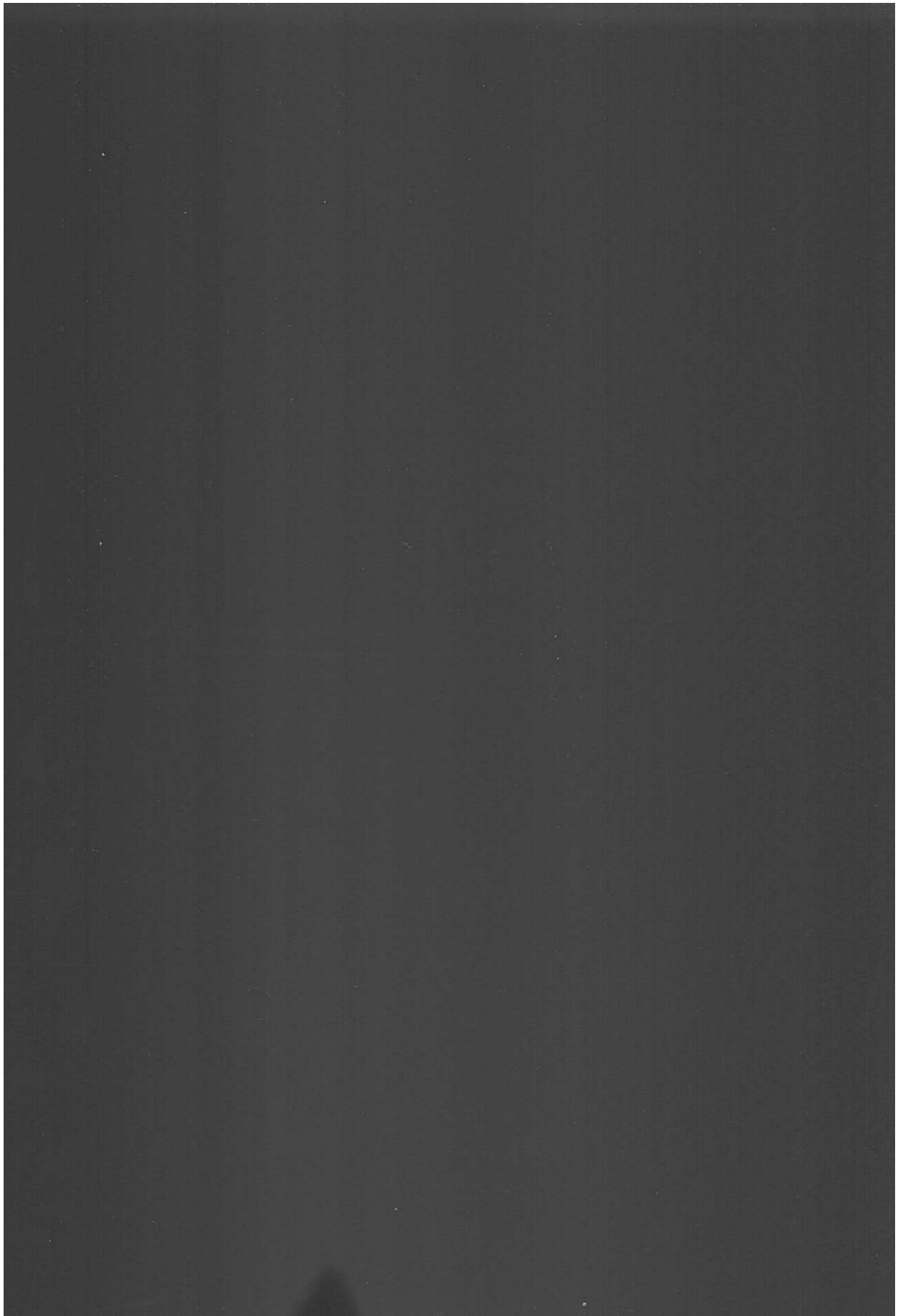
Ovi derivati do sada nisu registrirani u literaturi.

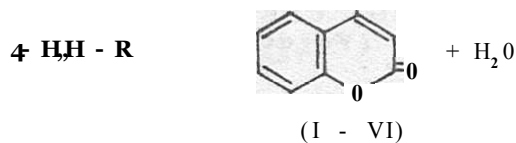
U novije vrijeme pokazalo se da su derivati 4-hidroksikumarina vrlo interesantni zbog svog antikoagulacionog djelovanja¹ pa se mnogi od njih efikasno primjenjuju za liječenje tromboembolijskih bolesti.

Uvođenjem i kombiniranjem različitih supstituenata u položaj 3 molekule 4-hidroksikumarina, dobivaju se spojevi koji se odlikuju baktericidnim djelovanjem^{2,3}.

Neke Mannich-ove baze 4-hidroksikumarina pokazale su u najnovije vrijeme antivirusne, baktericidne i fungicidne osobine⁴. Zbog toga, a u cilju daljnjih ispitivanja kemizma i farmakološkog djelovanja, sintetizirali smo Mannich-ove baze 4-hidroksikumarina sa aminociklopentanom i aminocikloheksanom koje do sada nisu objavljene u literaturi. Sa istim motivom priredili smo 4-supstituirane derivate kondenzacijom 4-hidroksikumarina, analogno kondenzaciji sa aromatskim aminima⁵. Za ove kondenzacije primijenili smo: aminociklopentan, aminocikloheksan, 1-amino-2-metilcikloheksan, 1-amino-3-metilcikloheksan, 1-amino-4-metilcikloheksan i N-monometilcikloheksilamin. Navedene kondenzacije odvijaju se po shemi:

*) Rezultati ovog rada referirani su na II savjetovanju hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine u Banja Luci, septembra 1986.

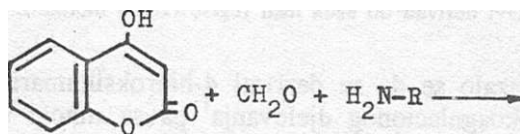




R: I	IV
ciklopentilamino-	CH ₃ ,
II	3-metilcikloheksilajmino-
cikloheksilamino-	
III	4-metilcikloheksilajmino-
CH ₃	VI
2-metilcikloheksilamino-	t >
	N-cikloheksilaminone til-

S obzirom da molekul 4-hidroksikumarina i njegovih derivata sadži u položaju tri pokretljivi vodikov atom, od tih spojeva mogu se dobiti Mannich-ove baze sa različitim aminima.

Mannich-ova reakcija između primarnog amina i 4-hidroksikumarina u prisutnosti formaldehida odvija se uz izdvajanje molekule vode. Jedan vodikov atom izdvaja se iz položaja tri 4-hidroksikumarina, a drugi iz amina:



(VII - VIII)

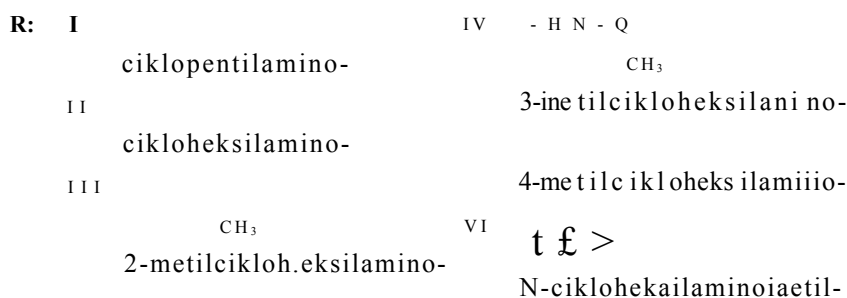
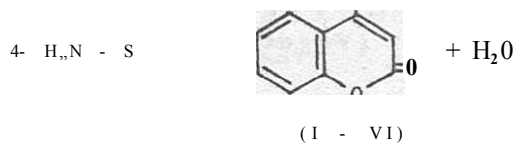
R: VII	-CH ₂ .HN-£	ciklopentilaminometil-
VIII	-CH ₂ .HN~<^	cikloheksilaminometil-

EKSPERIMENTALNI DIO

Točke tališta određivane su na Mettler FP 5 aparatu i nisu korigirane. IR-spektri snimljeni su na Perkin - Elmer M-337 spektrometru.

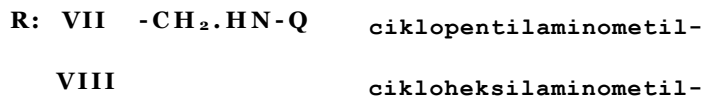
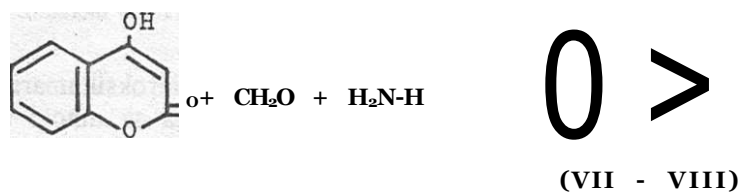
1. PRIREĐIVANJE 4-CIKLOPENTILAMINO-I 4-CIKLOHEKSILAMINOKUMARINA.

U tikvici od 100 ml refluksira se 0,049 mola 4-hidroksikumarina sa oko 1,5 puta većim molarnim viškom cikloalifatskog amina. Reakcija se odvija pri temperaturi vrenja aminske komponente 15 do 20 minuta.



S obzirom da molekul 4-hidroksikumarina i njegovih derivata sadrži u položaju tri pokretljivi vodikov atom, od tih spojeva mogu se dobiti Mannich-ove baze sa različitim aminima.

Mannich-ova reakcija između primarnog amina i 4-hidroksikumarina u prisutnosti formaldehida odvija se uz izdvajanje molekule vode. Jedan vodikov atom izdvaja se iz položaja tri 4-hidroksikumarina, a drugi iz amina:



EKSPERIMENTALNI DIO

Točke tališta određivane su na Mettler FP 5 aparatu i nisu korigirane. IR-spektri snimljeni su na Perkin - Elmer M-337 spektrometru.

1. PRIREĐIVANJE 4-CIKLOPENTILAMINO-I 4-CIKLOHEKSILAMINOKUMARINA.

U tikvici od 100 ml refluksira se 0,049 mola 4-hidroksikumarina sa oko 1,5 puta većim molarnim viškom cikloalifatskog amina. Reakcija se odvija pri temperaturi vrenja aminske komponente 15 do 20 minuta.

Po završetku reakcije i nakon hlađenja reakciona masa, u većini slučajeva odmah se stvrdne. U suprotnom slučaju, reakcioni produkt iskristalizira se sutradan nakon hlađenja u frižideru. Dobiveni proizvod otopi se u što manje toplog metanola i ostavi da se iskristaliziraju limun žuti kristali. Sirovi se produkt prekrizalizira još dva puta iz metanola ili dimetilformamida, odnosno do konstantne točke tališta, nakon čega se dobiju gotovo bezbojni kristali.

Iskorištenje 65 - 85% sirovog produkta.

1. 4-ciklopentilaminokumarin (spoj, R - I). Bezbojni kristali tališta 171°C.
C₁₄H₁₅O₂N(229)

	C%	H%	N%
Teor:	73,34	6,59	5,80
Anal:	73,08	7,01	5,80

2. 4-cikloheksilaminokumarin (spoj, R - II). Bezbojni kristali tališta 197°C.
C₁₅H₁₇O₂N(243,30)

	C%	H%	N%
Teor:	74,05	7,04	5,76
Anal:	74,07	7,38	5,65

3. 4-(2-metncikloheksilamino)-kumarin (spoj, R - III). Bezbojni kristali tališta 193°C.
C₁₆H₁₉O₂N(257,33)

	C%	H%	N%
Teor:	74,08	7,44	5,44
Anal:	74,46	7,49	5,80

4. 4-(3-metilcikloheksilamino)-kumarin (spoj, R - IV). Žuti kristali tališta 138,5°C.
C₁₆H₁₉O₂N(257,33)

	C%	H%	N%
Teor:	74,08	7,44	5,44
Anal:	74,38	7,54	5,82

5. 4-(4-metilcikloheksilamino)-kumarin (spoj, R - V). Žućkasti kristali tališta 201,4°C.
C₁₆H₁₉O₂N(257,33)

	C%	H%	N%
Teor:	74,08	7,44	5,44
Anal:	74,17	7,51	5,78

6. 4-(N-metilcikloheksilamino)-kumarin (spoj, R - VI). Bezbojni kristali tališta 115,2°C.
C₁₆H₁₉O₂N(257,33)

	C%	H%	N%
Teor:	74,08	7,44	5,44
Anal:	74,43	7,52	5,81

Ovi su spojevi sintetizirani analogno kondenzaciji 4-hidroksikumarina sa aromatskim aminima³. Struktura je potvrđena rezultatima CHN - mikroanaliza i karakterističnim IR - spektrima (KBr): 3240 cm⁻¹ (NH), 1660-1650 cm⁻¹ (CO), CH₂-grupama u području 2960-2860 cm⁻¹ i apsorpcijama između 1470 i 1430, kao i kod 750 cm⁻¹.

Čistoća spojeva tokom prekrizalizacije praćena je na DC-Alufolijama na kiselgur 60 F 254 firme Merck (otpalo za razvijanje: benzen-etilmetilketon-octena kis. 8:1:1 v/v).

B. PRIREĐIVANJE MANNICH-OVIH BAZA 3-CIKLOPENTILAMINOMETIL-4-HIDROKSIKUMARINA I 3-CIKLOHEKSILAMINOMETIL-4-HIDROKSIKUMARINA

U tikvicu od 50 ili 100 ml stavi se otopina od 0,003 mola odgovarajućeg amina u 2,5 ml apsolutnog etanola u koju se doda 0,0025 mola (0,1 ml) 35%-tnog formaldehida. Zatim se u tu smjesu ulije otopina 0,0025 mola 4-hidroksikumarina u 5 do 10 ml apsolutnog etanola. Tikvica sa povratnim hladilom zagrijava se 15 - 20 minuta na temperaturi vrenja otopine u etanolu. Nakon hlađenja proizvod reakcije se iskristalizira. Potpunija kristalizacija dobija se nakon stajanja 2 - 4 dana pri sobnoj temperaturi, bolje u frižideru.

Bezbojni kristali, bez kristalne vode, dobiju se nakon što su otf3trirani i isprani apsolutnim eterom.

7. 3-ciklopentilaminometil-4-hidroksikumarin (spoj, R - VII). Bezbojni kristali tališta 168°C.
C₁₅H₁₇O₃N (259,29)

	C%	H%	N%
Teor:	69,48	6,61	5,40
Anal:	69,69	6,89	5,17

8. 3-eiWoheksUaminometil-4-hidroksikumarin (spoj, R - VIII). Bezbojni kristali tališta 172°C.
C₁₆H₁₉O₃N (273,33)

	C%	H%	N%
Teor:	70,31	7,01	5,13
Anal:	70,07	7,25	4,84

Struktura je ovih baza pretpostavljena prema analogno dobivenim spojevima Mannich-ovom reakcijom sa alifatskim i aromatskim aminima⁴ i potvrđena dobivenim rezultatima CHN-mikroanaliza i IR - spektrima (KBr): 3400 cm⁻¹ (OH), 1600 cm⁻¹ (a-ri-), 1650 cm (CO), zatim CH₂-grupe kod 2800-2900 cm⁻¹, 1430 - 1480 cm⁻¹ i 750 cm⁻¹.

N a p o m e n a : Autori se zahvaljuju dr Sliepčević Zvonimiru, dipl. ing, INA-Razvoj i istraživanje na izvršenim CHN - mikroanalizama, kao i dipl. ing Matic Zlati, INA - Rafinerija Zagreb, na izvršenim IR - spektrima i kolegijalnoj pomoći za vrijeme izrade ovog rada.

LITERATURA

1. H. A. Campbell, W. L. Roberts, W. K. Smith, K. P. Link, J. Biol. Chem. 136 (1940) 47.
2. B. Bobarević, M. Trkovnik, V. Knez, Glasnik hem. i tehnol. BiH, 16 (1968) 97 - 102.
3. G. Rodighiero, C. Antonello, Boli. Chim. Farm. 97 (1958) 592.
4. B. Bobarević, M. Trkovnik, Glasnik hem. i tehnol. BiH, 18 (1970) 25.
5. Usmeno saopćenje akademika prof. dr Trkovnik Mladena, Tehnol. fakultet Banja Luka.

SUMMARY

SYNTHESES OF SOME 3 AND 4 SUBSTITUTED DERIVATES OF COUMARIN

V. Purid and M. Trkovnik

By condensation of 4-hydroxycoumarin with various cycloaliphaticamines, its 4-substituted derivatives were prepared: 4-cyclopentylaminocoumarin, C₁₄H₁₅O₂N, colourless crystals, m. p. 171°C; 4-cyclohexylaminocoumarin, C₁₃H₁₇O₂N, colourless crystals, m. p. 197°C; 4-(2-methylcyclohexylamino)-coumarin, C₁₆H₁₉O₂N, colourless crystals, m. p. 193°C; 4-(3-methylcyclohexylamino)-coumarin, C₁₆H₁₉O₂N, yellow crystals, m. p. 138,5°C; 4-(4-methylcyclohexylamino)-coumarin, C₁₆H₁₉O₂N, yellowish crystals, m. p. 201,4°C and 4-(N-methylcyclohexylamino)-coumarin, C₁₆H₁₉O₂N, colourless crystals, m. p. 115,2°C.

By Mannich reaction of 4-hydroxycoumarin with aminocyclopentane and aminocyclohexane following 3-substituted derivatives were prepared: 3-cyclopentylaminomethyl-4-hydroxycoumarin, $C_{15}H_{17}O_3N$, colourless crystals, m. p. $168^{\circ}C$ and 3-cyclohexylaminomethyl-4-hydroxycoumarin, $C_{16}H_{19}O_3N$, colourless crystals, m. p. $172^{\circ}C$.

INA - REFINERY ZAGREB, CROATIA,
FACULTY OF TECHNOLOGY,
UNIVERSITY "DURO PUCAR - STARI", BANJA LUKA,
BOSNA AND HERZEGOVINA,
YUGOSLAVIA

Received September 25 1990.

EKSPERIMENTALNI DIO

Određivanje N-acetilneuraminske kiseline (NANA) u serumu

Metoda A¹

Reagensi: Peijodat (I): 25 mmol perjodne kiseline u 0,125 mol/dm³ sumpomoi kiseline (pH 1,2)

Natrijum arsenit (II): 2%-tni rastvor u 0,5 mol/dm HCl

Tiobarbiturna kiselina (III): 0,1 mol/dm³ vodeni rastvor tiobarbiturne kiseline, sa rastvorom NaOH (1 mol/dm³) doveden do pH 9,0. Rastvor je stabilan oko mjesec dana u tamnoj boci na 4°C.

Kiselina-butanol reagens(IV): butan-1-ol koji sadrži 5% (v/v) 12 mol/dm HCl.

Uzorku seruma, ili standarda (5-40 fig NANA) doda se 0,25 ml reagensa (I) i drži 30 minuta na temperaturi 37°C. Reakcija se prekida dodatkom 0,2 ml reagensa (II). Nakon nastanka žute boje, rastvoru se doda 2 ml reagensa (III) i zagrijava na ključaloj vodenoj kupelji 7 minuta. Obojeni rastvor se hladi u ledenoj kupelji, dodaje 5 ml reagensa (IV), dobro promućka i centrifugira. Boja koja je ekstrahovana u butanolskom sloju mjeri se na 535 nm (Spektrofotometar Unicam SP 500). Boja je postojana 2 sata.

Dobivene vrijednosti za ispitivane serume navedene su u Tabeli 1.

Tabela 1.

Serumi	zečji	ovčji	kokošji	riblji
NANA /Mg/cm ³	49	73	78	123

Metoda B^{2,3}

Reagensi: Boratni pufer (I): pH 8,5, 0,2 mol/dm³

Ehrlich-ov reagens (II): 1,33 g p-dimetilaminobenzaldehida u 100 ml rastvora etanol-HCl (1:1 - V/V)

Postupak: Na 0,5 ml uzorka (ispitivanog seruma, ili standarda) dodaje se 0,5 ml reagensa (I), zagrijava na 100°C 45 min., hladi i dodaje 3 ml reagensa (II). Zatim se na 70°C zagrijava 20 min. Nakon hlađenja, apsorbansa se mjeri na 540 nm (Spektrofotometar UNICAM SP 500). Dobivena boja je kratko vrijeme stabilna. U toku jednog sata se smanji 10%.

Dobivene vrijednosti za ispitivane serume navedene su u Tabeli 2.

Tabela 2.

Serumi	zečji	ovčji	kokošji	riblji
NANA / μ g/cm ³	58	66	71	89

Izdvajanje transferina iz ribljeg i ovčjeg seruma⁴

Provođena je separacija na sephadexu DEAE A-50 (natrijum fosfatni pufer pH 6,6 i pH 5,9), a nakon toga na Sephadexu G-100 (tris-HCl pufer pH 7,3).

Određivanje količine transferina

Količina transferina određivana je prema metodi Lowry-a⁵.

Određivanje sialinske kiseline u prečišćenim transferinima

Prečišćeni transferini (oko 10 mg) podvrgnuti su blagoj kiselinskoj hidrolizi sa 0,1 mol/dm³ H₂SO₄ u trajanju od 1 sata na temperaturi 80°C. U dobivenom kiselinskom hidrolizatu, sialinska kiselina određivana je metodom Warrena.

Preračunavanje broja molova sialinske kiseline u transferinu

Pod pretpostavkom da je molekularna masa ovčjeg transferina 77 kDa, a ribljeg transferina 80 kDa, preračunat je broj molova sialinske kiseline u molekuli transferina. Dobivene vrijednosti navedene su u Tabeli 3.

Tabela 3

Transferini	g sialinske kiseline na 10 mg proteina	Broj molova sialinske kiseline po mol proteina
riblji	81,7X10*	2,2
ovčji	111,8X10*	2,9

Diskusija i zaključak

Serumi ispitivanih životinja sadrže od 49 do 123 g/cm³ slobodne sialinske kiseline (tabela 1,2). Slobodna sialinska kiselina određivana je metodom po Warren-u¹ i Aminoffu^{2,3}. Warren-ova metoda je osjetljivija, pa se može raditi sa manjom količinom uzorka seruma. I jedna i druga metoda se mogu koristiti u biološkim sistemima, jer ne dolazi do sporednih reakcija.

Sialinsku kiselinu u prečišćenom transferinu moguće je odrediti tek nakon blage kiselinske hidrolize transferina Warrenovom metodom.

Pod pretpostavkom da transferin ovce i ribe imaju molekulske mase bliske transferinu drugih životinja⁶ⁿ⁸ a one su 77 i 80 kDa, nađeno je da transform ovce sadrži tri molekule sialinske kiseline, a transferin ribe tolstolobik dvije.

Iz korijena biljke **Centranthus ruber** (L.)DC.^{2,3,4} koja je uzgajana u eksperimentalnom vrtu Odjela za farmakologiju Poljske akademije nauka, izolirani su valepotriati u dobrom prinosu. Ova vrsta živi u uslovima mediteranske i submediteranske klime, dok je vrsta **Centranthus siavnicii** Lakušić et col. endemična vrsta gorskih i subalpskih sipara prokletijskog sektora visokodinarske provincije alpsko-visokonordijske regije^{5,6}. Na planinama oko Gusinja, kao što su Volušnica (Locus classicus!), Bjelič, Maja Rosit, Maja Karanfil, itd., **Centranthus siavnicii** izgrađuje sa brojnim endemičnim vrstama prokletijskog sektora specifičnu - endemičnu fitocenozu koja je po njemu i dobila ime **Centranthus siavnicii** Lakušić & col.⁷, što je još jedan dokaz da se radi o specifičnoj prokletijskoj endemičnoj vrsti, koja se po nekim morfološkim osobinama približava geografski veoma udaljenoj i izoliranoj maloazijskoj vrsti **Centranthus longiflorus** Steven, pa su je neki botaničari tako i shvatili, odnosno odredili, što je svakako pogrešno.

Izolirane i determinirane aktivne materije iz vrste **Centranthus siavnicii** Lakušić et col., kao što su valepotriati/valtrat(b), acetvaltrat(c), izovaleroksihidroksididrovaltrat(d), itd./, omogućiće da se ustanove i fitohemijske razlike između ove i ostalih vrsta roda **Centranthus** (L.)DC., što će biti od značaja i za određivanje njenih srodničkih odnosa sa ostalim vrstama ne samo roda **Centranthus** (L.)DC., već i drugih rodova porodice Valerianaceae, koja obuhvata veliki broj endemičnih ljekovitih biljaka jugoslovenskog, balkanskog i evropskog prostora, a koje do sada nisu sa ovog aspekta dovoljno proučene.

EKSPERIMENTALNI DIO

Izolacija valepotriata

Izolacija valepotriata iz korijena biljke **Centranthus siavnicii** Lakušić et col. vršena je metodom ekstrakcije. Sprašeni, svijetlosmedi, suvi korijen biljke (110 g) ekstrahiran je dihlormetanom. Vršeno je jedanaest ekstrakcija sa po 10 g supstance i 250 cm³ dihlormetana, uz snažno mućkanje, u toku 30 minuta. Nakon filtriranja i uparavanja svijetlo-žutog ekstrakta u vakuumu (30°C), dobiven je smeđi, smolast ostatak (9.3 g), (ekstrakt A). Sukcesivno je provedena ekstrakcija hloroformom i eterom i dobivene su neznatne količine sirovih valtrata. Isti postupak proveden je sa suvim sprašenim korijenom **Valeriana officinalis** (L.)DC. (10 g+250 cm³ rastvarača). Vršena je ekstrakcija dihlormetanom (ekstrakt B), hloroformom i eterom, a dobiveni ekstrakti korišteni su kao standardi za hromatografska ispitivanja.

Tankoslojna hromatografija

Tankoslojna hromatografija rađena je na staklenim plaočama (20x20 cm) prevučanim silikagelom HF234 i G-60.

Za razvijanje hromatograma korišteni su slijedeći sistemi:

Sistem I: n-heksan-etilacetat (60:40)

Sistem II: n-heksan-metiletilketon (80:20)

Sistem III: metilenhlorid-aceton-etilacetat (100:2:2)

Sistem IV: petroleter-aceton-etilacetal (100:8:8)

**IZOLACIJA VALEPOTRIATA IZ BILJKE CENTRANTHUS
SLAVNICH LAKUŠIĆ & COL.**

M. Janković, R. Grujić, M. Maksimović, R. Lakušić

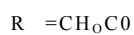
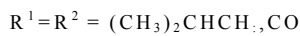
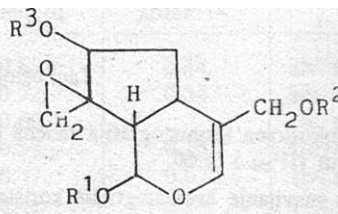
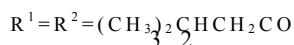
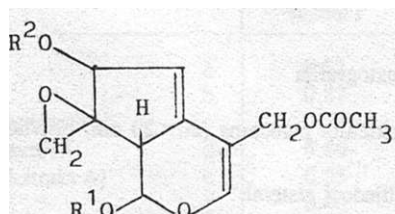
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET U SARAJEVU,
BOSNA I HERCEGOVINA, JUGOSLAVIJA

Primljeno 12. oktobra 1990.

Iz korijena biljke **Centranthus slavnicii** Lakušić et col. izolirani su, ekstrakcijom sa dihlormetanom, eterom i hloroformom, farmakološki aktivni valepotriati. Razdvajanje i identifikacija izoliranih komponenti provedena je primjenom metoda tankoslojne hromatografije (TLC), odnosno preparativne hromatografije (PTC). Izdvojeno je sedam komponenti, od kojih su tri identifikovane kao valtrat, acetvaltrat i izovaleroksihidroksidivaltrat. Snimljeni su i IC spektri izoliranih komponenti.

Fitohemijaska ispitivanja više vrsta roda **Valeriana** L. rezultirala su izolacijom i određivanjem strukture nekoliko valepotriata, spojeva koji djeluju umirujuće na centralni nervni sistem.

Valepotriati su spojevi poliesterskog tipa, sadrže djelimično redukovan ciklopentanopiranski kostur, nekoliko hidroksi grupa koje su esterificirane izovalerijanskom, acetatnom, izokapronskom ili /3-oksiizovalerijanskom kiselinom, kao i epoksi grupu. Osnovne strukture¹ valtrata dienskog i nedenskog tipa predstavljene su formulama:



Iz korijena biljke **Centranthus ruber** (L.)DC.^{2,3,4} koja je uzgajana u eksperimentalnom vrtu Odjela za farmakologiju Poljske akademije nauka, izolirani su valepotriati u dobrom prinosu. Ova vrsta živi u uslovima mediteranske i submediteranske klime, dok je vrsta **Centranthus siavnicii** Lakušić et col. endemična vrsta gorskih i subalpinskih sipara prokletijskog sektora visokodinarske provincije alpsko-visokonordijske regije^{5,6}. Na planinama oko Gusinja, kao što su Volušnica (Locus classicus!), Bjelič, Maja Rosit, Maja Karanfil, itd., **Centranthus siavnicii** izgrađuje sa brojnim endemičnim vrstama prokletijskog sektora specifičnu - endemičnu fitocenozu koja je po njemu i dobila ime **Centranthus siavnicii** Lakušić & col.⁷, što je još jedan dokaz da se radi o specifičnoj prokletijskoj endemičnoj vrsti, koja se po nekim morfološkim osobinama približava geografski veoma udaljenoj i izoliranoj maloazijskoj vrsti **Centranthus longiflorus** Steven, pa su je neki botaničari tako i shvatili, odnosno odredili, što je svakako pogrešno.

Izolirane i determinirane aktivne materije iz vrste **Centranthus siavnicii** Lakušić et col., kao što su valepotriati/valtrat(b), acetvaltrat(c), izovaleroksihidroksididrovaltrat(d), itd./, omogućiće da se ustanove i fitohemijske razlike između ove i ostalih vrsta roda **Centranthus** (L.)DC., što će biti od značaja i za određivanje njenih srodničkih odnosa sa ostalim vrstama ne samo roda **Centranthus** (L.)DC., već i drugih rodova porodice Valerianaceae, koja obuhvata veliki broj endemičnih ljekovitih biljaka jugoslovenskog, balkanskog i evropskog prostora, a koje do sada nisu sa ovog aspekta dovoljno proučene.

EKSPERIMENTALNI DIO

Izolacija valepotriata

Izolacija valepotriata iz korijena biljke **Centranthus siavnicii** Lakušić et col. vršena je metodom ekstrakcije. Sprašeni, svijetlosmedi, suvi korijen biljke (110 g) ekstrahiran je dihlormetanom. Vršeno je jedanaest ekstrakcija sa po 10 g supstance i 250 cm³ dihlormetana, uz snažno mućkanje, u toku 30 minuta. Nakon filtriranja i uparavanja svijetlo-žutog ekstrakta u vakuumu (30°C), dobiven je smeđi, smolast ostatak (9.3 g), (ekstrakt A). Sukcesivno je provedena ekstrakcija hloroformom i eterom i dobivene su nezatne količine sirovih valtrata. Isti postupak proveden je sa suvim sprašenim korijenom **Valeriana officinalis** (L.)DC. (10 g+250 cm³ rastvarača). Vršena je ekstrakcija dihlormetanom (ekstrakt B), hloroformom i eterom, a dobiveni ekstrakti korišteni su kao standardi za hromatografska ispitivanja.

Tankoslojna hromatografija

Tankoslojna hromatografija rađena je na staklenim plaočama (20 x 20 cm) prevučenim silikagelom HF[^]j i G-60.

Za razvijanje hromatograma korišteni su slijedeći sistemi:

Sistem I: n-heksan-etilacetat (60:40)

Sistem II: n-heksan-metiletilketon (80:20)

Sistem III: metilenhlorid-aceton-etilacetat (100:2:2)

Sistem IV: petroleter-aceton-etilacetat (100:8:8)

Detekcija hromatograma vršena je:

- benزيدinski reagensom (1)
- 2,4-dinitrofenilhidrazinski reagensom (2)
- UV-lampom na talasnoj dužini 254 nm (3)

Hromatografska analiza pokazala je da je uspješno razdvajanje komponenti moguće samo iz ekstrakata A i B, tj. dihlometanskih ekstrakata korijena biljke *Centranthus slavnicii* Lakušić et col. (A) i *Valeriana officinalis* (L.) DC., (B). Rezultati tankoslojne hromatografije dati su u Tabeli 1 i Tabeli 2.

Tabela 1. - Tankoslojna hromatografija na silikagelu HF254

komponenta	Rf-vrijednosti		detekcija		
	sistem I	sistem II	1	2	3
valtrat	0.70	0.40-0.50	siv. zel.	siv. zel.	+
didrovaltrat	0.50	0.35-0.40	siv. zel.	oker	-
acetvaltrat	0.63	0.25-0.30	siv. zel.	siv. zel.	+
IVHD-valtrat	0.55	0.15-0.25	plavo	plavo	-
<i>Centranthus slavnicii</i> (ekstrakt A)	a	0.83	siv. zel.	siv. zel.	+
	b	0.73	siv. zel.	siv. zel.	+
	c	0.64	siv. pl.	siv. zel.	+
	d	0.56	plavo	plavo	-
	e	0.46	siv. pl.	siv. pl.	+
	f	0.39	oranž	oranž	+
	g	0.24	pl. smeđe	pl. smeđe	+
<i>Valeriana officinalis</i> (ekstrakt B)	0.84		siv. zel.	siv. zel.	+
	0.64		siv. zel.	siv. pl.	+
	0.24		pl. smeđe.		+

Tabela 2. - Tankoslojna hromatografija na silikagelu G-60

komponenta	Rf-vrijednosti			detekcija	
	sistem I	sistem III	sistem IV	1	
<i>Centranthus slavnicii</i> (ekstrakt A)	a	0.93	0.85	0.44	siv. zel.
	b	0.87	0.72	0.34	siv. zel.
	c	0.75	0.60		siv. pl.
	d	0.66	0.52	0.16	plavo
	e	0.55	0.47	0.07	siv. pl.
	f	0.46	0.41		oranž
	g	0.23	0.32		pl. smeđe
<i>Valeriana officinalis</i> (ekstrakt B)	0.90	0.85		siv. zel.	
	0.58	0.60		siv. pl.	
		0.52		oranž	

Preparativna hromatografija

Tankoslojnom hromatografijom iz ekstrakta A izdvojeno je sedam komponenti (a,b,c,d,e,f,g), koje su zatim preparativnom hromatografijom i izolirane. Izolacija je provedena na pločama prevučeni fluorescentnim adsorbensom silikagel HF254, što je omogućilo detekciju komponenti bez primjene hemijskih reagensa. Hromatografiranje je provedeno u sistemu I. Detekcija je provedena benzidinskim reagensom (1) i UV214(3). Ponovljena hromatografska analiza izoliranih komponenti, nakon desetak dana, pokazala je da ovi spojevi prelaze u razgradne produkte valepotriata.

Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri izoliranih komponenti snimljeni su na Perkin Elmer 337 Grating Infrared spektrofotometru, tehnikom KBr pločice. Spektri imaju zajedničku karakterističnu traku na 1740 cm^{-1} što odgovara esterskoj karbonilnoj grupi, traka na $1645\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ (konjugovane dvostruke veze) prisutna je kod svih izuzev kod komponente (d), kod koje se javlja izrazita traka na $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ (hidroksilna grupa).

ZAKLJUČAK

Iz korijena biljke *Centranthus slavnicii* Lakušić et col. (endemska vrsta Prokletija) izolirani su farmakološki aktivni valepotriati. Dihlormetan se pokazao kao najpogodnije sredstvo za ekstrakciju.

Tankoslojna hromatografija provedena je u četiri sistema. Primjenom sistema II iz sirovog ekstrakta izdvojene su tri komponente, dok se sistem I pokazao idealnim, jer uspješno razdvaja sedam komponenti koje su preparativnom hromatografijom i izolirane. Pet komponenti sa benzidinskim reagensom daju sivoplave, odnosno sivo-zelene mrlje i gase fluorescenciju, dok komponenta (d) ne gasi fluorescenciju, a sa navedenim reagensom daje mrlju plave boje, što ukazuje na činjenicu da je valtrat nedienškog tipa.

Snimljeni su IC spektri izoliranih spojeva. Svi imaju karakterističnu traku na 1740 cm^{-1} što potvrđuje prisustvo esterske karbonilne grupe, traku na $1645\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ (konjugovane dvostruke veze) ne pokazuje samo komponenta (d), dok su trake na $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ (hidroksilna grupa) osobito izražene kod spojeva (b) i (d). Navedeni eksperimentalni podaci kazuju da bi izolirani spojevi mogli biti valtrat (b), acetvaltrat (c), izovaleroksihidroksidivaltrat (d), dok se ostale komponente mogu svrstati u hidroksi derivate valtrate.

LITERATURA

1. P. W. Thies, *Tetrahedron*, 24 (1968) 313-347
2. S. Kohlmiinzer, H. Danek, *Dissert. Pharm. Phamacol.* 24, 5, (1972) 485-489
3. N. Handjieva, V. G. Zaikin, *Planta Medica*, 34, (1978) 203-6
4. N. Handjieva, S. Popov, N. Marekov, *Phytochemistry*, 17 (1978) 561-563
5. R. Lakušić, *Acta Botanica Croatica*, 28 (1969)
6. R. Lakušić, *Vegetatio*, 21 (1970) 4-6
7. R. Lakušić, D. Pavlović, S. Abadić, *Biosistematika*, 4, 2, (1978) 255-260

SUMMARY

THE ISOLATION OF VALEPOTRIATES FROM
CENTRANTHUS SLAVNICII LAKUŠIĆ & COL.

M. Jankovid, R. Grujid, M. Maksimovid, R. Lakušić

Pharmacology active valepotriates have been isolated from the roots of *Centranthus slavnicii* Lakušić et col. by means of extraction with dichloromethane, chloroform and ether. The isolated components were separated and identified by methods of thin-layer and preparative chromatography. Seven components were isolated, three of which were identified as valtrate, acetovaltrate and isovalerohydroxydidrovaltrate. IR spectra of isolated components were also recorded.

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

Received October 12. 1990.

**QUALITATIVE AND QUANTITATIVE METHODS FOR DETERMINATION
OF ANTHOCYANINS IN GRAPES AND WINES**

Asima Davidović

TEHNOLOŠKI FAKULTET,
UNIVERZITET "ĐURO PUCAR - STARI",
BANJA LUKA

Received January 6. 1989.

In this paper numerous methods for quantitative and quantitative determination of anthocyanins in grapes and red wines are reviewed. Different methods for identification and determination of anthocyanin mono- and diglucosides were developed so far, particularly the methods for detection and quantitative determination of malvidin 3,5-diglucoside (malvin), the main anthocyanin pigment of hybrid grapes and wines. All the methods given in this review were classified according to different techniques used.

It has been known that anthocyanins are responsible for a variety of beautiful colours of flowers and fruits. The visual appeal of many grape varieties and of many wines is due to the attractive red colours of the anthocyanin pigments present. Among many factors influencing the shade and intensity of the red colour is the number and composition of the pigments in the grape and in the wine (1). The colour of red wines is one of its most important attributes, since the compounds involved also contribute to taste and flavour.

Anthocyanins are the principal constituents of the phenolic substances of grapes and red wines. They are glucosides of flavylum salts, and their aglucons are called anthocyanidins. The three basic types of anthocyanidins are found in nature: pelargonidin, cyanidin and delphinidin, and their derivatives: peonidin, petunidin and malvidin. The two main classes of anthocyanins are present in grapes and their wine products. Those are mono- and diglucosides of given anthocyanidins. In the majority of *Vitis vinifera* grapes and wines, malvidin 3-glucoside and, sometimes, peonidin 3-glucoside are present in the largest quantity (1), while the diglucoside character of the hybrid grape varieties is dominant (2). The grapes and wines of *Vitis labrusca*, *Vitis riparia* and *Vitis rotundifolia*, as well as their hybrids, contain malvidin 3,5- diglucoside (commonly called malvin) as the main pigment (3).

Because of their great importance, numerous methods for qualitative and quantitative determination of anthocyanins in grapes and wines have been developed so far. The aim of this paper was to review the methods for identification and determination of anthocyanins of grapes and wines. All the methods given below were classified according to different techniques used.

Paper chromatography

The elucidation of anthocyanin pigments, initiated over 70 years ago, has received new stimulus from application of paper chromatography. The first published work along these lines was that of Ribereau-Gayon (4) who investigated the identity of the skin pigments of the Caberaet-Sauvignon and Meriot grapes.

Later on, paper chromatography was applied by many authors for the analysis of anthocyanins in grapes and wines. One and two-dimensional techniques, as well as different solvent mixtures, have been used in order to improve the separation of pigments.

Ribereau-Gayon et al. (5) examined the pigment pattern of some 30 *Vitis vinifera* varieties and concluded that their pigments fall into one type, which contains principally the monoglucoside derivatives of anthocyanidins and only traces of diglucosides.

Using paper chromatographic method, Rankine et al. (1) analyzed the pigments in 55 *vinifera* samples from 42 known varieties. In all the samples the same one pigment was present in the greatest concentration, but the relative concentrations of other pigments varied widely. In the research reported no attempts were made to identify chemically the pigments in the various bands separated.

Paper chromatography was also applied to the study of *Vitis vinifera* grape anthocyanins in 1958. The authors (2) reported that anthocyanins in *vinifera* grapes are monoglucosides of cyanidin, peonidin, delphinidin, petunidin and malvidin.

Smith and Luh (6) studied anthocyanin pigments in hybrid grape variety Rubired. Pigments extracted from grapes with methanolic HCl were separated by two-dimensional paper chromatography. The purified anthocyanins were identified by their R_f values, the sugar moiety, partial acid hydrolysis, alkaline degradation products of the aglucons, fluorescence under UV light and absorption spectra. Malvidin 3,5-diglucoside was found as the main pigment of Rubired grapes.

Anthocyanins of black muscadine grapes ***Vitis rotundifolia*** were analyzed by Ballinger et al.(7) after extraction with methanolic HCl. Separation and purification of extracted pigments were done by paper chromatography. Malvidin and petunidin diglucosides were found in the largest quantity.

Thin layer chromatography

This technique, like previous one, has been widely used in analysis of anthocyanins. Thin layer of cellulose has been used mostly and different solvent mixtures applied for separation of anthocyanin pigments.

Using thin layer chromatography, Ribereau-Gayon (8) studied flavonoid compounds and anthocyanins in grapes and wine. The author found diglucosides in ***Vitis riparia*** and ***Vitis rupestris***, the varieties most commonly used in hybridization.

Deibner et al. (9) detected anthocyanin diglucosides in grapes and red wines by multiple one-dimensional ascending chromatography on a thin layer of cellulose. The spots obtained were analyzed under UV light. The use of two successive solvents, with intermediate drying of the plate, allowed the diglucosides to be distinguished from other anthocyanins.

A method for isolation and determination of small quantities of anthocyanin diglucosides in grape juices and wines was proposed by Bourzeix and Heredia (10) in 1967. Diglucosides were isolated by direct two-dimensional chromatography on a thin layer of cellulose and extracted spots were determined by spectrophotometry. The diglucoside content was expressed in mg malvin per liter and was accurate, to $\pm 2\text{mg/l}$.

Schmidt-Hebbel et al.(11) proposed modified and simplified thin layer chromatographic method for detection of malvidin 3,5-diglucoside in grape and wine. The method was very suitable for detection of hybrid wines and juices.

A simple procedure for determination of anthocyanin diglucosides in grape juices and red wines was reported by Flanzly et al. (12). No pretreatment of the sample is required. Two dimensional chromatography on a thin layer of cellulose was used. After separation, diglucosides were extracted with water and determined spectrophotometrically with the solution of malvidin 3,5-diglucoside as a standard.

Several new solvent mixtures for paper chromatography and silica gel thin layer chromatography of anthocyanins were proposed by Vaccari and Pifferi (13). They described some solvent systems for thin layer chromatography on silica gel which enable sharper resolution with precoated plates without any adsorbent activation.

Column chromatography

Column chromatography on different adsorbents has been very useful technique in analysis of anthocyanins.

Using column chromatography on polyamide, Hrazdina (14) investigated anthocyanin composition of Concord grapes. Additional chromatography of fractionated anthocyanin groups on polyvinylpyrrolidone columns, separated them into the individual pigments. It has been found that Concord grapes contain 20 different anthocyanin pigments. The anthocyanins present in the greatest concentration in Concord grapes are derivatives of cyanidin and delphinidin.

Filippov **et al.** (15) used talc powder adsorption technique for fractionation of grape and wine anthocyanins. The standard curve for colorimetric determination of anthocyanins was prepared using a solution of crystalline malvidin 3-monoglucoside, obtained from *Vitis vinifera* grapes by paper chromatography.

Anthocyanins in red table wines were investigated by Nanitashvili et al. (16) using column chromatography. For isolation of the pure anthocyanin complex, adsorption on talcum powder was used, and then ascending paper chromatography applied in order to separate individual pigments from its mixture.

Van Dam and Daniel (17) reported a new method for the separation of the coloured components of red wines. This method requires no pretreatment of the wine sample. The monoglucoside and diglucoside of malvidin, as well as that of other anthocyanidins, were subsequently identified by paper chromatography and spectrophotometry.

Spectrophotometry

This technique itself and in combination with others has found wide application in analysis of anthocyanins. Namely, after isolation and purification of pigments by appropriate procedures, they may identify and determine spectrophotometrically using the solutions of pure anthocyanins (mono- and diglucosides) as references.

Although the spectra of some anthocyanins have been examined in the past (18), little attempt was made to apply these data to the characterization of these pigments. Harborne (19) was the first who gave complete spectral data for all the anthocyanidins occurring naturally as glucosides. He described a method for distinguishing the two main classes of anthocyanins, the 3-glucosides and 3,5-diglucosides. The spectra of some 30 anthocyanins were measured in the range 240 to 600 nm. All the simple anthocyanins show similar absorption in the ultraviolet region, and it is only the visible spectra that differences in absorption are apparent.

Fuleki and Francis (20) developed a spectrophotometric method for determination of total anthocyanins. After the extraction of pigments with ethanolic HCl, the optical density of the extract is measured at an appropriate wave length and total anthocyanin content is finally calculated by means of the molecular extinction coefficients of the pure pigments.

Somers and Evans (21) analyzed the quality of 32 samples of young red wines from the Southern Vales district of South Australia. They observed the correlation between the quality of wines and the colour density and degree of anthocyanin ionization of these wines. Authors found that anthocyanin content did not correlate with the colour density.

Later on, the same authors (22) reported spectral study of young red wines dealing with anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular sulphur dioxide and "chemical age". Not only the monomelic anthocyanins, but also polymeric pigments, contribute to color of red wines. Authors proposed that the equilibrium between these monomelic and polymeric pigment forms may be described in terms of two spectral parameters (a and a') which represent the degree of ionization of monomelic anthocyanins in the intact wine (a) and that of wine after bleaching with sulphur dioxide (a'). Measures of free and molecular **SO₂**, anthocyanin content and total phenolics may all be obtained from the same spectral data.

Ribereau - Gayon and Stonestreet (23) determined anthocyanins in red wines by measuring the difference in absorbance at 520 nm of wine at pH 0.6 and 3.5 and of wine decolorized with NaHSCb solution. Then they calculated the difference between absorbance at pH 0.6 and that at pH 3.5 and compared with that of a standard curve, prepared from crystalline anthocyanins, obtained by extracting of grapes with methanol.

Anthocyanins in wine were analyzed spectrophotometrically by Maccarone and Russo (24). The absorbance of wine samples buffered to pH 0.5 and 5.0 was measured at 525 nm and compared with absorbance of standard solution of malvidin 3-glucoside.

The anthocyanin content of some grape juices and wines was determined by Niketić - Aleksid and Hrazdina (25). They first determined the molar absorbance of some anthocyanin glucosides at 520 nm. On the basis of obtained values, they calculated total anthocyanin content of model solutions. Finally, total anthocyanins of some grape juices and wines were determined using malvidin 3-glucoside and malvidin 3,5-diglucoside as references.

Fluorimetry

Fluorimetry has found application in analysis of anthocyanin diglucosides, particularly of malvidin 3,5-diglucoside (malvin) which is, in most cases, the major pigment of hybrid grapes and their products.

Deibner and Bourzeix (26) examined fluoroscopically the anthocyanin diglucosides in grape juices and wines. The pigments were separated by paper chromatography and obtained spots were detected under UV light.

A new fluorimetric method for determination of malvin in wine, based on the fluorescence of this compound under UV light, was reported by Dorrier and Verelle (27) in 1966. In acidic media (1M HCl), on addition of 1% NaNO₂, malvin is converted into a compound which in alkaline media (5% NH₄OH in ethanol) produces a green fluorescence under ultraviolet light. The sensitivity of the method is high, a procedure simple and rapid, and the fluorescence developed is stable.

On the basis of above method, Bieber (28) determined malvidin 3,5-diglucoside in grape juices and wines by measuring the intensity of its fluorescence under UV light. This method was proposed later on as standard one for determination of malvin in hybrid wine.

Garoglio (29) reported modification of this fluorimetric method in the case that wines contain more than 40 mg/l of free sulphur dioxide. He eliminated undesirable interference of **SO₂** by addition of 10% acetalehyde solution.

Using fluorimetric method, a number of authors investigated the presence of malvin in wine (30, 31, 32, 33).

Polarography

Zuman (34) found that anthocyanins were reducible at the dropping mercury electrode. He was the first one who applied the Polarographic technique in the analysis of anthocyanins. This author studied Polarographic behaviour of some anthocyanidins in their buffered aqueous-ethanol solutions and determined total anthocyanins in some fruit juices on the basis of their polarographic waves.

Later on, several authors studied polarographic behaviour of different flavylum salts (35, 36, 37, 38, 39), but little attempt was made to apply polarography in qualitative and quantitative analysis of anthocyanins and related compounds in plant material, and particularly in grapes and wines.

After polarographic and spectrophotometry examination of malvin in buffered aqueous-methanol solutions over a wide pH range (40), the possibility of its determination in wine was also examined by Davidovid et al. (41). Conventional and derivative polarographic techniques were applied in analysis of 18 different samples of wine. A simple polarographic method for determination of malvin in wine was reported.

Other techniques

Gas chromatography, gas-liquid chromatography, high performance liquid chromatography, infrared and mass spectroscopy have also found application in analysis of anthocyanins and related compounds in grapes and wines.

Anthocyanins and anthocyanidins in red wine were determined by Drawert et al. (42). by gas chromatography as their trimethylsilyl derivatives.

Methods for identification of anthocyanins include pyrolysis gas chromatography described by Lanzarini (43) and the use of gas-liquid chromatography and mass spectrometry suggested by Bombardelli et al. (44).

Symonds and Cantagrel (45) applied high performance liquid chromatography in analysis of musts and wines. The same technique was used for studying anthocyanins in grapes (46, 47).

Apparently, many techniques have found their application in the analysis of anthocyanin pigments. Numerous methods have been developed for qualitative and quantitative determination of anthocyanin mono- and diglucosides, these important constituents of grapes and wines.

REFERENCES

1. B.C. Rankine, R E. Kepner and D.A. Webb, *Am. J. Enol.* 9 (1958) 105
2. J. Ribereau - Gayon and P. Ribereau - Gayon, *ibid.* 9 (1958) 1
3. J.P. Van Buren, J.J. Bertino, J. Einset, G.W. Remaily and W.B. Robinson, *Am.J.Enol.Vitic.* 21 (1970) 117
4. P.Ribereau-Gayon, *C.R.Acad.Agric.* 39 (1953) 800
5. J.Ribereau-Gayon, P. Sudraud and P.M. Durquety, *Rev. General Botaniq.* 62 (1955) 667
6. R.M.Smith and B.S. Lüh, *J.Food Sei.* 30 (1965) 995
7. W:E.Ballinger, E.P. Maness, W.B. Nesbitt and D.E. Carrol, Jr., *ibid.* 38 (1974) 909
8. P.Ribereau-Gayon, *Ann. Physiol.Vegetale*, 6 (1964) 211

9. L.Deibner, M. Bourzeix and M. Cabibel-Hugues, *Ann. Technol.Agr.* 13 (1964) 359
10. M.Bourzeix and N. Heredia, *ibid.* 16 (1967) 357
11. H.Schmidt-Hebbel, W. Michelson, L. Masson and H. Stelzer, *Lebensm.-Unters.Forsch.* 137 (1968) 169
12. M.Flanzy, M. Bourzeix and N.Heredia, *Qual.Plant.Mater.Veg.* 16 (1968) 303
13. A.Vaccari and P.G. Pifferi, *Chromatographia*, 11 (1978) 193
14. G.Hrazdina, *Lebensm.-Wiss.Technol.* 8 (1975) 111
15. A.M.Filippov, G.G. Valuiko and M.A. Bokuchava, *Vinodel. Vinograd. SSSR*, 31 (1971) 27
16. T.S.Nanitashvili, R.J. Dzhaoshvili, T.V. Samadashvili and Z.S. Sturua, *ibid.* 31 (1971) 16
17. T.G.J.Van Dam and R.M. Daniel, *J.Sci.Food Agric.* 31 (1980) 267
18. S.A.Schou, *Helv.Chim.Acta*, 10 (1927) 907
19. J.B.Harborne, *Biochem.J.* 70 (1958) 22
20. T.Fuleki and F.J. Francis, *J.Food Sei.* 33 (1968) 72
21. T.C.Somers and M.E. Evans, *J.Sci.Food Agric.* 25 (1974) 1369
22. T.C.Somers and M.E. Evans, *ibid.* 28 (1977) 279
23. P.Ribereau-Gayon and E. Stonestreet, *Bull.Soc.Chim. France*, 9 (1965) 2649
24. A.Maccarrone and C.Russo, *Riv.Viticolt.Enol.* 22 (1969) 360
25. G.Niketid-Aleksid and G. Hrazdina, *Lebensm.-Wiss. Technol.* 5 (1972) 163
26. L.Deibner and M. Bourzeix, *Ann.Technol.Agr.* 13 (1964) 263
27. P.Dorrier and L.P.Verelle, *Ann.Fals.Expert.Chim.* 59 (1966) 1
28. H. Bieber, *Deut.Lebensm.-Rundsch.* 63 (1966) 44
29. P.G.Garoglio, *Riv.Viticolt.Enol.* 21 (1968) 11
30. C.Jouret, *Ann.Technol.Agr.* 16 (1967) 373
31. H.Hadorn, K. Zuercher and V. Ragnarson, *Mitt.Geb.Lebensm.-Unters.Hyg.* 58 (1967) 1
32. S.Ristid i J.M. Baranac, *Glas.Hem.DruS. Beograd*, 32 (1967) 137
33. B.Jankovid, M.Rogatkin i J. RadoSevid, *Jugosl.Vinograd.Vinar.* 12 (1979) 11
34. P.Zuman, *Colln.Czech.Chem.Comm.* 18 (1953) 36
35. E.Gird and A.T. Balaban, *J.Electroanal.Chem.* 4 (1962) 48
36. K.A.Harper and B.V. Chandler, *Aust.J.Chem.* 20 (1967) 731
37. K.A.Harper, *ibid.* 20 (1967) 2691
38. K.A.Harper, *ibid.* 21 (1968) 211
39. K.A.Harper, *J.Appl.Chem.Biotechnol.* 23 (1973) 261
40. A.Davidovid, F.Mihelid, I.Tabakovid and D.Davidovid, *J.Serb.Chem.Soc.* 50 (1985) 255
41. A.Davidovid, F.Mihelid, I.Tabakovid i D.Davidovid, *Prehrambeno-tehnol.rev.* 23 (1985) 19
42. F.Drawer! and G. Leupold, *Z.Lebensm.-Unters.Forsch.* 162 (1976) 401
43. G.Lanzarini, *J.Chromatogr.* 130 (1977) 261
44. E.Bombardelli, A. Bonatti, B. Gabetta, E.M. Martinelli and G. Mustich, *ibid.* 139 (1977) 111
45. P.Symonds and R. Cantagrel, *Bull. Liaison, Groupe Polyphenols*, 8 (1978) 459
46. L.W.Wulf and C.W.Nagel, *Am.J.Enol.Vitic.* 29 (1978) 42
47. L.Piergiovanni and G. Volonterio, *Riv.Vitic.Enol.* 33 (1980) 289

SAŽETAK

KVALITATIVNE I KVANTITATIVNE METODE
ZA ODREĐIVANJE ANTOCIJANINA U GROŽĐU I VINU

A. Davidović

U ovom radu je dat revijalni prikaz brojnih metoda za kvalitativno i kvantitativno određivanje antocijanina u grožđu i crnim vinima. Do sada su razrađene različite metode za identifikaciju i određivanje antocijanin mono- i diglukozida, a posebno metode za detekciju i kvantitativno određivanje malvidin 3,5-diglukozida (malvina), glavnog antocijaninskog pigmenta hibridnih vrsta grožđa i vina. Sve metode date u ovoj reviji su grupisane prema različitim tehnikama koje su korištene.

FACULTY OF TECHNOLOGY,
UNIVERSITY "DURO PUCAR - START,
BANJA LUKA,
YUGOSLAVIA

Primljeno 6. januara 1989.

GLASNIK HEMIČARA I TEHNOLOGA BiH, Sarajevo, 36/37 (1989-90)
BULL. SOC. CHEM. & TECHNOLOG., Sarajevo
(Yugoslavia) 36/37 (1989-90)

GHTBH 151

YU ISSN 0367.4444
547.455.5
Original Scientific Paper

A NEW ASPECT OF PENTOSE CATALYSTIC CONVERSION FROM SPENT SULPHITE LIQUOR

M. Bravar, M. **Sajnović*** S. Mutić-**Šajnović****

TEHNOLOŠKI FAKULTET, ZAGREB
* INSTITUT ZAŠTITE, BANJALUKA
** TEHNOLOŠKI FAKULTET, BANJALUKA,
YUGOSLAVIA

Received May 15. 1991.

A possibility of a direct pentose conversion from spent sulphite liquor into furfural and other products has been examined. It has been found out that a partial conversion occurs even if no catalyst is being added, while by a catalytic activity of chloride acid the level of pentose conversion into furfural was even 63% under a continuous procedure, and 34% under the batch one. Apart from the benefits of a direct method, together with furfural, methanol and acetic acid are being separated in all phases in a considerable amount, as well as a high quality fuel. A recirculation of the catalyst can be performed by a drying by distillation.

In a beech pulping process intended for chemical processing, only 37% of the total volume of wood is being utilized as a final product¹. The residual part of organic matter, mostly consisting of dissolved lignine, hemicellulose and extractive substances², in practice known as spent liquor, has not found an adequate use even today, and the most frequently is being treated as waste material.

An importance of spent liquor as a potential source of many organic products has been established in the middle of the fifties. Many research work has been carried out and developed procedures patented,^{2,11} but neither of them resulted in a complete, in particular profitable solution. But, the economic, in particular oil and ecological world crises place again the secondary raw materials as the highlight of the day, so, spent liquor research work has been more intensified. Particularly current is the trend how polysaccharide fractions could be used, the ones containing a high percentage of pentose. Therefore, our investigation aimed to examine a possibility how pentose from spent sulphite liquor could be converted into furfural, by a direct procedure. The new aspect is consisted of a direct chloride acid catalytic activity on spent liquor, without any preliminary preparation and treatment of the sample, under the atmospheric pressure, together with a possibility of chloride acid recirculation. Apart from the other positive effects, such a treatment would considerably affect the profitability in an eventual concrete use.

EXPERIMENTATION

There is an information in the literature that pentose conversion into furfural by use of chloride acid is being carried out by an utilization percentage of 97%.¹²⁻¹⁶ But, it refers to the precisely defined conversion conditions from a pure substance. Having in mind complexity and heterogeneity of the examined system, the experimental approach in our research work has been separately planned and carried out in several stages. The sequence of reaction and obtained products, then utilization with furfural and other relevant products, as well as a degree of pentose conversion from spent liquor into furfural, under optimum conditions, have been explored. The conversion has been carried out by use of a distillation procedure, and with an aim for the products in distillates to be determined, a new gas chromatography method was developed.¹⁷ A PERKIN ELMER, dual column, dual FID gas chromatograph was used, combined with a HITACHI PERKIN ELMER M-56 recorder and a SPECTRA-PHYSICS PERKIN ELMER M-1 mini computer integrator.

All research work has been carried out with the sample, the compound of which has been shown at the Table I, representing an average spent sulphite liquor sample out of mill scale production over the several months.

RESULTS AND DISCUSSION

Based on the fact that spent liquor exhibits certain buffer effects in relation to chloride acid, and some of the components are inevitably entering the chemical reactions with it, a preliminary research work has been carried out of the products being obtained during spent liquor thickening up to 55% dry substance content, with no addition of the catalyst.

Table I: Composition of initial spent liquor

No.	Component	Concentration, %	Method
1	Total dry substance (105°C)	x= 10,386% m/m	Grav.
2	Total dry substance (105°C)	y= 10,722% m/v	Grav.
3	Volume weight (20°C)	q= 1032,2 ka/m ³	.
LIQUID PHASE			
4	Furfural	0,090	GC
5	SO ₂	0,180	Vol.
6	5-hydroxymethylfurfural	0,006	GC
7	Acetic acid	1,020	-
8	Formic acid	0,021	
9	Methyl alcohol	0,124	-
10	Formaldehyde	0,013	-
11	Acetone	0,001	GC
12	Ethyl alcohol	0,003	
13	Pentoses	3,760	TLC
14	Hexoses	0,760	
15	Lignosulphonates	3,490	"
16	CaO	0,490	AAS
17	MgO	0,080	-
18	Ash (800°C)	0,620	Grav.
DRY SUBSTANCE (m/m a.d.s.s.l.)			
19	Total ash (800°C)	5,18	Grav.
20	Total ash, out of it CaO	91,20	AAS
21	Total sulphur	5,84	Grav.
22	Total pentoses	35,10	"
23	Total pentoses, out of it xylose	89,30	TLC
24	Hexoses	9,30	"
25	Lignosulphonates	38,70	AAS

And to note, such a procedure is being applied in an usual mill scale treatment and is usually being followed by a spent liquor burning, and the products obtained in the above pretreatment, not being explored.

The results of the preliminary stage have been shown at Figure 1 and Table II. SO_2 gas is being separated as the first component in a total residual volume after cooking process. We are of the opinion its recirculation from this stage should absolutely and for sure result in the positive effects in total material and economic balance of the process, and in particular in an environmental protection. Furthermore, the experiment showed that certain volume of furfural, acetic acid and methanol, together with a small amount of formic acid, acetone and formaldehyde are being separated in distillate even with no addition of the catalyst (Table II). Almost total volume of obtained furfural and methanol flows off together with the first third of distillate (Figure 1), being significant in a sense of pure component separation. But we believe for the product yields from the pretreatment stage to be inadequate for the purpose of mill scale exploitation.

Table II
Products obtained during s.s.l thickening up to 55% d.s. content, with no addition of the catalyst.

No.	Component	Concentration, %, m/v	Total derived, g	Derived as a.d.s.s.l.%, m/m
1	SO₂	0,217	0,180	1,679
2	Acetic acid	1,361	1,129	10,530
3	Methyl alcohol	6,149	0,124	1,153
4	Formic acid	0,025	0,021	0,193
5	Acetone	0,001	0,001	0,007
6	Ethyl alcohol	0,003	0,003	0,023
7	Formaldehyde	0,015	0,012	0,116
8	Furfural	0,159	0,132	1,231

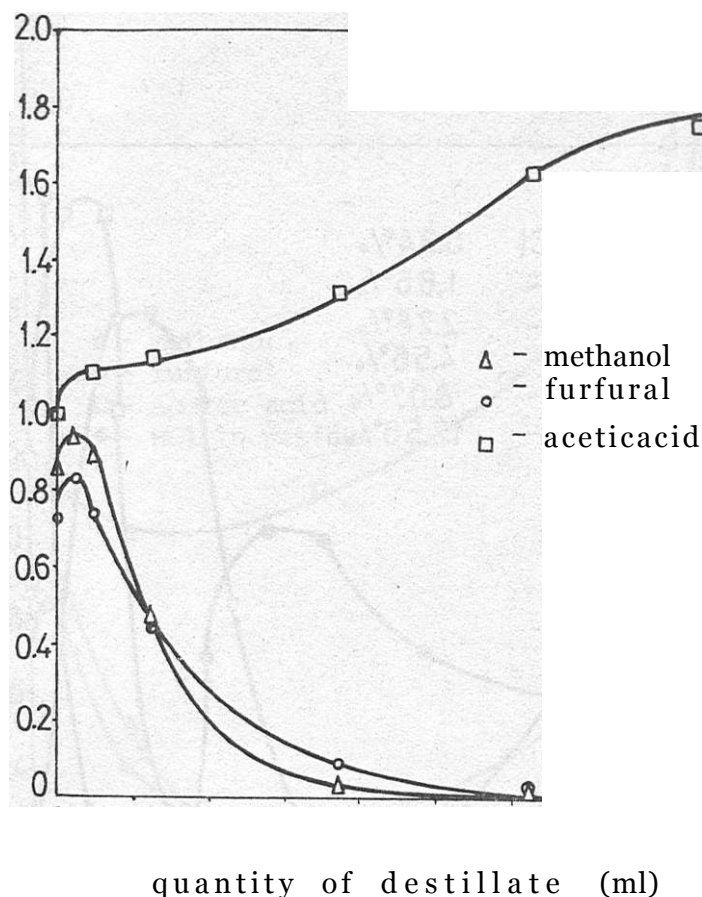


Figure 1:
Separation of significant products by conversion with no addition of the catalyst.

Therefore, the continuation of the research activities was based upon an examination of the products obtained by a catalytic conversion, with furfural playing the most important role. Having in mind the applied procedure being a batch process, by a progress in reaction the amount of catalyst being changed in distillate as well as in the residual part, probably affecting the final result of conversion. On the other hand, due to a great number of constituents and an increasingly dry substance content which produces a boiling point increase, an evaluation of the balance between gas phase and liquid phase was considerably made difficult. For that reason, a separate series of the experiments was carried out in order to make a research of a catalyst effect on the product yield, in particular furfural, together with a catalyst addition done only once at the beginning of each experiment, with the sample thickening of up to 55% dry substance content. The obtained results have been shown on Figures 2 and 3. If as a relevant border in furfural yield from distillate a conversion value of more than 1% out of totally present pentoses is being accepted, it can be understood (Figure 2) that considerable conversion occurs just in the moment when catalyst amount in reaction exceeds the value of 1,66%. The favourable results are being kept up to an amount of 8% of only once added catalyst. In that case, it has been found out that by a progress of reaction an amount of the catalyst in residue increases to the amount of 17,5%. Higher amounts of the catalyst cause a disintegration of the obtained furfural and a decrease in yield, respectively.

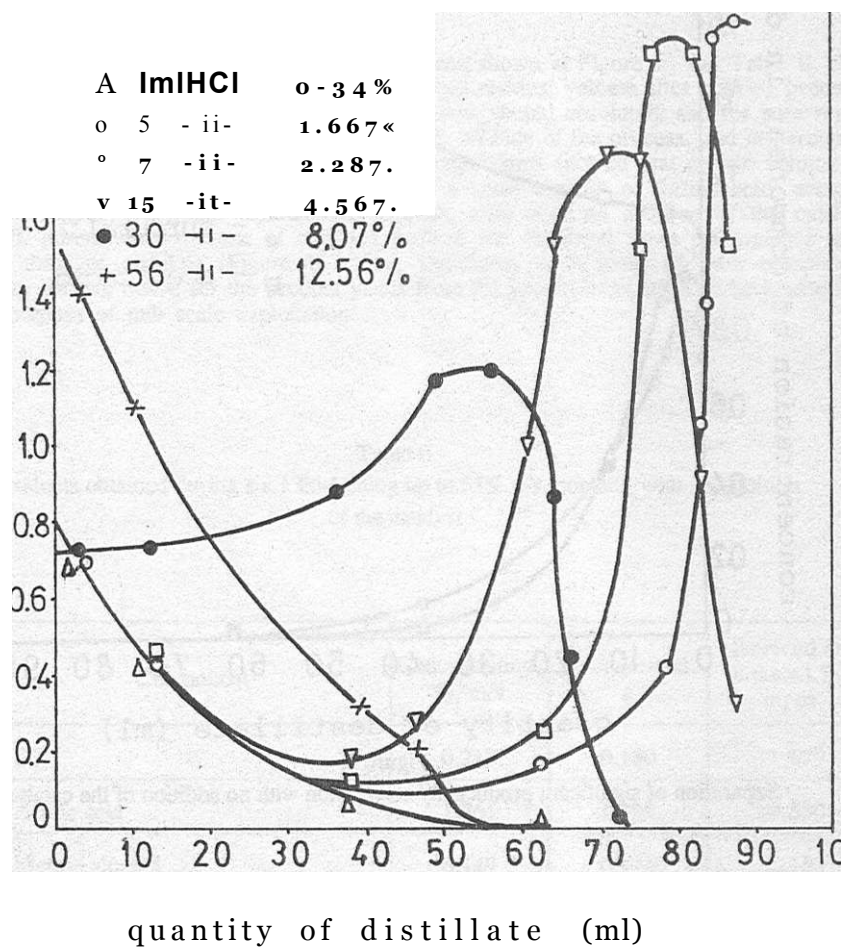


Figure 2:
Furfural quantity in distillate depending on HCl initial quantity.

From Figure 3 one can see a noticeable initial drop of furfural yield, the maximum being reached even at the end of reaction. A similar behaviour is with acetic acid, too, while methanol yield being significant only at the beginning of the reaction these results being compared by the ones shown at Figure 1, give a conclusion that chloride acid catalyzes only a generation of furfural, so it can be considered that it practically doesn't have any influence on methanol as well as acetic acid formation.

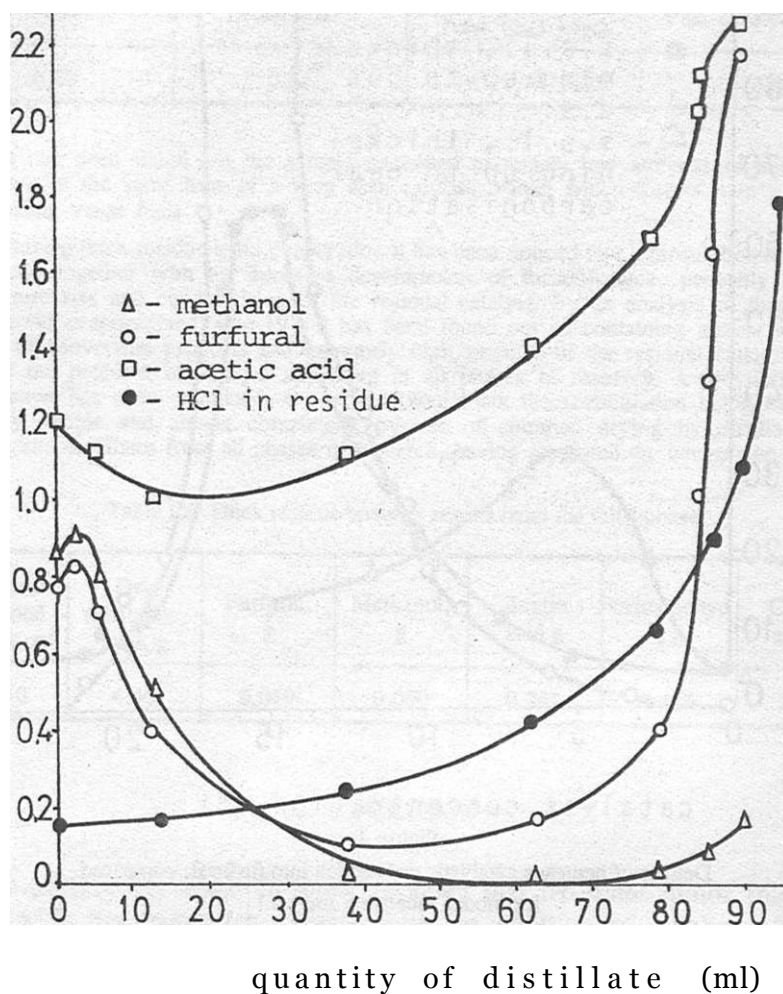


Figure 3:
Catalyst effect on the product yield
(initial HCl concentration was 1,66%, i.e. 5 ml/100 ml. s.s.l.).

Therefore, an influence of catalyst amount on level of pentose conversion into furfural has been investigated separately, with an aim for the conditions to be optimum established. A research has been carried out in three phases for the conversion results from 0,5% water solution of xylose, taken as a model-substance being able to be compared with the average spent liquor sample conversion figures.

It has been treated in two ways: by thickening up to 55% dry substance content, with a continuous addition of the catalyst, providing for its constant amount in a reaction during each experiment, and by thickening up to the level preceding the carbonisation of thick residue, with an addition of the catalyst done only once at the beginning of each experiment. The obtained results are shown at Figure 4.

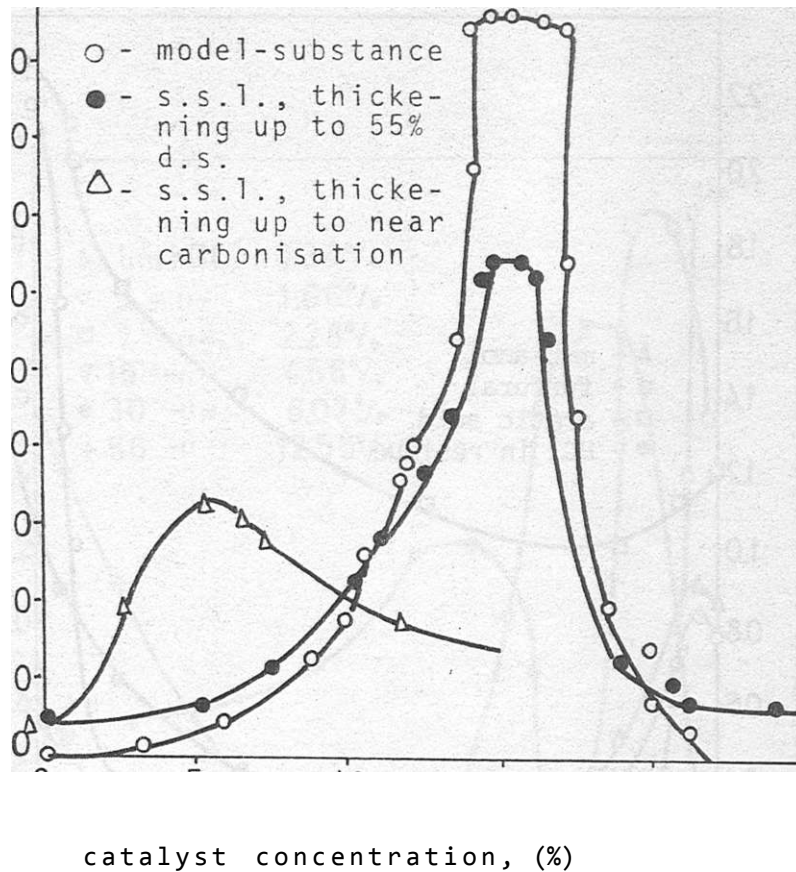


Figure 4:
Degree of pentoses catalytic conversion into furfural, compared for model-substance and s.s.l.

It has been found out the results obtained in conversion from the model-substance are in accordance with literature data of 97% of pentose conversion into furfural, with approx. 14% chloride acid.^{12,15}

In a relation to them, a second phase conversion level has been slightly lower and amounted to 63% of total amount of present pentoses, with an optimum amount of catalyst within the range of 13,8% to 15,5%. The lowest level of conversion obtained in the third phase was only 34% of total amount of present pentoses, with an optimum amount of catalyst added only once within the range of 4,5% to 6%. But we have to have in mind that cause for low conversion level is in the nature of a treatment in the third phase, where the amount of the catalyst over the most part of duration of reaction was out of the optimum ranges, established by the preliminary experiments. Therefore, the figures from this phase have been considered to be acceptable only conditionally, or with an assumption that low level of conversion can be compensated by the other positive effects.

One of the variants is a possibility for third phase thick residue to be used as fuel. Thick residue was solid evaporated had rinsed by water, too, and then air dried residue was analysed as a potential fuel. The results are shown at Table III.

Table III. Analysis of third phase air dried residue

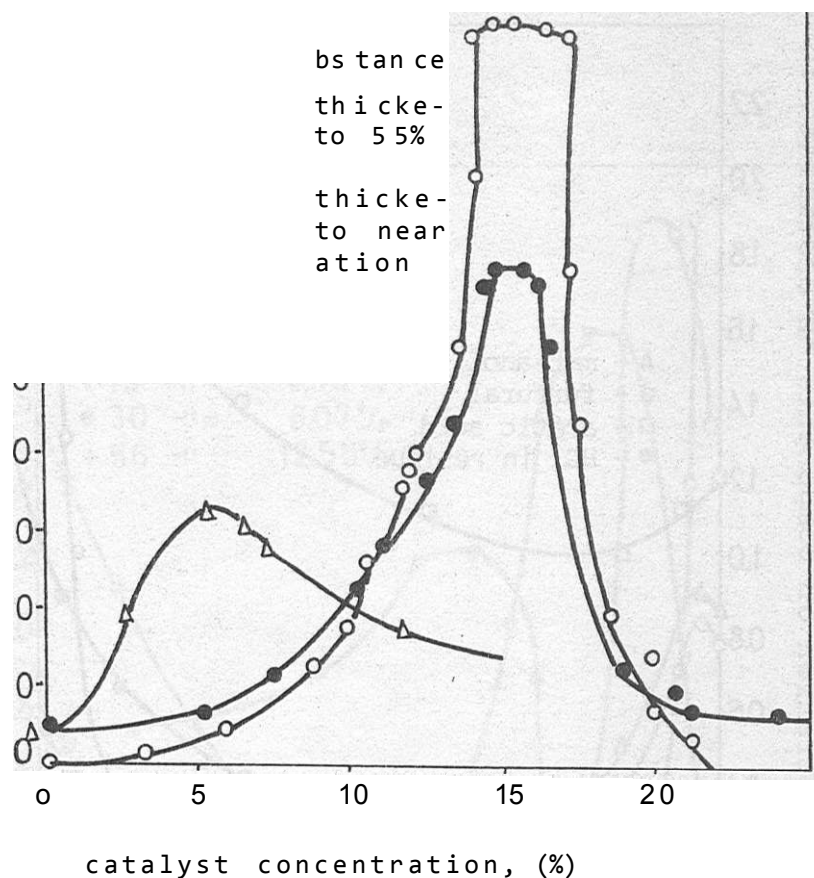


Figure 4:
Degree of pentoses catalytic conversion into furfural, compared
for model-substance and s.s.l.

It has been found out the results obtained in conversion from the model-substance are in accordance with literature data of 97% of pentose conversion into furfural, with approx. 14% chloride acid.^{12,15}

In a relation to them, a second phase conversion level has been slightly lower and amounted to 63% of total amount of present pentoses, with an optimum amount of catalyst within the range of 13,8% to 15,5%. The lowest level of conversion obtained in the third phase was only 34% of total amount of present pentoses, with an optimum amount of catalyst added only once within the range of 4,5% to 6%. But we have to have in mind that cause for low conversion level is in the nature of a treatment in the third phase, where the amount of the catalyst over the most part of duration of reaction was out of the optimum ranges, established by the preliminary experiments. Therefore, the figures from this phase have been considered to be acceptable only conditionally, or with an assumption that low level of conversion can be compensated by the other positive effects.

One of the variants is a possibility for third phase thick residue to be used as fuel. Thick residue was solid evaporated had rinsed by water, too, and then air dried residue was analysed as a potential fuel. The results are shown at Table III.

Table III. Analysis of third phase air dried residue

Moisture, %	Total SO ₄ ²⁻	Ash (800°C), % Total CaO MgO	Fuel value, KJ kg ⁻¹
6,08	0,84	1.49 70,73 21,05	22.190,8

It has been found out the sample contained extremely low amounts of sulphur and ash, being at the same time of a very high calorific value, which inserts it in a series of high heating value fuels.

During thick residue solid evaporation it has been noticed that lignosulphonates became carbonated together with an intensive development of formaldehyde, probably due to a temperature rise and concentration of the residual catalyst. By an analysis of thick residue before solid evaporation (Table IV), it has been found out its containing almost neglectible amount of conversion products and extremely high amounts of the residual catalyst. Having in mind the problem of catalyst appearing in all phases of research, a possibility of its recirculation has been examined. It has been found out the recirculation being carried out relatively simple and almost completely, by use of common drying by distillation with residues and distillates from all phases of research, having separated the conversion products.

Table IV. Thick residue analysis results from the third phase

Thick residue, total amount, ml	Dry substance, total, g	Furfural, g	Methanol, g	Acetic acid g	-ormaldehyd e g	Cloride acid, g
13,50	4,46	0,049	0,050	0,241	0,166	3.61

CONCLUSION

A preliminary research work revealed that by spent liquor thickening up to 55% dry substance content with no addition of catalyst, furfural, methanol, acetic acid and other products are being separated, but in the amounts being inadequate for a mill scale exploitation. The same treatment, with a catalyst addition ranging from 1,66% to 8%, resulted in furfural yield increase, but at a same time the catalyst appeared being of no substantial influence in acetic acid and methanol formation. Maximum level of pentose conversion into furfural in such a treatment was 63%, with an optimum catalyst amount ranging from 13,8% to 15,5%. During spent liquor thickening down to the level preceding the thick residue carbonization, with a catalyst added only once in an amount ranging from 4,5% to 6%, the obtained pentose conversion level into furfural was only 34%, but it can be compensated by a possibility for thick liquor residue to be used as fuel of an extremely high quality. Having separated the products of conversion, a successful chloride acid recirculation has been carried out in all phases by a common use of drying by distillation.

REFERENCES

1. S. A. Rydholm: Pulping Processes, Int. Publ., New York, 1967.
2. B. L. Browning. The Chemistry of Wood, Int. Publ., New York, 1969.
3. O. Wurtz: Die Sulfizellstoffherstellung und ihre Nebenerzeugnisse, Leikam Verlag, Berlin, 1948.
4. H. Vogel: Sulfizellstofffabriken, Verpf. Ver., Basel, 1948.
5. N. N. Nepenin: Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung, Akademie Verlag, Berlin, 1960.
6. G. J. Jeime: DRP 719890, 1942.
7. G. A. Richter: US Pat. 1838109 (Jan 12. 1942).
8. M. Fabrick Lövenberg: DRP 740602, 1943.
9. D. F. Root, Forest Prod. I, 9 (1959) 158.
10. D. F. Root, Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin, 1956.
11. J. F. Seaman, Ind. Eng. Chem., 19 (1947) 913.
12. G. A. Adams, A. E. Castague Can. J. of Res., 26 (1948) 314.
13. G. Yayne, Das Papier, 1 (1947) 102.
14. G. Yayne, P. Sarten, Biochem. Z. 38 (1941) 109.
15. H. F. Launer, W. K. Wüson, J. Res-Nat. Bur. St.: 22 (1943) 471.
16. J. M. Smuk Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin 1960.
17. M. Šajnović: Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Zagreb, 1980.

IZVOD

NOVI ASPEKT KATALITIČKE KONVERZIJE
PENTOZA IZ SULFITNE OTPADNE PODLUŽNICE

M. BRAVAR, M. ŠAJNOVIĆ*), S. MUTIĆ-ŠAJNOVIĆ**)

Istraživana je mogućnost direktne konverzije pentoza u furfural iz sulfidne otpadne podlužnice. Nađeno je da de djelimična konverzija odvija čak i kada nije dodan katalizator, dok je katalitički uticaj hloridne kiseline na stepen konverzije pentoza u furfural čak 63% pri kontinuiranom postupku, a 34% pri šaržnom postupku. Značajna prednost direktnog metoda je u tome da se osim visoke količine furfurala, metanola i octne kiseline koji su izdvojeni u svim fazama, takode može izdvojiti i visokokvalitetno gorivo. Moguće je recirkulirati katalizator tokom destilacije.

TEHNOLOŠKI FAKULTET, ZAGREB

*) INSTITUT ZAŠTITE, BANJALUKA

**) TEHNOLOŠKI FAKULTET, BANJALUKA
YUGOSLAVIA

Primljeno 15. maja 1991.

**STUDU UTICAJA SULFAMINSKE KISELINE
NA PROCES DINAMIČKOG BIJELJENJA CELULOZE**

N. Ilišković, S. Đurić

TEHNOLOŠKI FAKULTET, UNIVERZITET U BANJALUCI,
BOSNA I HERCEGOVINA,
JUGOSLAVIJA

Primljeno 23. decembra 1990.

Problem zaštite celuloze u procesu bijeljenja pokušalo se riješiti putem dva simultana efekta, tj. putem unošenja inliibitora degradacije celuloze u bjelioni sistem i ubrzanim procesom bijeljenja, koristeći metodu potiskivanja, odnosno dinamički postupak bijeljenja. Bukova sulfitna celuloza namijenjena za dalju hemijsku preradu bijeljena je po CEH - redosljedu sa i bez dodatka sulfaminske kiseline, kao sredstva za zaštitu celuloznih molekula. Sulfaminska kiselina je dodavana i u C- i u H- fazu u količinama od 1 do 10% u odnosu na hlor. Rezultati bijeljenja prikazani su kroz količinu alfa-celuloze, veličinu bakarnog broja i stepen bjeline. Najbolji uslovi bijeljenja celuloze postignuti su u procesu kada su i u fazu hloriranja i u fazu hipohloritnog bijeljenja dodate količine od po 2% sulfaminske kiseline obzirom na hlor. Zaštiti celuloznih molekula je doprinijelo i skraćenje vremena procesa bijeljenja dinamičkim postupkom sa sati na minute.

Većina sredstava za bijeljenje tehničke celuloze u izvjesnoj mjeri oštećuje celulozu, te dolazi do njene degradacije, što smanjuje kvalitet i prinos produkta. Istraživanja su pokazala da je moguće donekle zaštititi celulozu dodatkom malih količina nekih jedinjenja, koja imaju inhibitorско dejstvo na razgradnju celulozne komponente. U literaturi se mogu naći ogledi, koji u tom smisu koriste jedinjenja sa amino-grupom^{1,11}. Među njima se naročito ističe uticaj sulfaminske kiseline sa svojim velikim zaštitnim efektom protiv razgradnje celuloznih molekula.

U svijetu se istraživanja u vezi sa efikasnijim procesom bijeljenja celuloze odvijaju u raznim pravcima. Tako se uvode u proces nove hemikalije ili se ispituju kombinacije već primjenjivanih agenasa. Jedan od mogućih načina zaštite celuloze od oštećenja u toku procesa bijeljenja je i skraćenje

vremena trajanja procesa. Na tom polju pionirske korake su poduzeli W. H. Rapson i C. B. Anderson¹², koji su napustili pretpostavku da je brzina difuzije reaktanata u ćelijski zid i produkata reakcije iz ćelijskog zida granična brzina procesa bijeljenja. Umjesto toga pretpostavili su da je brzina difuzije bjelionih jona, molekula i radikala kroz mnogo deblji vodeni sloj oko vlakna faktor koji određuje brzinu heterogenih reakcija bijeljenja. Rapson i Anderson su uveli novi pojam *dinamičkog bijeljenja*, koji je zasnovan na pomenutoj pretpostavci. Od tada se širom svijeta vrše pokušaji uvođenja ovog novog postupka, koji se danas češće naziva metodom *potiskivanja*. Metoda se zasniva na tome da celulozna masa miruje, a tečna faza nadire frontalno kroz sloj mase, dolazeći tako u najbliži kontakt s vlaknom i potiskujući ispred sebe tečnost s produktima reakcije, koja je prethodno zauzimala to mjesto.

Osnovna prednost dinamičkog postupka bijeljenja u poredenju s konvencionalnim procesom ogleda se u skraćenju trajanja procesa sa 120 na 10 minuta u fazi alkalizacije i sa 240 na 15 minuta u fazi bijeljenja hidroksidom^{13,14}. Postavljeni su matematički modeli procesa¹⁵, a zatim je krenula i primjena u industrijskim razmjerama^{1M9}. Sada se već ide na usavršavanje opreme za kontinuirani proces. Rapson je svojevremeno predložio da se proces odvija na pokretnoj traci, što zahtijeva velike dimenzije uređaja. Danas Brinkley uvodi radijalne difuzione praonike, koje firma Kamyrazvija do velike efektivnosti²⁰.

Ovaj rad je imao za cilj da kombinuje prednosti dinamičkog procesa bijeljenja i dokazano inhibitorско dejstvo sulfaminske kiseline u jednom CEH - redosljedu bijeljenja sulfitne celuloze.

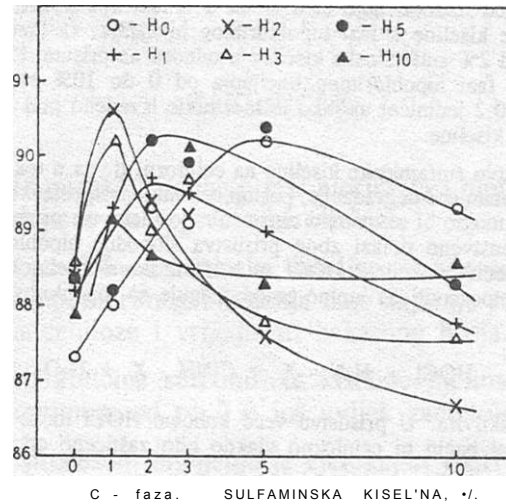
EKSPERIMENTALNI DIO

Postupak je proveden na bukovoj sulfitnoj celulozi namijenjenoj za dalju hemijsku preradu. Oprema za izvođenje dinamičkog procesa bijeljenja sastojala se od kolone sa sinterovanim dnom i dvostrukim zidom, kroz koji je iz termostata strujala voda potrebne temperature. Optimalni uslovi procesa određeni su iz prethodnih serija eksperimenata³, gustina mase iznosila je 9%, a brzina protoka tečnosti 40 ml/min. Potrebni hlor je raspoređen na 60 i 40% u fazi hloriranja i hipohloritnog bijeljenja, respektivno. Alkalna ekstrakcija je provedena na 80°C sa 3% NaOH obzirom na celuloznu masu. Bijeljenje celuloze je izvedeno prema gore navedenim uslovima uz prisustvo sulfaminske kiseline u količinama od 1-10% u odnosu na aktivni hlor, kako u fazi hloriranja, tako i u fazi hipohloritnog bijeljenja - ukupno 35 kombinacija. Nakon svakog procesa bijeljenja masa je zakiseljavana sa SO₂ u trajanju od 30 minuta i zatim isprana. Svakom uzorku bijeljene celuloze određen je stepen bjeline, količina alfa-celuloze i bakarni broj. Rezultati su prikazani na slikama 1-3.

REZULTATI I DISKUSIJA

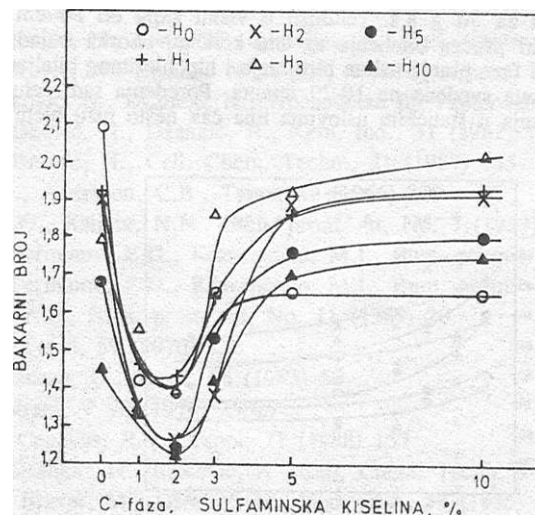
Prisustvo malih količina sulfaminske kiseline pojedinačno u fazama hloriranja ili hipohloritnog bijeljenja dokazano ima pozitivan efekat u smislu zaštite celuloznih molekula od degradacije. Obzirom da se radi o vrlo malim količinama kiseline (do 10% u odnosu na prisutni hlor) izvedeni su eksperimenti istovremenog učešća inhibitora u obje faze u

različitim unosima. Rezultati na slikama 1 - 3 pokazuju da prisustvo sulfaminske kiseline znatno utiče na proces zaštite celuloze u toku bijeljenja i da se čak mogu pronaći i optimalni uslovi pri kojima je ta zaštita najveća.



Slika 1. - Ovisnost količine alfa-celuloze od količine sulfaminske kiseline

Prisustvo sulfaminske kiseline kako u fazi hloriranja tako i u fazi hipohloritnog bijeljenja pojedinačno ili istovremeno pokazuje određeno zaštitničko dejstvo, što se ogleda preko količine alfa-celuloze (si. 1). Ovaj pokazatelj ima veliki značaj za celulozu namijenjenu za dalju hemijsku preradu, te sa tog aspekta gledano unos sulfaminske kiseline u količinama od 1 do 5% u fazu hloriranja i do 5% u fazu hipohloritnog bijeljenja daju uzorke sa količinom alfa-celuloze većom od 90%. Ako se pogleda ovaj pokazatelj kod eksperimenta bez prisustva sulfaminske kiseline, vidi se da je on dosta niži (87,3%) od maksimalno postignutih vrijednosti.



Slika 2. - Ovisnost bakarnog broja od količine sulfaminske kiseline

Povećana količina alfa-celuloze kod uzoraka bijeljenih uz prisustvo sulfaminske kiseline govori o zaštiti koju ovaj dodatak obezbjeđuje celuloznom molekulu. Taj efekat je još uočljiviji kod vrijednosti za bakarni broj (slika 2), gdje se u svim slučajevima javlja izraziti minimum. Sve kombinacije unosa sulfaminske kiseline zadovoljavaju, jer daju manji bakarni broj od 2,1 koliki je kod uzorka, gdje ni u C- ni u H-fazi nije dodan inhibitor. Bez obzira na količinu sulfaminske kiseline u fazi hipohloritnog bijeljenja, za fazu hloriranja optimum se postiže kod unosa od 2% sulfaminske kiseline u odnosu na prisutni hlor. Različite količine sulfaminske kiseline u fazi hipohloritnog bijeljenja od 0 do 10% malo utiču na veličinu bakarnog broja (svega 0,2 jedinice) ukoliko je hloriranje izvedeno pod optimalnim uslovima, tj. sa 2% sulfaminske kiseline.

O zaštitnom dejstvu sulfaminske kiseline na celulozu, tj. da u toku reakcije sa hlornim jedinjenjima dolazi do smanjene degradacije, postoji nekoliko pretpostavki. Kao najprihvatljivije objašnjenje ove pojave moglo bi se usvojiti tumačenje po Fiehn-u⁵, prema kome se razgradnja celuloze, do koje prvenstveno dolazi zbog prisustva slobodne hipohloraste kiseline, može smanjiti, odnosno spriječiti reakcijom HOCl sa sulfaminskom kiselinom. Na osnovu ovoga tumačenja može se pretpostaviti da amino-grupa reaguje sa hipohlorastom kiselinom prema sljedećoj reakciji:



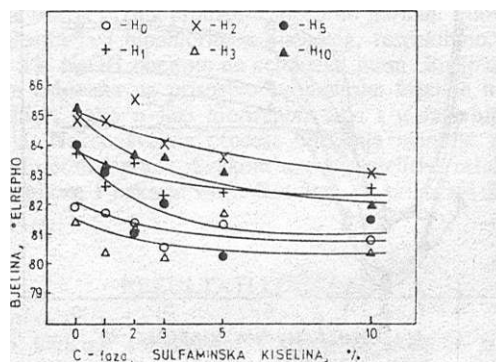
te je na taj način dezaktivira. U prisustvu veće količine HOCl može doći i do formiranja dihlor-derivata. Na ovaj način bi celulozno vlakno bilo zaštićeno od destruktivnog dejstva hipohloraste kiseline.

Dio procesa bijeljenja, koji se odnosi na reakcije hipohloraste kiseline, na ovaj način bi bio onemogućen. Naš eksperiment je to i potvrdio, jer s povećanjem unosa sulfaminske kiseline bjelina se za nekoliko stepeni smanjuje (slika 3).

Međutim, kod prethodno utvrđenih maksimuma za bakarni broj i alfa-celulozu, a to je za količinu sulfaminske kiseline od 2% u C-fazi, može se konstatovati da je bjelina još dovoljno visoka, naročito ako je hipohloritno bijeljenje izvedeno takode uz 2% sulfaminske kiseline.

Iz izloženih rezultata može se konstatovati da se najbolji rezultati bijeljenja u CEH-redoslijedu postižu ako se i u fazu hloriranja i u fazu hipohloritnog bijeljenja dodaje po 2% sulfaminske kiseline s obzirom na hlor.

Cjelokupni proces bijeljenja bukove sulfitne celuloze izveden po CEH-redoslijedu dinamičkim postupkom za 50 g a.s. celuloze u visini sloja od 20 cm trajao je oko 40 minuta. Klasični statički proces bijeljenja za istu količinu uzorka trajao bi 5 sati. U ova vremena nisu uračunate faze pranja nakon hloriranja i hipohloritnog bijeljenja, koje su takode kod dinamičkog bijeljenja svedene na 10-20 minuta. Poređenja radi celulozna masa nakon CEH-redoslijeda bijeljenja u statičkim uslovima ima čak nešto nižu bjelinu (80-85°).



Slika 3. - Ovisnost bjeline celuloze o količini sulfaminske kiseline

Prema tome proces dinamičkog bijeljenja je nekoliko puta brži od statičkog. Što mu daje veliku prednost zbog znatne uštede vremena. S druge strane zbog mnogo kraćeg kontakta hemikalija s celulozom doći će i do manjeg oštećenja celuloznih molekula.

ZAKLJUČAK

Prisustvo sulfaminske kiseline u fazi hloriranja i hipohloritnog bijeljenja ima inhibitorsko dejstvo na degradaciju celuloze.

Količina od po 2% sulfaminske kiseline u odnosu na hlor i u fazi hloriranja i u fazi hipohloritnog bijeljenja daje najbolje rezultate, što se vidi prema količini alfa-celuloze i vrijednosti bakarnog broja.

S povećanjem količine sulfaminske kiseline bjelina lagano opada, ali je uz predloženi optimum od po 2% još uvijek zadovoljavajuća.

Dinamičkim procesom bijeljenja je cjelokupni CEH-postupak bijeljenja sveden na 40 minuta.

LITERATURA

1. Tobar, R.U., Tappi, 47 (1964) 688
2. Love, H.M., Tappi, 47 (1964) 163A
3. Hosoi, T., Greeno, C., Hatano, A., Tappi, 48 (1965) 281
4. Tobar, R.U., Paper Trade Journal, 150 (1966) 36
5. Fiehn, G., Zellstoff und Papier, 3 (1968) 67
6. Aldrich, L.C., Tappi, 51 (1968) 71A
7. Mlakar, I., IliSkovid, N., Jovid, M., Birovljev, B., Cell. Chem. Techn., 6 (1972) 435
8. Mlakar, I., IliSkovid, N., Diankid N., Tadid, D., Cell. Chem. Techn., 9 (1975) 403
9. Mlakar, I., IliSkovid, N., DSankid, N., Wochenblatt für Papier-fabrikation, 21 (1979) 832
10. Mlakar, I., IliSkovid, N., DZankid, N., Kem. Ind., 31 (1982) 121
11. Mlakar, I., IliSkoviö, N., Cell. Chem. Techn., 21 (1987) 185
12. Rapson, W.H., Anderson, C.B., Tappi, 49 (1966) 329
13. Ponomarev, I.O., Kalinin, N.N., Bum. prom, -st, No. 7 (1983) 25
14. Tomp, V.I., Perminov, E.D., Kravchenko, M.I., Bum. prom, -st, No. 3 (1978) 14
15. Tomp, V.I., Perminov, E.D., Kravchenko, M.I., Bum. prom, -st, No. 5 (1979) 8
16. Vishnevskaja, N.S., Bum. prom, -st, No. 11 (1987) 20
17. Jenkin, T.E., Tappi, 59 (1976) 138
18. Gronvold - Hausen, C., Tappi, 66 (1983) 50
19. Chemical Abstract, V 90 (1979) 25029
20. Histed, J.A., Canovas, R.V., Tappi, 71 (1988) 157
21. Bravar, M., Dfcankid, N., IliSkovid, N., Cell. Chem. Techn. 9 (1975) 95
22. IliSkovid, N., Bravar, M., Dzankid, N., Hem. Ind., 39 (1985) 6
23. Diankid, N., Bravar, M., IliSkovic, N., Hem. Ind., 39 (1985) 67

SUMMARY

STUDY OF THE INFLUENCE OF SULFAMIC ACID ON CELLULOSE DYNAMIC BLEACHING PROCESS

N. Ilišković, S. Đurić

The problem of cellulose protection during the bleaching process has been suggested to solve by two simultaneous effects i.e. an inhibitor of cellulose degradation and application of accelerated bleaching process using dynamic procedure.

Beech sulphite cellulose for viscose was bleached by CEH sequence with and without sulfamic acid as means of cellulose molecule protection. Sulfamic acid was added at C-stage as well as at H-stage in portions from 1 to 10% with respect to chlorine.

Bleaching results are presented by alpha-cellulose quantity, copper number and whiteness degree. The best cellulose bleaching conditions were reached in process where 2% of sulfamic acid were added at a chlorination stage and at a hypochlorite bleaching stage as well.

Reducing bleaching time by dynamic process from hours to minutes has contributed to cellulose molecule protection too.

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

Received Decembar 23. 1990.

IN MEMORIAM



Akademik Mladen Deželić (1900-1989)

U Zagrebu je 28. novembra 1989. godine preminuo akademik dr Mladen Deželić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu, a sahranjen na Mirogoju 6. 12. 1989. godine.

Akademik Mladen Deželić je osnivač Glasnika hemičara i tehnologa BiH. Od njegovog prvog broja koji je izašao 1952. godine pa sve do 1967. godine bio je njegov glavni i odgovorni urednik i izuzetno plodni saradnik. Zahvaljujući ogromnom naučnom iskustvu akademika Mladena Deželića i njegovom entuzijazmu, Glasnik postaje značajan naučni i stručni časopis iz kemije i kemijske tehnologije.

Rad akademika Deželića značajan je i u Društvu kemičara i tehnologa BiH. Na svakom mjestu nastojao je da kemija i kao nauka i kao struka dobije mjesto koje joj pripada.

Veliki dio svog života i naučnog djelovanja akademik Mladen Deželić posvetio je razvoju kemije, osobito organske kemije i biokemije u Sarajevu i cijeloj Bosni i Hercegovini. Svi poklonici naučnog djela prof. Deželića izuzetno su cijenili što je profesor Deželić ostavio rodni Zagreb, uređene laboratorije i naučne suradnike, i prihvatio se pionirskog posla, osnivanja laboratorija iz kemije, prvo na Medicinskom fakultetu u Sarajevu, a onda i izgradnje i opremanja laboratorija Odsjeka za kemiju. U svim fazama razvoja kemije na Univerzitetu u Sarajevu, a kasnije i na drugim univerzitetima u Bosni i Hercegovini, doprinos profesora Deželića bio je od izuzetnog značaja. Kao redovni profesor Medicinskog fakulteta, a zatim Filozofskog fakulteta i Prirodno-matematičkog fakulteta doprinijeo je razvoju nekoliko hiljada

mladih intelektualaca koji djeluju u Bosni i Hercegovini. Kao prvi redovni profesor organske kemije i biokemije na Prirodno-matematičkom fakultetu sa izuzetnim žarom se borio za razvoj nauke na Odsjeku za kemiju.

Zahvaljujući izuzetnom zalaganju profesora Deželića izgrađena je i opremljena zgrada u kojoj je smješten Odsjek za kemiju Prirodno-matematičkog fakulteta. U tom poslu došla je do punog izražaja multikulturalna naobrazba i veliko iskustvo stečeno kod nobelovca Hansa Fischer-a sa Univerziteta u Minhenu. Kao svjedok visokog shvatanja razvoja nauke, još dugo vremena postojaće vrijedan objekat u kome je smješten Prirodno-matematički fakultet u Sarajevu.

Ogroman doprinos profesora Deželića za razvoj kemije ogleda se i u njegovom doprinosu razvoju vrhunskog kadra iz ove nauke. Pod njegovim mentorstvom doktoriralo je više od 20 doktora kemijskih nauka koji su danas nosioci razvoja kemije u Bosni i Hercegovini.

Sklonost ka naučnoistraživačkom radu profesora Deželića kao i njegova dobra volja da podrži mlade ljude u razvoju, djelovala je kao snažan faktor u širenju kemijske kulture u našoj sredini. Iako su uvjeti za naučni rad bili teški i oskudni, optimizam profesora Deželića uvijek je ulijevao povjerenje kod mladih ljudi. Značaj profesora Dežalića ogleda se i u njegovom doprinosu u osnivanju naučnog društva Bosne i Hercegovine čiji je bio sekretar, a iz kojega je i stasala Akademija nauka i umjetnosti BiH. Impresivna je činjenica da je profesor Deželić uz veliku angažovanost na razvoju naučnog rada u BiH uspio da objavi u svjetskim i domaćim časopisima više od 120 naučnih radova i učestvovao je na mnoštvu naučnih konferencija, kongresa i savjetovanja sa zapaženim referatima. Značajan je doprinos profesora Deželića u oblasti sintetske kemije pirola, glikozida i kumarina. Profesor Deželić je poznat u našoj zemlji i inostranstvu po radovima u oblasti alkaloida nikotina, radio je i u području vitamina C i rutina.

Kao pedagog profesor Deželić je dao značajan doprinos i razvoju kemije u srednjoškolskom sistemu u BiH učestvujući u izdavanju udžbenika iz kemije koji su bili u upotrebi više od 10 godina. Rad akademika profesora dr Mladena Deželića u našoj sredini je bio izuzetno častan i uspješan i ostavio je neizbrisive tragove u razvoju kemijske kulture u Bosni i Hercegovini.

K.D.

Nikola Krtaić
(1935-1989)

Nenadano 7. 06. 1989. godine iz naše sredine je iščezao Nikola Krtaić, asistent u Odsjeku za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Sarajevu.

Nikola Krtaić rođen je u Sarajevu 1935. godine. Od 1963. godine radi na Prirodno-matematičkom fakultetu, prvo kao laborant na Katedri za organsku kemiju i biokemiju, a zatim kao asistent na istoj Katedri. Radeći više od 25 godina na Prirodno-matematičkom fakultetu Nikola Krtaić - Nidžo, ovladao je važnim stručnim znanjem i tehnikama koje su bile od izuzetnog značaja za naučni rad i razvoj Odsjeka za kemiju. Svojim izuzetnim prirodnim darom i neobičnom upornošću uspijevao je u tehnički nedovoljnim uslovima ostvarivati mjerne rezultate prema najrigoroznijim evropskim i svjetskim standardima. Radeći dugi niz godina na organskoj mikroanalizi bio je nezamjenljiv i bitan član svakog naučnog ili stručnog projekta iz organske kemije. U mikroanalitičkoj tehnici imao je reputaciju jugoslovenskih razmjera pa je to svoje iskustvo prenio i na neke druge fakultete u Bosni i Hercegovini. Stručni i naučni opus asistenta Nikole Krtalića je veliki. Koautor je više od 20 naučnoistraživačkih projekata, a ima i 14 objavljenih ili referiranih naučnih radova na kongresima. Prerana smrt zaustavila ga je u trenutku njegovog najznačajnijeg stvaralačkog rada kada su njegovi doprinosi trebali biti najveći.

K.D.

S A D R Ź A J

J. Savić, G. Aćamović - Doković, M. Savić: Konstante stabilnosti 1,3,4,5-tetrahidroksicikloheksan-1-karboksilato-kompleksa bakra(II)	3
M. Savić, J. Savić: Ravnoteža baznih triarilmetanskih boja viktorija plavo 4R i viktorija plavo B u sulfatao-kiselim i vodenim rastvorima	7
E. Ruždić, V. Vatrenejak Velagić: Spektrofotometrijsko određivanje niobija(V) sa arsenazo III	11
E. Ruždić, M. Hajdar: Adsorpcija niobija(V) na anionskim izmjenjivačima	17
B. Galić, T. Škerlak: Uticaj dodatka soli na brzinu bazno katalizirane izotopske supstitucije hidrogen tricijum u mješovitom rastvaraču dimetilsulfoksid - voda	23
B. Galić, T. Škerlak: Aktivacijski parametri bazno katalizirane razmjene T-H između vode i dimetilsulfoksida	29
N. Čegar, B. Škundrić, J. Penavin: Konverzija etanola u dietileter na zeolitima	43
A. Papo: Rastvorljivost kalijum-hidrogenfluorida u mješovitom rastvaraču dimetilsulfoksid - voda	51
T. Ribar, A. Papo: Provodljivost iona u mješovitom rastvaraču dimetilsulfoksid - voda	55
E. Zovko, Z. Pujić: Praćenje raščinjavanja neutronske aktiviranog mješovitog olovo-cinčanog koncentrata	61
E. Zovko: Upoređivanje prinosa raščinjavanja olova i antimona, preko Sb-122 iz polusulfidnih metalnih nakupina	65
M. Kekić, K. Dursun: Reakcija azometina nekih heterocikličnih aldehida sa fenilzotijacijanom	69
M. Kuleš, D. Kitan, M. Trkovnik, R. Dudić, N. Ditkun: Sinteza 1-benzopirano[3,4-d] -1,2,3-triazol-4(IH)-ona	73
R. Dudić, M. Trkovnik, M. Kuleš: Sinteza tiazepina, diazepina i diazocina substituirani na 4-hidroksikumarinu u položaju 3	77
R. Dudić, M. Trkovnik: Sinteza 1H,6H[1]benzopirano[3,4-b]-5-hidroksi-2,3,5-trihidro-4,1-tiazepina	81
V. Purić, M. Trkovnik: Sinteza nekih novih 3-acil-4-hidroksikumarina	85
V. Purić, M. Trkovnik: Sinteze nekih novih 3- i 4-supstituiranih derivata kumarina	89
T. Minić, K. Dursun: Određivanje sialinske kiseline u životinjskim serumima i serum transferinu	95
M. Janković, R. Grujić, M. Maksimović, R. Lakušić: Izolacija valepotrijata iz biljke <i>Centranthus slavnicii</i> Lakušić & col.	99
A. Davidović: Kvalitativne i kvantitativne metode za određivanje antocijanina u grožđu i vinu	105
M. Bravar, M. Šajnović, Š. Mutić - Šajnović: Novi aspekt katalitičke konverzije pentoza i sulfite otpadne podlužnice	113
N. Ilišković, S. Durić: Studij uticaja sulfaminske kiseline na proces dinamičkog bijeljenja celuloze	123
In memoriam	A1

CONTENTS

J. Savić, G. Aćamović - Đoković and M. Savić: The stability constants of the copper(II) complexes with 1,3,4,5-tetrahydrocyclohexane-1-carboxylate.	3
M. Savić, J. Savić: The equilibria of basic triarylmethane dyes victoria blue 4R and victoria blue B in aqueous and mixed water-sulphuric acid solutions.	7
E. Ruždić, V. Vatrenejak Velagić: Spectrophotometry determination of niobium(V) by arsenazo III.	11
E. Ruždić, M. Hajdar: Adsorption of niobium(V) by anion exchangers	17
B. Galić, T. Škerlak: Influence of the addition of salts on the rate of the base catalysed isotopic substitution H-T in the solvent DMSO-water and acetofenone-water.	23
B. Galić, T. Škerlak: The activation parameters of the base catalysed hydrogen-tritium exchange reaction between dimethylsulfoxide and water.	29
N. Čegar,, B. Škundrić, J. Penavin: Conversion of ethanol to diethylether on zeolites.	43
A. Papo: Solubilities of potassium hydrogen difluoride in dimethylsulphoxide-water mixtures.	51
T. Ribar, A. Papo: Conductivity of ions in mixed solvent water-dimethylsulphoxide.	55
E. Zovko, Z. Pujić: Observing the dilution of the mixed lead - zinc concentrate activated by neutron.	61
E. Zovko: The yield comparison of die lead and antimony decomposition from polysulphide metal heaps, through Sb-122.	65
M. Kekić, K. Dursun: Reaction of azomethines in some heterocyclic aldehydes to phenilzothiocyanate.	69
M. Kuleš, D. Kitan, M. Trkovnik, R. Dudić, N. Ditekun: Synthesis of 1-benzopyrano[3,4-d] -1,2,3-triazol-4(IH)-ones.	73
R. Dudić, M. Trkovnik, M. Kuleš: Syntheses of thiazepines, diazepine and diazocine, substituted of 4-hydroxycoumarin in the position 3.	77
R. Dudić, M. Trkovnik: Syntheses of 1H,6H[1]benzopyrano[3,4-b]-5-hydroxy-2,3,5-trilijdro-4,1-thiazepine.	81
V. Purić, M. Trkovnik: Syntheses of some 3-acyl-4-hydroxycoumarin	85
V. Purić, M. Trkovnik: Syntheses of some 3- and 4-substituted derivates of coumarin.	89
T. Minić, K. Dursun: Determination of sialic acid in the animal sera and the sera transferin.	95
M. Janković, R. Grujić, M. Maksimović, R. Lakušić: Isolation of valepotriates from Centranthus slavnicii Lakušić & col.	99
A. Davidović: Qualitative and quantitative methods for determination of anthocyanins in grapes and wines.	105
M. Bravar, M. Šajnović, S. Mutić - Šajnović: A new aspect of pentose catalytic conversion from spent sulphite liquor.	113
N. Ilišković, S. Durić: Study of the influence of sulphamic acid on cellulose dynamic bleaching process.	123
In memoriam.	A1

**BOS&VCHEIYI - PREDUZEĆE ZA PROIZVODNJU KEMIKALIJA
SARAJEVO**

ADRESA: BOSNACHEM 71.000 SARAJEVO, JUKIĆEVA 35
FON: (071)518-110; 518-324, FAX: 517-399, TELEX: 41-259 BLJEK YU

KO SMO? Nastali smo prije petnaest godina zajedničkim ulaganjem Bosnalijeka i švedskog koncerna ASTRA, da bi se ove godine potpuno osamostalili i djelujemo kao društveno preduzeće koje ima status ekskluzivnog snabdjevača ASTRE farmaceutskim supstancama i intermedijerima. Po broju zaposlenih spadamo u red manjih preduzeća, što nam omogućava značajnu efikasnost, a po ukupnom prihodu u red srednjih firmi. Iako imamo višegodišnje iskustvo spadamo, prema godinama zaposlenih, u "mlada" preduzeća, jer je prosječna dob zaposlenih manja od 30 godina. Međutim, praktično svi radnici su visokokvalifikovani ili fakultetski obrazovani.

ŠTA RADIMO? Registrovani smo kao preduzeće za proizvodnju kemikalija, farmaceutskih supstanci i intermedijera. Imamo posebno iskustvo u proizvodnji halogeniranih heterocikločkih derivata tiazolskog tipa, kao i fotokemijskih reakcija halogeniranja.

ŠTA IMAMO? Raspoložemo visokokvalitetnom opremom koja omogućava bezbjedan rad sa visokozapaljivim, agresivnim i toksičnim materijalima uz potpunu zaštitu ljudstva i okoline, kao i adekvatan tretman otpadnih materijala. Maksimalan kapacitet emajliranih reaktora iznosi 2500 litara, a možemo raditi na temperaturi do 140°C, a pri vakumu do 5 milibara.

Posjedujemo vlastiti pilot pogon koji je opremljen setom reaktora od stakla, emajla i čelika od 2 do 650 litara i omogućava razvoj i istraživanje praktično svih uobičajenih tehnoloških postupaka.

U analitičkom odjelu raspoložemo sa modernom analitičkom instrumentacijom (više gas kromatografa, HPLC, UV, IR i VIS spektrofotometrija, automatska titracija, određivanje sadržaja vode, tačke topljenja itd) kao i klasičnom opremom što nam omogućava praćenje procesa i kontrolu kvaliteta.

ŠTA MOŽEMO? Možemo izvoditi sve uobičajene tehnološke operacije i proizvoditi tečne i čvrste supstance za farmaceutsku primjenu; proizvoditi kemikalije posebne čistoće; reciklirati otapala; razvijati sinteze od laboratorijskih do industrijskih razmjera.

ŠTA ŽELIMO? Saradnju sa svima koji smatraju da budućnost leži u razvoju malotonažne kemije, proizvodnji finih i specijalnih kemikalija i uopće u proizvodnji zasnovanoj na znanju i pameti te tržišnoj orijentaciji i potpunom očuvanju okoliša.