

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

DRUŠTVA HEMIČARA I TEHNOLOGA

NR BOSNE I HERCEGOVINE

7

SARAJEVO 1958

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

DRUŠTVA HEMIČARA I TEHNOLOGA NR BOSNE I HERCEGOVINE

UREDIO:
REDAKCIONI ODBOR

7

SARAJEVO 1958

Reakcioni odbor:

**prof. dr. Mladen Deželić, prof Husnija Kurt
i prof. dr. ing. Tibor Škerlak**

Adresa Administracije:

Hemijski institut Filozofskog fakulteta
Sarajevo, Maršala Tita ul. 118

SADRŽAJ — SOMMAIRE

Radovi — Travaux

- M. Deželić i B. Bobarević: O azometinima pirol-2-aldehida II. Kondenzacije sa terapeutski važnim* spojevima (Über Azomethine des Pyrrol-2-aldehyds II. Kondensationsprodukte mit therapeutisch wichtigen Verbindungen) 5
- H. Kurt i S. Kapetanović: Ulje iz hercegovačkog smilja (The essential Oil from *Helichrysum* flowers of Hercegovina) 13
- H. Kurt i Z. Devetak: Prilog poznavanju eteričnog ulja klekovine (Ein Beitrag zur Kenntnis des ätherischen Öles der Latschenkiefer — *Aetheroleum Pini pumilionis*) 19
- M. Deželić i J. Grujić-Vasić: Polarografska istraživanja autooksidacije vitamina C i problem njegovog stabiliziranja III. (Polarographische Untersuchungen über den Verlauf der Autooxydation und die Stabilisierung des Vitamins C in wässriger Lösung) 27
- F. Krleža: Odjeljivanje kationa amonijakove grupe od kationa amonium karbonatne grupe i magnezija iz homogenih sistema — Prilog taloženju u homogenim otopinama IV. (Separation of Cations of the Ammoniac Group from Cations of the Ammonium Carbonate Group and Magnesium from homogenous Systems — A Contribution to the Sedimentation of homogenous Solutions IV.) 37
- T. Škerlak i T. Ribar: Prilog spektrofotometriškom određivanju silicija III. Stabilizacija β -oblika silikomolibdenske kiseline kod spektrofotometriškog određivanja silicija (Ein Beitrag zur photometrischen Siliziumbestimmung III. — Stabilisation der β -Form der Silikomolybdänsäure bei der spektrophotometrischen Siliziumbestimmung) 45
- M. Deželić i M. Mehmedić: Uticaj stranih primjesa na kemiluminescenciju luminola I. — Uticaj porfirina na luminescenciju luminola (Über den Einfluss von Fremdstoffen auf die Chemielumineszenz des Luminols I. — Einfluss der Porphyrine auf die Lumineszenz des Luminols) 55
- M. Mehmedić i M. Deželić: Uticaj stranih primjesa na kemiluminescenciju luminola II. — Uticaj fekalija muha na luminescenciju luminola (Über den Einfluss von Fremdstoffen auf die Chemielumineszenz des Luminols II. — Einfluss der Faecalien der Stubenfliege auf die Lumineszenz des Luminols) 63

M. Uzunovski i D. Georgievski: Hemijski sastav duvana sorte »Prilep« u zavisnosti o stepenu zrelosti u uslovima ekstremno sušne godine (Chemical Composition of Tobacco of the variety »Prilep« with regard to its ripness if grow during an extreme dry season).	78
M. Levi: O problematici holesterola i priređivanju njegove ishodne supstancije (The problem of the preparation of the outgoing substance for Cholesterol determination)	79

Vijesti — Nouvelles

Zapisnik VII redovne godišnje skupštine Društva hemičara i tehnologa NRBiH održane 29 juna 1958 u Zenici	87
Izvještaj o radu Podružnice Vitkovići—Goražde	101
Izvještaj o radu Podružnice Zenica	102
Hrvatsko kemijsko društvo u Rijeci	103

Prilog — Supplement

Savjetovanje o otpadnim vodama u Banja Luci	105
---	-----

Recenzije — Critiques

V. Njegovan: Osnovi hemije, IV izdanje	108
--	-----

O AZOMETINIMA PIROL-2-ALDEHIDA. II. Kondenzacije sa terapijski važnim spojevima*)

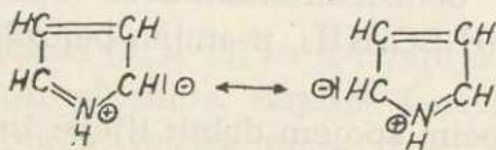
Mladen Deželić i Blanka Bobarević

U nastavku našeg rada o azometinima pirol-2-aldehida (α -pirol-aldehida) priredili smo nove kondenzacione derivate sa kemoterapijski važnim spojevima i to sa nekim sulfonamidima i tuberkulostaticima. Sulfonamidi, koji su stupili u reakciju sa pirol-2-aldehidom imali su slobodne NH_2 -grupe u p-položaju spram sulfonamidske grupe. Tuberkulostici, koje smo uzeli u reakciju, također su imali slobodne NH_2 -grupe, odnosno reaktivnu $\text{NH}_2\text{NH}-\text{OC}$ -grupu.

Iz naših prijašnjih istraživanja slijedi, a to potvrđuje i ovaj naš rad, da pirol-2-aldehid vrlo lako reagira sa aromatskim aminima. Ta reakcija teče već za hlada i bez dodatka katalizatora. Vjerojatno tu nastaje najprije adicioni spoj, koji kasnije grijanjem i sušenjem supstancije u vakumu, prelazi u Schiffovu bazu sa azometinskom grupom. Na ovaj smo način prikazali mehanizam ove reakcije u prvom saopćenju. Reaktivnost pirol-2-aldehida prema arilaminima je znatno veća nego aromatskih aldehida.

Povećana reakciona sposobnost pirol-2-aldehida, može se protumačiti ako se on shvati kao mezomerni ili rezonantni sistem.

Prema L. Paulingu (1) i C. K. Ingoldu (2) moguće je napisati za pirol pet raznih rezonantnih struktura, od kojih imaju prednost ove dvije:

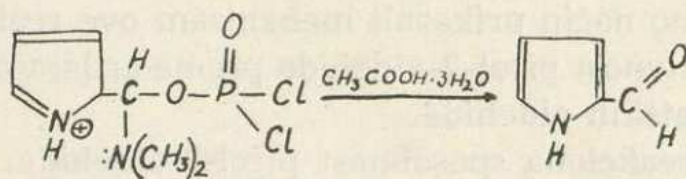


*) I saopćenje: Glasnik Društva hem. i tehn. NRBIH 6 (1957), 11.

Različite reakcije pirola pokazuju da je gustoća elektrona doista najveća na 2 i 5 C-atomu (α i α'), koji su susjedni hetero-atomu. Slobodni elektronski par kod heteroatoma, koji zatvara konjugaciju obih dvostrukih veza u aromatskom sistemu, pomaknut je na C-atome u prstenu. Stabilizacija rezonancije u ovom sistemu nije tako izrazita kao u benzolu. Poradi toga nije pirol u svojim svojstvima tako bliz benzolu. U pirolu NH-grupa ima tendencu da ocijepljuje vodikov kation i prema tome pirol pokazuje vrlo slabi aciditet. Vezivanjem vodikovog atoma na dušik pirola gotovo je sasvim nestao aromatski karakter, pa je pirol sa stanovišta mezomerije dien, ali ne tako izrazit kao furan. Dakako da supstituenti u jezgri pirola znatno utječu na njegove osobine, kao što i pirolova jezgra utječe na supstituente, pa to dolazi do izražaja i kod reakcija sa pirolaldehidima.

Ako na ovaj način posmatramo pirol možemo lakše shvatiti zašto su prinosi kod pripremanja pirol-2-aldehida, prema Reimer—Tiemannovoj reakciji, vrlo slabi. Pokušali smo najprije prirediti pirol-2-aldehid prema toj metodi, koju su prvi puta primijenili E. Bamberger i suradnici (3) i kasnije je poboljšali H. Fischer i suradnici (4). Prinosi koje smo uspjeli ostvariti po toj metodi bili su ispod 18%. Poradi toga smo prešli na noviju metodu priređivanja pirol-2-aldehida, koju su predložili Silverstein i suradnici (5, 6, 7), a prema kojoj se dobivaju prinosi i do 89% prema navodima tih autora.

Ishodni materijal za sintezu pirol-2-aldehida, prema pomenutoj metodi, je ekvimolekularna smjesa fosfornog oksiklorida i dimetilformamida. Ove komponente stvaraju najprije rezonantni kompleksni kation, koji ima funkciju Lewisove kiseline i koji u položaju α pirollove jezgre zamijenjuje vodikov atom. Nastali spoj hidroliziran sa trihidratom Na-acetata prelazi u pirol-2-aldehid:



Nakon prekrystalizacije sirovog produkta, dobili smo lijepe, dugačke, prozirne iglice čistog pirol-2-aldehida sa talištem 45°C .

Pirol-2-aldehid pokušali smo najprije kondenzirati sa različitim sulfonamidima i to: benzolsulfonamidom $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$, p-toluol-sulfonamidom, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, p-amino-benzolsulfonamidom, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$.

Samo smo sa trećim spojem dobili lijepe žute kristale, dok kod prva dva spoja nismo mogli izolirati kondenzacioni produkt, nego smo dobili nepromijenjene komponente. Na osnovu toga zaključili

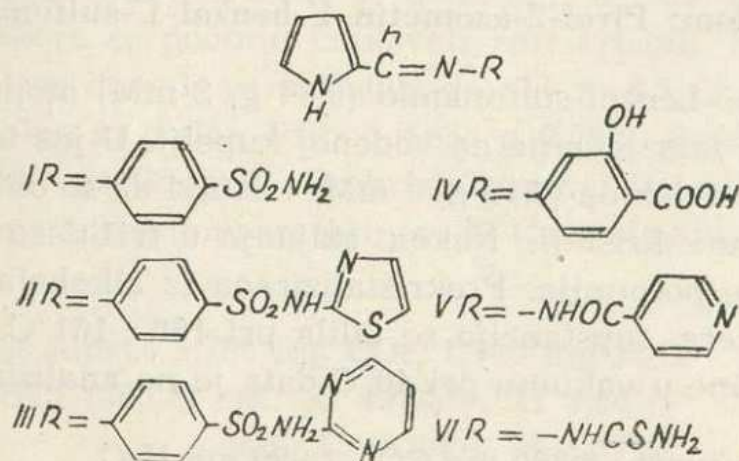
smo, da sulfonamidska grupa nije reagirala sa pirol-2-aldehidom, nego samo amino skupina.

Spoj sa p-aminobenzol-sulfonamidom ima azometinsku grupu, što se može zaključiti na osnovu obojenosti supstancije i polarografskim određivanjem. Polarografska stepenica ovog spoja je dobro izražena, potencijal redukcije $E = -1,60$ V. Taj spoj možemo prema tome zvati pirol-2-azometin-benzolsulfonamid, $\text{HNC}_4\text{H}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}_2$ (I).

Žuto obojene spojeve dobili smo i sa druga dva sulfonamida, koji se danas mnogo upotrebljavaju u medicini kao kemoterapeutska sredstva, sa sulfatiazolom, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_3\text{H}_2\text{NS}$ i sulfadiazinom, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3$.

Dobivene spojeve možemo nazvati: pirol-2-azometin-sulfatiazol, $\text{HNC}_4\text{H}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$ (II) i pirol-2-azometin-sulfadiazin, $\text{HNC}_4\text{H}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$ (III). Spojeve (II) i (III) priredili smo uz dodatak n-HCl, pa oni u svom sastavu sadržavaju 1 mol HCl, daju pozitivnu Beilsteinovu reakciju, otapaju se u natrijevoj lužini i sa AgNO_3 daju reakciju na kloride.

Nadalje smo kondenzirali pirol-2-aldehid sa tuberkulostatski aktivnim supstancijama, koje se danas mnogo upotrebljavaju u liječenju tuberkuloze, p-aminosalicilnom kiselinom (PAS), $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ i hidrazidom izonikotinske kiseline, $\text{H}_2\text{NNHOC}\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. I kod ovih kondenzacija dobili smo kristalizirane spojeve: pirol-2-azometin-salicilnu kiselinu, $\text{HNC}_4\text{H}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ (IV) i pirol-2-azometin-amido-izonikotinsku kiselinu, $\text{HNC}_4\text{H}_3\cdot\text{CH:NNHOC}\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (V).



Domagh i suradnici (8) uveli su u terapiju tuberkuloze tiosemikarbazone aromatskih aldehida, napose 4-acetil-amino-bezaldehid-semikarbazon (Conteben). Poradi toga su A. Vasquez Roncero i J. Ruiz Cruz (9) sintetizirali neke tiosemikarbazone sa alkiliranim pirol-aldehidima. Smatrali smo da je od interesa sintetizirati i tiosemi-

karbazom pirol-2-aldehida, jer o njemu nismo našli podataka u literaturi. Taj spoj nastaje vrlo lako otapanjem ekvimolekularnih količina semikarbazida, $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ i pirol-2-aldehida. Semikarbazon, $\text{HNC}_4\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{NNH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ (VI) kristalizira u lijepim bezbojnim štapićima.

Kod pomenutih kondenzacija stupile su u vezu uvijek ekvimolarne količine komponenata. Do kondenzacije je došlo, prema tome, između dvostruko vezanog kisika u aldehidskoj skupini i vodika u H_2N -skupini, uz istupanje vode.

EKSPERIMENTALNI DIO

Pirol-2-aldehid, koji smo sintetizirali prema metodi Silversteina i suradnika (5) i čistili prekriztalizacijom iz petrolejskog etera, kristalizirao je u lijepim, dugačkim prozirnim iglicama. T. t. 45°C . Višestrukom prekriztalizacijom postigne talište T. t. 50°C . Azometine pirol-2-aldehida i semikarbazon priređivali smo redovno tako, da smo komponente otapali u što manje apsolutnog etanola odnosno vode i miješali ih u ekvimolekularnim odnosima. Redovno se već odmah primijetila promjena u boji, a doskora su počeli produkti da kristaliziraju. U nekim smo slučajevima trebali reakcionu smjesu grijati i dodavati n-HCl odnosno nekoliko kapi piridina. Tališta nisu korigirana. Neka su tališta određivana sa Koflerovim mikroskopom za zagrijavanje.

Kondenzacioni produkt pirol-2-aldehida sa p-aminobenzol-sulfonamidom; Pirol-2-azometin-4'-benzol-1'-sulfonamid (I)

a) p-amino-benzol-sulfonamid (0,34 g, 2 mM) otopi se u 10 ml aps. etanola uz zagrijavanje na vodenoj kupelji. U još toplu otopinu doda se pirol-2-aldehida (0,19 g, 2 mM) i ostavi da se ohladi. Počinju kristalizirati žuti kristali. Nakon stajanja u frižideru preko noći kristalizacija je potpunija. Prekriztalizirana iz alkohola uz dodatak petrolejskog etera, supstancija se talila pri $160\text{--}161^\circ\text{C}$. Osušena do konstantne težine u vakumu pri 40°C data je na analizu.

Anal. 4,820 mg supst.: 9,380 mg CO_2 , 1,930 mg H_2O

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ (249,1) rač.: C 52,99%, H 4,45%

nađ.: C 52,97%, H 4,51%

b) Uz iste uslove dobiveni spoj samo bez zagrijavanja i uz dvije kapi piperidina. Otopina se ostavi pri sobnoj temperaturi dok alkohol ispari. Zaostala smeđa sirupasta masa, nakon što joj se dodalo

alkohol-petroletera (1:1) kristalizira u smeđežutim kristalima. Prekristalizirana iz alkohola uz petroleter i osušena u vakumu pri 40°C do konstantne temperature, T. t. 154—155°C.

Anal. 4,142 mg supst.: 7,997 mg CO₂, 1,670 mg H₂O

C₁₁H₁₁O₂N₃S (249,1) rač.: C 52,99%, H 4,45%

nađ.: C 52,67%, H 4,51%

**Kondenzacioni produkt pirol-2-aldehida sa sulfatiazolom;
Pirol-2-azometin-4'-sulfatiazol (II)**

Sulfatiazol (0,51 g, 2 mM) otopi se u 20 ml dest. vode uz zagrijavanje i u toplu otopinu doda se pirol-2-aldehida (0,19 g, 2 mM) i 3 ml n-HCl. Uz neprestano miješanje reakciona smjesa postaje žuta i precipitira žuti pahuljast talog. Iskorištenje 0,553 g (75%). Prekristalizirana iz etilnog alkohola. Sušena do konstantne težine u visokom vakumu pri 30°C supstancija tamni kod 210°C. Sadrži 1 mol HCl.

Anal. 4,465 mg supst.: 7,360 mg CO₂, 1,540 mg H₂O

C₁₄H₁₂O₂N₄S₂·HCl (368,7) rač.: C 45,5%, H 3,5%

nađ.: C 45,1%, H 3,8%

**Kondenzacioni produkt pirol-2-aldehida sa sulfadiazinom;
Pirol-2-azometin-4'-sulfadiazin (III)**

Pirol-2-aldehid (0,19 g, 2 mM) i sulfadiazin (0,5 g, 2 mM) otope se u 20 ml dest. vode i k tome se doda 3ml n-HCl. Uz neprekidno miješanje doskora se počinju izlučivati žuti kristali. Nakon toga se reakciona smjesa dovede sa n-NaOH do pH = 4,5—5 (univer. indikator). Žuti talog se otsiše. Prinos 0,634 g (87%). Supstancija tamni pri 230°C (uz raspadanje). Prekristalizirana iz etilnog alkohola i sušena do konstantne temperature pri 30°C supstancija je sadržavala 1 mol HCl.

Anal. 5,453 mg supst.: 9,795 mg CO₂, 1,740 mg H₂O

C₁₅H₁₃O₂N₅S·HCl (363,8) rač.: C 49,05%, H 3,60%

nađ.: C 48,99%, H 3,57%

**Kondenzacioni produkt pirol-2-aldehida sa p-aminosalicilnom
kiselinom; Pirol-2-azometin-4'-salicilna kiselina (IV)**

Pirol-2-aldehid (0,19 g, 2 mM) otopi se u 20 ml apsol. etanola i tome pridoda otopina p-aminosalicilne kiseline (0,30 g, 2 mM) u

10 ml apsolut. etanola. Nakon miješanja i kratkog stajanja taloži se fini, žuti, pahuljast talog. Prinos 0,403 g (oko 85%), nema određenog tališta, mijenja boju pri 180°C i tamni. Prekristalizirana iz etanola i sušena do konstantne temperature u vakumu pri 60°C. Pri 194°C mijenja boju, a ne tali se.

Anal. 4,309 mg supst.: 9,834 mg CO₂, 1,987 mg H₂O

C₁₂H₁₀O₃N₂ (230,23) rač.: C 62,55%, H 4,38%

nađ.: C 62,28%, H 5,04%

Kondenzacioni produkt pirol-2-aldehida sa hidrazidom izonikotinske kiseline; Pirol-2-azometin-4'-amido-izonikotinska kiselina (V)

Pirol-2-aldehid (0,19 g, 2 mM) i hidrazid izonikotinske kiseline (0,29 g, 2 mM) stavi se u 10 ml apsolut. etanola i zagrije na vodenoj kupelji da se sve otopi. Nakon ohlađenja taloži najprije bijeli talog koji postepeno požuti. Nakon stajanja u frižideru taloži potpunije. Prekristalizirana iz etanola supstancija nakon sušenja u vakuum pri 50°C talila se kod 221,5°C.

Anal. 4,810 mg supst.: 10,900 mg CO₂, 2,260 mg H₂O

C₁₁H₁₀ON₄ (214,1) rač.: C 61,65%, H 4,71%

nađ.: C 61,83%, H 5,25%

Kondenzacioni produkt pirol-2-aldehida sa tiosemikarbazidom; Pirol-2-aldehid-semikarbazon (VI)

Pirol-2-aldehid (0,19 g, 2 mM) otopi se u 10 ml apsolut. etilnog alkohola i u otopinu ulije vodena otopina tiosemikarbazida (0,2 g, 2 mM u 3 ml H₂O). Nakon kratkog grijanja na vodenoj kupelji ostavi se reakciona smjesa preko noći da kristalizira. Iskristaliziraju bezbojni štapičasti kristali u obliku rozete. T. t. 201°C. Prekristalizirani iz etanola, osušeni u vakumu.

Anal. 4,890 mg supst.: 7,690 mg CO₂, 1,985 mg H₂O

C₆H₈N₄S (168,16) rač.: C 42,81%, H 4,79%

nađ.: C 42,89%, H 4,54%

Mikroanalize je izvršila dipl. chem. Anica Gašparović-Repaš.

HEMISKI INSTITUT
MEDICINSKOG FAKULTETA
U SARAJEVU

LITERATURA

- 1) L. Pauling and J. Sherman, J. chem. Phys. I (1933), 606.
- 2) C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London), 1933, 1120.
- 3) E. Bamberger und G. Djierdjian, B. 33 (1900), 536.
- 4) H. Fischer, H. Beller und A. Stern, B. 61 (1928), 1078.
- 5) R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz and S. W. Chaikin, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 4485.
- 6) E. E. Ryskiewicz and R. M. Silverstein, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 5802.
- 7) R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz, C. Willard and R. C. Kochler, J. org. Chem. 20 (1955), 668.
- 8) G. Domagh, R. Behnisch, R. Mietzsch, F. und H. Schmidt, Naturwiss. 33 (1946), 315.
- 9) A. Vazquez Roncero, J. Ruiz Cruz, Anal. Soc. Esp. de Fisica y Quimica, B. 49 (1953), 91.

ZUSAMMENFASSUNG

Über Azomethine des Pyrrol-2-aldehyds. II.

Kondensationsprodukte mit therapeutisch wichtigen Verbindungen,

von M. Deželić und B. Bobarević

Pyrrol-2-aldehyd wurde mit p-Amino-benzolsulfonamid, Sulfathiazol, Sulfadiazin, p-Amino-salicylsäure, Isonicotinsäure-hydrazid und Thiosemicarbazid kondensiert. Dabei entstehen gelb gefärbte Azomethine oder Schiff'sche Basen, nur mit Thiosemicarbazid entsteht ein farbloses Thiosemicarbazon.

Der Pyrrol-2-aldehyd reagiert mit allen genannten Substanzen in äthyl-alkoholischer bzw. wässriger Lösung im äquimolekularen Verhältnis. Bei den Kondensationsprodukten mit Sulfathiazol und Sulfadiazin konnten wir durch n-HCl Zugabe schöne, gelbgefärbte kristallisierte Verbindungen erhalten. Die Reaktion findet meistens schon bei Zimmertemperatur auch ohne Katalysator statt. Bei längerem Kochen am Wasserbad verschmiert die Substanz teilweise und kristallisiert dann schwer. Die Substanzen waren im Vacuum bei 40—60° getrocknet.

Es wurden folgende Azomethine dargestellt: Pyrrol-2-azomethin-benzol-sulfonamid, $\text{HNC}_4\text{H}_3\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (I), F. 160—161°. — Pyrrol-2-azomethin-sulfathiazol, $\text{HNC}_4\text{H}_3\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_3\text{H}_2\text{NS}\cdot\text{HCl}$ (II), — Pyrrol-2-azomethin-sulfadiazin, $\text{HNC}_4\text{H}_3\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ (III). — Pyrrol-2-azomethin-salicylsäure, $\text{HNC}_4\text{H}_3\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ (IV). — Pyrrol-2-azomethin-amido-isonicotinsäure, $\text{HNC}_4\text{H}_3\text{CH:NNHOC}\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (V), F. 221°. — Pyrrol-2-thiosemicarbazon, $\text{HNC}_4\text{H}_3\text{CH:NNH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ (VI), F. 201°.

Primljeno 19 juna 1958

CHEMISCHES INSTITUT
DER MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
SARAJEVO

ULJE IZ HERCEGOVAČKOG SMILJA

Oleum Helichrysi

Husnija Kurt i Slobodan Kapetanović

Helichrysum angustifolium fam. Compositae raste kao samonikli trajni polugrm u južnim dijelovima Evrope, naročito u oblastima koje se nalaze uz obale Sredozemnog Mora, na dalmatinskim otocima, italijanskoj i francuskoj obali. U našoj Republici smilje dolazi u velikim količinama u Hercegovini, često puta pokrivajući prostrane površine u kamenjarima. Lišće smilja je vrlo usko, dlakavo, sivkasto zelene boje. Cvjeta u maju ili junu. Destilacijom biljke u oba cvjetanja dobiva se eterično ulje, jakog i veoma karakterističnog mirisa.

U oba cvjetanja smilje se žanje srpom i cvjetovi zajedno sa stabljikom i lišćem podrgavaju što prije destilaciji. Ako poželjevena biljka stoji duže od 24 sata postoji mogućnost da fermentira, pa se dobija ulje lošijeg kvaliteta (1).

O kemijskom sastavu eteričnog ulja iz smilja u literaturi ima malo podataka. Do sada je indentifikovan nerol i d- α -pinen. Na nerol otpada 30—50% od ukupne količine ulja. Nerol se nalazi djelomično slobodan, a djelomično esterifikovan na sirćetnu kiselinu, a možda i na izovalerijansku i kaprilnu (1).

Eterično ulje iz smilja je naročito interesantno radi nerola. Ovaj nezasićeni alkohol nalazi se također i u ružinom ulju. Veoma je prijatnog mirisa pa je zato mnogo cijenjen u fabrikaciji sintetskih parfema (ruža). Nerol se dobiva danas na dva načina: izolacijom iz oleum helichrysi i sintetskim putem djelovanjem anhidrida sirćetne kiseline na alkohol linalol. Potpuno čisti nerol je vrlo teško dobiti.

Ulje iz smilja počelo se proizvoditi u Dalmaciji od 1908 godine i ono je opisano kako u domaćoj tako i u stranoj literaturi (1, 3, 4). Međutim kod nas u Hercegovini smilje se uopšte ne prerađuje na eterično ulje iako se tu nalazi u ogromnim količinama. Isto tako možemo konstatovati da do danas nije niko ispitivao hercegovački oleum helichrysi. To nas je potaklo da ispitamo jedan uzorak hercegovačkog smilja na sadržaj i kvalitet eteričnog ulja. Osim toga stavili smo sebi u zadatak da to ulje na neki način oplemenimo, učinimo ga pogodnijim za uporabu i iz njega izoliramo nerol. Ispitivanja smo vršili na smilju iz okoline Ljubuškog.

EKSPERIMENTALNI DIO

Za dobijanje eteričnog ulja uzimali smo potpuno razvijene cvijetice bez stabljike. Ulje smo izolirali na dva načina: destilacijom sa vodenom parom i ekstrakcijom sa petroleterom.

1) *Destilacija*. 4 dana nakon branja cvijetova izvršena je destilacija sa vodenom parom. Upotrebili smo poluindustrijsku aparaturu. Iz 16,53 kg smilja dobili smo cca 27 ml ulja što predstavlja 0,16%. Destilacija je trajala 2 sata.

Ulje je bilo potpuno bistro i intenzivno zelene boje. Miris veoma jak i prijatan. Imalo je sljedeće fizikalne i kemijske konstante: $d_{\frac{15}{15}} = 0,8809$, $\alpha = -5^\circ$, $n_D^{20} = 1,4837$, KB = 3,3, EB = 85,1, EB = 91,3 (nakon acetiliranja). Rastvaralo se u 6—10 volumena 90% alkohola. Prilikom saponifikacije i acetiliranja zelena boja je prelazila u smeđu boju.

2) *Ekstrakcija*. Cvjetovi od smilja podvrgnuti su ekstrakciji sa petroleterom i to dva puta po 24 sata. Od 7,5 kg smilja dobijeno je 100 g ess. concrète što predstavlja 1,3%. Obradivanjem sa alkoholom iz ess. concrète smo dobili essence absolue sa prinosom 50%. Tom prilikom izdvojeni voskovi imali su sljedeće konstante: $t_t = 58^\circ\text{C}$, KB = 4,5, EB = 21,4.

Ess. absolue je veoma gusta tečnost crveno smeđe boje i prijatnog mirisa. Ima sljedeće konstante: $d_{\frac{15}{15}} = 1,0140$, $\alpha = +4,3$, $n_D^{20} = 1,5185$, KB = 62,8, EB = 162,5, EB = 323,6 (nakon acetiliranja). Rastvara se u devet volumena 95% alkohola.

Visoke vrijednosti za KB i EB kod ess. absolue potiču vjerovatno usljed prisutnosti balastnih materija. Voskovi su samo djelomično bili odvojeni jer je izmrzavanje alkoholnog rastvora bilo nepotpuno (pri -4°C). Radi potpunog odvajanja voskova mi smo ess.

absolue podvrgli destilaciji sa vodenom parom. Destilacija je trajala 4 sata. Iz 55 g ess. absolue dobili smo 6 ml ulja što predstavlja cca 10%. Ulje je bilo svjetlo žute boje i intenzivnog mirisa. Zaostatak nakon destilacije je još uvijek veoma jako mirisao na smilje pa smo ga radi toga podvrgli koodestilaciji sa etilenglikolom pod sniženim pritiskom (30 mm/Hg, $t = 95 - 100^{\circ}\text{C}$) (5). Iz 45 ml zaostatka dobili smo 3 ml ulja (6,6%). I ovo ulje imalo je istu boju i miris kao i prethodno pa smo ih radi toga sjedinili. Određivanjem fizikalno kemijskih konstanti dobijene su sljedeće vrijednosti: $d_{15}^{15} = 0,9023$, $n_D^{20} = 1,4845$, KB = 3,1, EB = 61,3 EB = 87,5 (nakon acetiliranja). Rastvaralo se u 4 do 10 volumena 90% alkohola.

Radi boljeg pregleda fizikalne i kemijske konstante su date u priloženoj tabeli i upoređene sa podacima koje iznosi Vernazza (3) za dalmatinski ol. helichrysi. Podaci koje nalazimo u stranoj literaturi (1, 4) za ol. helichrysi poklapaju se sa vrijednostima koje daje Vernazza osim optičkog aktiviteta koji se prema Guentheru (1) kreće od -14 do $+4^{\circ}\text{C}$.

Konstante	Dalmatian oils (Vernazza)	Hercegovinan oil		
		Water distillation (oil)	Extraction (ess. abs.)	Codistillation with ethylen glycol (oil)
Specific gravity d_{15}^{15}	0,8923—0,9278	0,8809	1,0140	0,9023
α_D	$-9^{\circ}40'$ to $+38'$	-5°	$+4,3^{\circ}$	—
n_D^{20}	1,4742—1,4833	1,4837	1,5185	1,4845
KB (acid number)	0,7 — 15,0	3,3	62,8	3,1
EB (Ester number)	39,2 — 126,6	85,1	162,5	61,3
EBa (ester number after acetylation)	77,8 — 157,1	91,3	323,6	87,5
Yield %	0,16	0,16	0,65	0,11
Solubility in 90% alc.	0,2—9 vol.	6 vol.	9 vol.	4 vol.

Male razlike u esterskim brojevima prije i poslije acetiliranja ukazuju na to da ulje sadrži vrlo malo slobodnog nerola. Visoke vrijednosti za KB i EB kod ess. absolue potiču od balastnih materija

(voskova). Prinosi ulja pokazuju da bi za dobijanje ulja bila najpogodnija destilacija smilja sa vodenom parom.

3) Oplemenjivanje ulja. Kako se vidi iz naprijed navedenih ispitivanja najveći dio nerola nalazi se vezan u esterskom obliku. Radi toga smo odlučili da ga oslobodimo saponifikacijom i odvojimo od kiselina na koje je vezan.

Ulje smo saponifikovali sa 20% KOH. Na jedan dio ulja davali smo 5 dijelova 20% KOH i smjesu zagrijavali $1\frac{1}{2}$ sat na vodenom kupatilu uz povratno hladilo. Neosapunljivi dio ulja odvojili smo od alkaličnog rastvora, isprali ga nekoliko puta sa vodom i posušili sa Na_2SO_4 sic. Odmah smo zapazili da je ovaj dio ulja potpuno izmijenio miris. Sve neugodne komponente su izčezle, a umjesto njih pojavio se izvanredno prijatan osvježavajući miris koji je veoma mnogo podsjećao na ružu sa slabom nijansom na narandžu i juniperus. Prinos neosapunljivog dijela ulja nakon ispiranja, sušenja i filtracije iznosio je 85%.

Mi smatramo da bi već saponifikacija bila dovoljna da oplemeni ulje od smilja i da ga na taj način učini pogodnim za upotrebu. Ovako oplemenjeno ulje našlo bi besumnje veliku primjenu u kozmetici i industriji sapuna gdje se nerol, dobijen izolacijom iz ulja radi svoje visoke cijene ne može upotrijebiti (1).

Alkalični vodeni rastvor dobijen nakon saponifikacije ispitali smo na uobičajeni način na kiseline (6). Iz smjese masnih kiselina izdvojili smo i identifikovali sirćetnu kiselinu (kakodil reakcija). Ostatak kiselina podsjećao je mirisom na kaprilnu, maslačnu i izovalerijansku kiselinu.

Nerol se može izolovati iz ulja od smilja prevođenjem u kiseli ester ftalne kiseline. Tretiranjem sa Na_2CO_3 ovaj kiseli ester prelazi u odgovarajuću Na-so i postaje na taj način rastvorljiv u vodi, a nerastvorljiv u eteru. To daje mogućnost da se odvoji ekstrakcijom sa eterom od ostalih materija koje se nalaze u eteričnom ulju. Na ovoj osnovi izrađen je i njemački patent za izolaciju nerola iz eteričnog ulja od smilja (7, 8).

U nedostatku originalne literature o njemačkom patentu, mi smo pokušali da izoliramo nerol pridržavajući se naprijed navedenih uputstava. Esterifikaciju nerola kao i prečišćavanje dobijenih proizvoda izveli smo služeći se opštom metodikom za izdvajanja primarnih alkohola iz raznih eteričnih ulja (9). Prinosi na ovaj način dobivenog nerola bili su neznatni. Za izvođenje ovog pokusa imali smo

na raspoloženju svega 10 g supstance tako da izvjesne poteškoće koje su nastale kod primjene ove metodike nismo bili u stanju da uklo-
nimo (napr. stvaranje emulzije kod prečišćavanja).

ZAVOD ZA HEMIJU
POLJOPRIVREDNO-ŠUMARSKOG
FAKULTETA
SARAJEVO

LITERATURA

- 1) Guenther: The essential Oils, Volume II i V, New York 1948.
- 2) Gildemeister: Die ätherische Öle I, Miltitz 1928.
- 3) Vernazza: Lekovite sirovine II, Beograd 1953.
- 4) Schimmel & Co.: Berichte, 1903, II, 80, 1909, I, 51, 1911, II, 48, 1914, I, 62.
- 5) Sabetay: Ann. chim. anal. chim. appl. 21 (1939), 173—6.
- 6) Staudinger: Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, Berlin 1955.
- 7) German Patent № 209383, September 22, 1907 (Heine and Co) v. Guenther, The essential Oils vol. II.
- 8) D. R. P. Kl. 120, № 209382 (1909) v. Chem Zentralbl. 1909. I. 1785.
- 9) Elze: Riechstoffindustrie 3, 1928, 175 v. Simon Thomas: Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe.

ABSTRACT

The essential oil from *Helichrysum* flowers of Hercegovina

H. Kurt, S. Kapetanović

Helichrysum angustifolium fam. Compositae grows wild in Hercegovina in great quantities. The production of helichrysum oil is not yet started. We compared the method of steam distillation with the method of extraction made with volatile solvents to obtain essential oil from the helichrysum flowers.

The steam distillation of helichrysum flowers gave 0,16% of a greenish oil. The extraction with petrol ether of helichrysum flowers gave a concrete of 1,3%. The extraction of the concrete with alcohol gave 50% of absolute. The steam distillation of the absolute gave 10% of a yellowish oil. Codistillation of the residue with ethylen glycol under reduced pressure gave 6,6% of oil.

The waxes obtained by extraction of the concrete with alcohol are hard with a melting point of 58°C, an acid value of 4,5, and an ester value of 21,4.

The physico-chemical characteristics of the oils obtained by the steam distillation, codistillation with ethylen glycol and extraction are show in the following table. For comparison there are indicated the properties of dalmatian helichrysum oils.

The saponified oil has a pronounced agreeable rose like odor and can be used in cosmetics and soaps.

We made an effort to obtain nerol in pure form through the acid phthalate, from helichrysum oil. The esters are dissolved in a diluted soda solution and purified by extracting the soda solution with ether. The yield of nerol was too small.

Primljeno 19 jula 1958

INSTITUT OF CHEMISTRY
FACULTY OF AGRICULTURE AND FORESTRY
UNIVERSITY OF SARAJEVO

PRILOG POZNAVANJU ETERIČNOG ULJA KLEKOVINE

Aetherolum Pini pumilionis

Husnija Kurt i Zdravko Devetak

Eterično ulje klekovine dobiva se destilacijom vršnih grančica klekovine sa pripadajućim iglicama. Upotrebljava se u medicini za inhaliranje, u sapunarstvu i za pripremanje desodoransa.

U standardnim djelima o eteričnim uljima i farmakopejama često je nejasno navedena sinonimika vrste odnosno varijeteta od kojih se dobiva eterično ulje klekovine. Radi toga donosimo sistematiku vrste sa najvažnijim sinonimima, prema sadašnjem stanju. Pojava velikog broja sinonima i nejasnost sistematike potiče uglavnom radi različitog kriterija kod određivanja sistematske jedinice. Velika ekološka amplituda ove vrste još više otežava ovaj problem.

Prema nekim autorima (1,2) klekovina *Pinus Mugo* Turra = *P. montana* Mill., obuhvata tri varijeteta:

- 1) var. *uncinata* Willk.
 - a) subvar. *rostrata* Ant. = *P. uncinata* Ram. = var. *uncinata* (Ram.) Zenari = var. *rostrata* (Ant.) Hoopes,
 - b) subvar. *rotundata* Ant. = var. *rotundata* Link. = var. *rotundata* (Link.) Zenari = var. *rotundata* Link.) Hoopes = *P. humilis* Link. = *P. obliqua* Sauter = *P. uliginosa* Neum,
- 2) var. *pumilio* Willk. = *P. pumilio* Haenke = *P. pumilio* (Zenari) = *P. carpatica* Hort. = *P. magelensis* Schouw i
- 3) var. *Mughus* Willk. = *P. Mughus* Scop. = var. *Mughus* (Scop.) Zenari.

Bukovčan u svojoj monografiji (3) postavlja drukčiju sistematiku klekovine, ali se ograđuje izjavama sistematičara, da je za sada još nemoguće definitivno donijeti sistematiku vrste. On je razređuje ovako.

A. subsp. *uncinata* = *P. uliginosa* Neum.

1. var. *rostrata* Ant.
2. var. *rotundata* Ant.
3. var. *pseudopumilio*

B. subs. *Mughus* Scop.

1. var. *eu-mughus* Willk.
2. var. *pumilio* Haenke

Drugi autori (4, 5) smatraju da klekovina ima samo četiri varijeteta i to:

1. var. *rostrata* (Ant.) Hoopes
2. var. *rotundata* (Link.) Hoopes
3. var. *pumilio* (Haenke) Zenari
4. var. *Mughus* (Scop.) Zenari

Ovakvu sistematiku klekovine usvaja novija literatura pa ćemo je i mi zadržati kod daljnjih izlaganja.

Prva tri varijeteta obuhvataju veći broj forma. Od gore navedenih varijeteta navađa se najčešće var. *pumilio* (Haenke) Zenari i var. *Mughus* (Scop.) Zenari, za dobijanje eteričnog ulja (6, 7, 8), dok Guenther (9) pored njih navađa i var. *rotundata* (Link) Hoopes.

Kod nas u Bosni i Hercegovini dolazi po starijim autorima (10, 11) var. *Mughus* (Scop.) Zeneri i var. *pumilio* (Heanke) Zenari, dok noviji autori (12) smatraju da kod nas dolazi samo var. *Mughus* (Scop.) Zenari.

Klekovina dolazi kod nas u alpinskoj i predalpinskoj regiji visokih planina od Julijskih alpa preko cijelog dinarskog sklopa sve do Jakupice i Pirina u Makedoniji, stvarajući najviši vegetacijski pojas šumske vegetacije u visini od 1000 do 2500 metara. Pokazuje jasnu horizontalnu rasčlanjenost stvarajući posebnu zajednicu *Pinetum Mughii*.

Zajednica klekovine nadovezuje se na predalpinsku šumu bukve — u Hercegovini iznad munike (*P. Heldreichii* Christ) — gdje su uvjeti za život drveća dosegli svoju krajnju granicu. Nastava vapnenu, dolomitnu i silikatnu podlogu na strminama, točilima, stijenama i izloženim grebenima. Životne prilike takvih staništa na visokim planinama, karakterizirane su kratkim vegetacijskim periodom,

znatnim godišnjim, a naročito dnevnim promjenama topline i debelim naslagama snijega.

Klekovina ima veoma veliku gospodarsku vrijednost kao zaštitni pojas protiv jakih erozionih sila koje ne ugrožavaju samo klekovinu već, što je važnije, i visoku šumu ispod pojasa klekovine. Nestankom klekovine nastaje prije ili kasnije potpuno ogoljenje (13, 14).

Klekovina kod nas zauzima relativno male površine, pa smo mišljenja, da nije opravdano njeno iskorišćavanje iz gore navedenih razloga. Započeto iskorištavanje klekovine u Crnoj Gori, uza sve predviđene mjere opreza, prilikom sječe može da dovede do velikih šteta na ovom inače slabo zašumljenom području, gdje je djelovanje erozionih sila veoma intenzivno.

Proizvodnja eteričnog ulja od klekovine

Eterično ulje klekovine proizvodi se uglavnom u alpskim zemljama — Austrija, Švicarska, Italija — u količini od 7.000 do 13.000 kg, dok se u manjim količinama proizvodi u Čehoslovačkoj, Mađarskoj (Tatra, Karpati) i Francuskoj. Dobiva se destilacijom vršnih svježih grančica klekovine sa pripadajućim iglicama. Mlade vršne grančice klekovine 30 do 50 cm dužine i 10 do 20 mm promjera na mjestu sječenja, sjeku se od početka maja do konca oktobra i dalje u koliko dozvoljavaju vremenske prilike. Vežu se u snopove i odnose do destilerije. Prije destilacije sjeckaju se ručno ili mašinama što sitnije da se tako otvore kanali smolenica djelovanju vruće vode odnosno pare. Destilacija traje već prema veličini kotla od 3 do 8 sati, prosječno 5 sati. Prinosi eteričnog ulja u praksi znatno variraju i kreću se od 0,12 do 0,71%. Dokazano je da prinosi, a i kvalitet eteričnog ulja klekovine variraju prema ekološkim uslovima, vremenu berbe, starosti biljnog materijala, usitnjenosti i načinu destilacije. Starije grane daju mali postotak eteričnog ulja (6,9).

EKSPERIMENTALNI DIO

U posljednje vrijeme postavlja se i kod nas pitanje iskorištavanja klekovine za destilaciju eteričnog ulja (Crna Gora). Premda smatramo da se kod nas klekovina nemože iskorištavati za dobivanje eteričnog ulja iz naprijed navedenih razloga, izvršili smo ispitivanje kvaliteta eteričnog ulja klekovine sa Durmitora i Bjelašnice (Igman).

Za ispitivanje količine i kvaliteta eteričnog ulja ubrane su vršne grančice klekovine *Pinus Mugo Turra* var. *Mughus* (Scop.) Zenari,

u oktobru — novembru, dužine 30 do 50 cm sa promjerom na mjestu sječenja oko 15 mm.

Određivanje sadržaja eteričnog ulja vršeno je na našoj aparaturi (15) i to posebno u iglicama, a posebno u drvu, da ustanovimo razliku u količini i kvaliteti eteričnog ulja iz drva i iglica. Drvo smo isjeckali na komadiće dužine 1 cm, dok smo iglice destilirali cijele i isjeckane na laboratoriskoj sječki za droge. Destilaciju smo vršili u trajanju od osam sati i kod toga pratili tok destilacije.

Težina iglica kod ispitivanih grančica iznosila je od 67 do 69%, a ostalo otpada na drvo. Iglice na prosjeku pokazuju 3—6 smolenica, od kojih su tri redovno jasno izražene i veće. Inače građa iglica je slična kao kod običnog bora (*Pinus silvestris* L.) Epidermalne stanice kod iglica klekovina imaju lumen u obliku crte okomite na epidermu, a kod običnog bora lumen je okrugao ili ovalan. Drvo na prosjeku pokazuje na periferiji 12 do 20 jasno izraženih velikih smolenica.

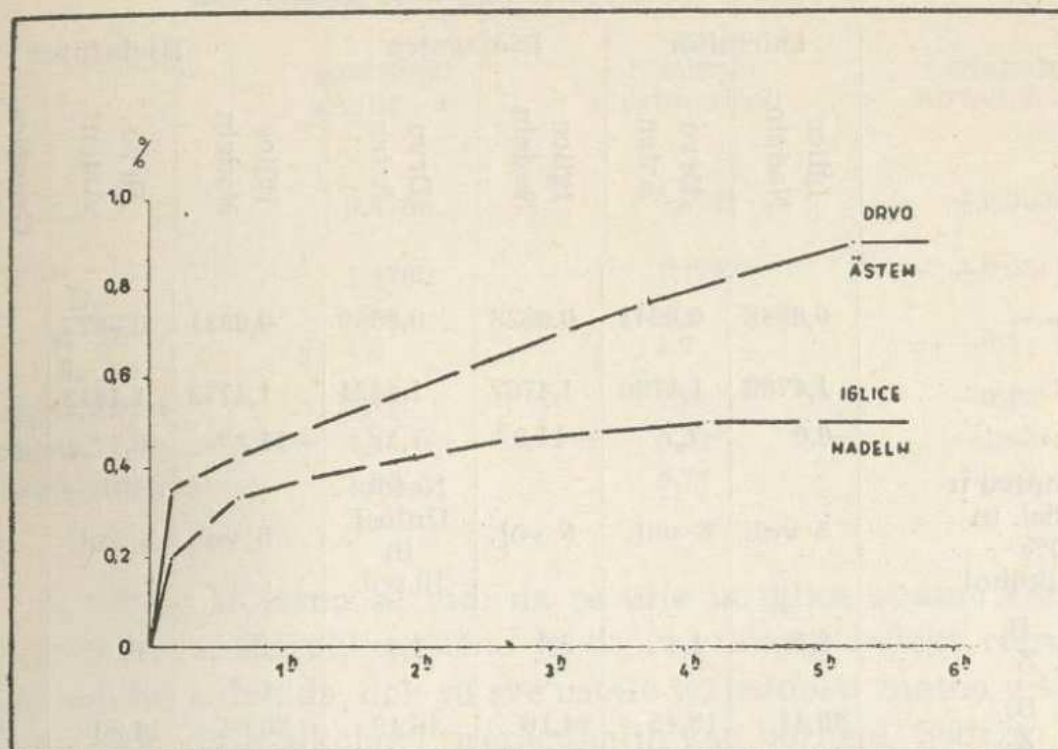
Tabela I
Sadržaj eteričnog ulja u % — Ölausbeute in %

	Cijele iglice Ganze Nadeln	Sjeckane iglice Zerkleinerte Nadeln	Grančice Ästen ohne Nadeln	Sjeckane grančice Zerkleinerte Ästen mit Nadeln
Bjelašnica	0,33	0,50	0,90	0,62
Durmitor	0,35	0,52	0,87	0,62
Prosjek Mittel	0,34	0,51	0,88	0,62

Iz navedenih podataka i sadržaja eteričnog ulja u drvu odnosno iglicama (tab. I) izlazi da se eterično ulje klekovine sastoji od 55% ulja iz iglica i 45% ulja iz drvenastih dijelova.

Kod destilacije sjeckanih iglica predestilira kroz prvih 30 minuta 75% od ukupne količine ulja, a poslije 4 sata predestilira ukupna količina ulja koja se može odvojiti destilacijom. Kod destilacije drva kroz prvih 70 minuta predestilira 50% ulja, dok se tek poslije 5 sati predestilira ukupna količina ulja iz drva. Produžavanjem vremena destilacije nijesmo mogli ustanoviti nikakvo povećanje prinosa ulja. Usitnjenost materijala utiče na prinose, zatim tok i trajanje destilacije. Destilacija u trajanju od 5 sati u laboratorijskim uslovima dovoljna je kod ispitivanja sadržaja eteričnog ulja klekovine, a to nam daje donekle i indikaciju za trajanje destilacije u praksi. Kod destila-

cije drva sa iglicama i samog drva na dnu tikvice zaostale su smolaste nakupine.



Sl. 1 — Tok destilacije drva i iglica

Fig. 1 — Destillationsgang Ästen ohne Nadeln und Nadeln

Naknadno smo određivali sadržaj eteričnog ulja kod djelomično prosušenih grančica sa iglicama i dobili povećane rezultate iskorištenja:

10. X.	0,62%
14. X.	0,70%
17. X.	0,74%
20. X	0,77%

proporcionalno sa gubitkom vlage iz materijala za destilaciju.

Predestilirana ulja osušili smo bezvodnim natrijskim sulfatom, filtrirali i ispitali na fizikalno hemijske konstante prema Guentheru (9). Određivanje aldehida vršeno je standardnom hidroksil-amin metodom.

Ulje je bezbojno do svijetlo-žućkaste boje, katkada sa zelenkastom nijansom, koja je kod ulja iz drva nešto jače naglašena. Miris ulja od iglica donekle se razlikuje od mirisa ulja iz drva. Miris ulja iz drva je intenzivniji i potsjeća na svježu smolu, djeluje osvježujući, dok je miris ulja iz iglica manje intenzivan ali prijatan i potsjeća na svježije iglice bora.

Tabela II

Fizikalno hemijske konstante eteričnog ulja klekovine
Eigenschaften des Latschenkiefernöles

	Durmitor		Bjelašnica		Bjelašnica		
	Iglice Nadeln	Drvo Ästen	Iglice Nadeln	Drvo Ästen	Iglice Nadeln	Drvo Ästen	Grančice Ästen mit Nadeln
$d_{20/20}$	0,8848	0,8641	0,8823	0,8680	0,8831	0,8677	0,8765
$n_{D_{20}}$	1,4782	1,4796	1,4767	1,4821	1,4773	1,4813	1,4780
α_{20}	$-8,0^{\circ}$	$-7,7^{\circ}$	$-11,9^{\circ}$	$-7,1^{\circ}$	$-11,2^{\circ}$	$-6,7^{\circ}$	$-8,1^{\circ}$
Topivo u Lösl. in 90% Alkohol	5 vol.	6 vol.	5 vol.	Netop. Unlösl. in 10 vol.	5 vol.	6 vol.	6 vol.
K. B. S. Z.	2,5	1,4	2,4	1,4	1,9	1,5	1,5
E. B. E. Z.	29,41	15,45	24,16	16,19	30,05	14,00	22,28
E. B. po E. Z. nach Actlg.	—	—	—	—	52,06	34,34	38,38
Bornyl-acetat	10,02	5,40	8,45	5,66	10,51	4,89	7,79
Borneol	—	—	—	—	6,15	5,67	4,48
Capron- aldehyd	—	—	—	—	0,06	0,99	1,20

Konstante ispitivanih ulja pokazuju izvjesna odstupanja od onih navedenih u literaturi (6, 9). To se naročito pokazuje kod specifične težine i kiselinskog broja. Mi zasada ne možemo objasniti ova odstupanja premda su analizirana svježe predestilirana ulja.

Američka farmakopeja govori o eteričnom ulju iz iglica, pa smo radi toga izvršili komparativne analize. Komparativne analize eteričnog ulja iz iglica, iz drva i grančica sa iglicama, daju veoma interesantne podatke, naročito kad upoređujemo procent učešća ulja iz drva i ulja iz iglica naprama ulju dobivenom na uobičajeni način. Rezultati koje smo dobili računski na osnovu analiza ulja iz drva i ulja iz iglica dobro se poklapaju sa faktično dobivenim rezultatima analize ulja dobijenog na uobičajeni način (Tabela III). Uzeli smo, prema našim ispitivanjima, da se ulje od klekovine sastoji od 55% ulja iz iglica i 45% ulja iz drva.

Tabela III

Analitički dobivene i izračunate konstante za ulje iz iglica 55% i grančica bez iglica 45%

Rechnerisch und analytisch gewonnene Konstanten von Gesamtöl aus Nadeln 55% und Ästen ohne Nadeln 45%

	analitički analitisch	računski rechnerisch	otstupanje Abweichung
$d_{20/20}$	0,8765	0,8762	+0,0003
$n_{D_{20}}$	1,4780	1,4791	+0,0011
K. B.	1,5	1,7	—0,2
S. Z.			
Bornyl-acetat	7,79	7,98	—0,19
Borneol	4,48	5,93	—1,45
Capron-aldehyd	1,20	0,77	+0,43

Iz tabele II jasno se vidi da se ulje iz iglica znatno razlikuje od ulja iz drva. Karakteristično je da ima manji indeks refrakcije, manji sadržaj aldehida, dok su sve ostale vrijednosti znatno više osim sadržaja slobodnih alkohola preračunatih kao borneol. Sadržaj estera je skoro dvostruko veći. Veći kiselinski broj može se objasniti time da zeleni dijelovi bilja sadrže obično više hlapivih kiselina od drvenastih dijelova.

Ove analize daju nam donekle indicaciju kod procjenjivanja kvaliteta eteričnog ulja dobivenog na uobičajeni način, premda je kvalitet ulja od klekovine jako ovisan o više faktora. Povećana specifična težina, sadržaj estera i indeks skretanja, uz nizak sadržaj aldehida, mogu da indiciraju kvalitetno ulje klekovine. Ovo je naročito važno za postavljenje normativa u farmakopejama i kod standardizacije.

ZAKLJUČAK

1. Eterično ulje klekovine sadrži 55% eteričnog ulja iz iglica i 45% iz drvenastih dijelova, jer se sirovina za destilaciju sastoji od 68% iglica sa 0,51% eteričnog ulja i od 32% drvenastih dijelova sa 0,88% eteričnog ulja (Tabela I).

2. Usitnjenost sirovine za destilaciju utiče na povećanje prinosa eteričnog ulja, a sušenjem se povećavaju prinosi proporcionalno sa gubitkom vlage.

3. Destilacija u trajanju od pet sati dovoljna je za ispitivanje prinosa eteričnog ulja iz svježe sirovine u laboratorijskim uslovima.

4. Fizikalno kemijske konstante eteričnog ulja iz drvenastih dijelova znatno se razlikuju od fizikalno kemijskih konstanta eteričnog ulja dobivenog iz samih iglica (Tabela II i III).

Eterično ulje od klekovine dobiveno na uobičajeni način smjesa je od ova dva eterična ulja, a njegov kvalitet ovisi, između ostalog, i o procentualnom učešću eteričnog ulja iz iglica i iz drvenastih dijelova.

ZAVOD ZA HEMIJU
POLJOPRIVREDNO ŠUMARSKOG FAKULTETA
SARAJEVO

LITERATURA

1. Beissner—Fitschen: Handbuch der Nadelholzkunde, Berlin 1930, 424.
2. Hegi: Illustrierte Flora von Mittel-Europa, Wien, Bd. I.
3. Bukovčan V.: Kosodrevina, Bratislava 1953, 50.
4. Rehder A.: Manual of cultivated Trees and Shrubs, New York 1951, 41.
5. Fiori A.: Nuova flora analitica d'Italia, Firenze 1923, 50.
6. Gildemeister—Hoffman: Die Ätherischen Öle, Berlin 1956, Bd. IV, 196.
7. Ph. Jug. II.
8. Ph. Helv. V.
9. Guenther E.: The Essential Oils, New York 1952, Vol. VI, 239.
10. Beck G.: Flora Bosne i Hercegovine i novopazarskog sandžaka, Gl. Zem. muzeja u B. i H. Sarajevo 1903, 5.
11. Hayek A.: Prodrum Flora peninsulae Balcanicae, Berlin — Dahlem 1927, 42.
12. Fukarek P.: pismeno saopćenje.
13. Horvat I.: Šumske zajednice Jugoslavije, Zagreb 1950, 59.
14. Horvat I.: Biljnosociološka istraživanja šuma u Hrvatskoj, Gl. za šumske pokuse, Zagreb 1938, 244.
15. Kurt H.—Devetak Z.: Kadulja i kaduljino ulje iz područja Hercegovine, Gl. društva hemičara BiH Sarajevo, 1956, 15.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Beitrag zur Kenntnis des ätherischen Öles der Latschenkiefer
Aetheroleum Pini pumilionis

von H. Kurt und Z. Devetak

In dieser Arbeit wurde kurz die Systematik und die Ökologie der Latschenkiefer besprochen. Weiter wurde die Menge und die Qualität des Latschenkieferöls vom Durmitor und Bjelašnica Gebirge untersucht. Das ätherische Öl aus Nadeln und Ästen ohne Nadeln wurde getrennt untersucht. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass Latschenkieferöl als Mischung aus zwei qualitativ verschiedenen Ölen zusammengesetzt ist, und zwar zu 55% aus Nadeln und 45% aus Ästen stammenden Öles.

Primljeno 15 septembra 1958

INSTITUT FÜR CHEMIE
FAKULTÄT FÜR LANDWIRTSCHAFT
UND FORSTWESEN
DER UNIVERSITÄT SARAJEVO

POLAROGRAFSKO ISTRAŽIVANJE AUTOOKSIDACIJE VITAMINA C I PROBLEM NJEGOVOG STABILIZIRANJA III*)

M. Deželić i J. Grujić-Vasić

U nastavku naših istraživanja o autooksidaciji l-askorbinske kiseline u vodenoj otopini u prisutnosti kationa teških metala, ispitali smo u ovom radu, katalitičko djelovanje iona kobalta i nikela. Istraživali smo ujedno koliko usporuje tu autooksidaciju kalijev ferocijanid i kalijev rodanid. Istraživanja su vršena pri sobnoj temperaturi 18—22°C) i pri temperaturi frižidera (0—5°C). Ove smo uslove temperature izabrali, jer najčešće mogu doći u praksi.

Brzinu autooksidacije l-askorbinske kiseline pratili smo polarografskom metodom, jer je ona podesna za kvantitativna određivanja tog spoja. Dobivene rezultate kontrolirali smo titracijom sa 2,6-diklorfenol-indofenol-natrijem prema postupku Tillmanna (1).

Askorbinska kiselina se kod polarografiranja oksidira na anodi i daje jasnu polarografsku stepenicu, čija visina raste linearno sa koncentracijom (2). Poradi toga se može polarografskom metodom uspješno pratiti opadanje koncentracije askorbinske kiseline kod procesa autooksidacije. Ova metoda ima prednosti pred titracionom metodom sa diklor-indofenolnatrijem, jer se može upotrebiti i kod obojenih otopina, a polarogrami ostaju kao objektivni dokazni materijal. Spomenuta titraciona metoda ne može se u svim slučajevima upotrebiti (3), ali nama je dobro poslužila za kontrolu dobivenih rezultata sa polarografom.

Dobiveni rezultati pokazuju da i male koncentracije iona Co^{++} odnosno Ni^{++} znatno ubrzavaju autooksidaciji askorbinske kiseline. Pri izvođenju ovih pokusa treba voditi računa o promjenama tempe-

*) II. saopćenje: Glasnik Društva hemičara NRBiH 3 (1955), 23.

rature i o čuvanju otopina vitamina C. Zapazili smo znatne razlike u trajanju autooksidacije askorbinske kiseline kod uzoraka čuvanih na svijetlu i u tami, u otvorenim i zatvorenim posudama, a isto tako i kod uzoraka određivanih ljeti i zimi. Ispitivanja koja smo vršili uvijek uz iste uslove dobro se podudaraju i mogu se reproducirati. Otstupanja su nastala kod nekih uzoraka u frižideru kada je nestalo struje.

Ako usporedimo rezultate iz prijašnjih naših određivanja (4, 5) vidimo, da Ni^{++} i Co^{++} kataliziraju oksidaciju vitamina C slabije od Cu^{++} iona, ali jače od Fe^{++} iona. Međutim ako se u otopine askorbinske kiseline, u kojima se nalaze ioni kobalta ili nikela, dodaju male količine otopine $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ili KCNS proces oksidacije se znatno usporuje. Ovo je razumljivo, jer kobaltove i nikelove soli stvaraju sa kalijevim ferocijanidom, kalijevim fericijanidom i kalijevim rodanidom stabilne komplekse (6). Najduže je stabilizirala otopina KCNS, naročito ako su otopine stajale u frižideru.

Promjene vitamina C u vodenim otopinama uz dodatak kationa, sa i bez stabilizatora, registrirali smo sa polarografom. U eksperimentalnom dijelu prikazani su dobiveni rezultati u tabelama i originalnim polarogramima.

Male količine dodanih stabilizatora nisu smetale tačnosti određivanja niti sa polarografom niti titracijom sa 2,6-diklorfenol-indofenolnatrijem.

EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenja smo autooksidacije vitamina C vršili sa polarografom tipa PO 3h od firme »Radiometer«, Copenhagen. Sve upotrebljene supstancije bile su pro analysi. Askorbinska kiselina »Ascorbic acid« bila je od firme L. Light & Co., Conlbrook Bucks, England, a 2,6-Dichlorphenol-indophenol-Natrium od tvornice F. Hoffmann La-Roche & Co., Basel. O detaljima mjerenja i priređivanju otopina vidi prijašnje naše radove (4, 5).

Uzorke otopina čuvali smo u tami, u dobro zatvorenim odmjernim tikvicama iz jenskog stakla pri sobnoj temperaturi ($18-22^\circ\text{C}$) i u frižideru. Vodena otopina čiste askorbinske kiseline bila je 0,002 molarna (0,04 g u 100 ml svježje destilirane vode). Otopina kobaltove soli bila je 0,0001-M- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,0028 g u 100 ml dest. vode). — Otopina nikelove soli bila je 0,0001-M- $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,00281 g u 100 ml dest. vode). — Ostale otopine bile su u koncentracijama kao u prijašnjim radovima. Prije polarografiranja dodavali smo $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ — pufer ($\text{pH} = 5,3$) kao »osnovnu otopinu« tako,

da su jako razblažene otopine dobile poželjnu pH-vrijednost i provodljivost.

U polarogramima odgovara 1 razmak na apscisi napetosti od 100 milivolta, dok razdioba na ordinati ovisi o osjetljivosti galvanometra. Mjerenja smo vršili uvijek kod osjetljivosti 3/100.

Sva su mjerenja ponavljana nekoliko puta i rezultati su se mogli dobro reproducirati. Razlike u mjerenjima nastale su samo onda kada uslovi nisu bili isti.

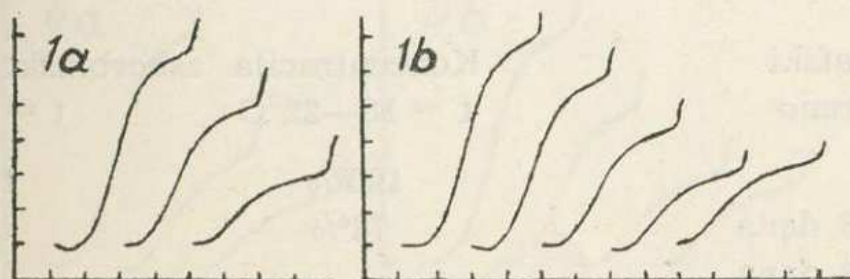
Slike 1—6 prikazuju originalne polarograme, kako ih je zabilježila pisaljka polarografa. Brojevi, koji su uneseni u tabelama 1—6 za koncentracije l-askorbinske kiseline, dobiveni su iz polarograma uz pomoć standardnih otopina.

Uporedna određivanja sadržaja l-askorbinske kiseline titracijom sa 2,6-diklorfenol-indofenol-natrijem izvršio je dipl. chem. M. Žigić. Ova se određivanja podudaraju sa polarografskim i bila su dobra potvrda za rezultate koji se ovdje navode.

Iz naših određivanja slijedi, da se u vodenoj otopini može dokazati nakon 24 sata samo 59—60% l-askorbinske kiseline, a nakon 48 sati samo još 12,5—13%. Nakon 72 sata sva se askorbinska kiselina oksidirala. U frižideru tekla je ta oksidacija znatno sporije. Nakon 24 sata dokazali smo 93—94% askorbinske kiseline, nakon 48 sati 68%, nakon 72 sata 37%, nakon 96 sati 12%, a nakon 120 sati nije se moglo dokazati askorbinska kiselina ni polarografski ni titracijom. Rezultati mjerenja otopina askorbinske kiseline, uz dodatak iona Ni^{++} i Co^{++} , kao i dodatak stabilizatora, prikazani su u tabelama i polarogramima.

I. Askorbinska kiselina + Co^{++} -ioni

Utjecaj Co^{++} -iona na autooksidaciju l-askorbinske kiseline. Uzorci su stajali pri sobnoj temperaturi i u frižideru. Rezultati ovih mjerenja nalaze se u tabeli 1 i na slici 1.



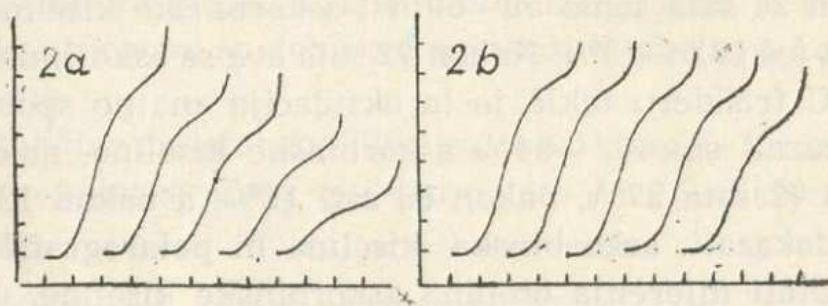
Slika 1 — Polarogrami askorbinske kiseline uz dodatak Co^{++} -iona. a) pri 18—22°C i b) pri 0—5°C čuvane otopine. Polarogrami snimani: 1) odmah, 2) nakon 24 sata, 3) nakon 3 dana, 4) nakon 4 dana i 5) nakon 5 dana (vidi tab. 1).

Tabela 1

Autooksidacija l-askorbinske kiseline uz dodatak Co^{++} -iona pri $18-22^{\circ}\text{C}$ i $0-5^{\circ}\text{C}$ u raznim vremenskim razmacima. Sačuvana količina l-askorbinske kiseline izražena je u procentima.

Polarografski snimljeno	Koncentracija askorbinske kiseline	
	$t = 18-22^{\circ}\text{C}$	$t = 0-5^{\circ}\text{C}$
1. odmah	100%	100%
2. nakon 24 sata	40%	65%
3. nakon 3 dana	2%	30%
4. Nakon 4 dana	0%	10%
5. nakon 5 dana	—	0%

II. Askorbinska kiselina + Co^{++} -ioni + KCNS. Svježe priređenoj otopini askorbinske kiseline dodana je otopina CoSO_4 i otopina KCNS. Smjesa je čuvana pod ranije spomenutim uslovima. Rezultati mjerenja nalaze se u tabeli 2 i na slici 2.



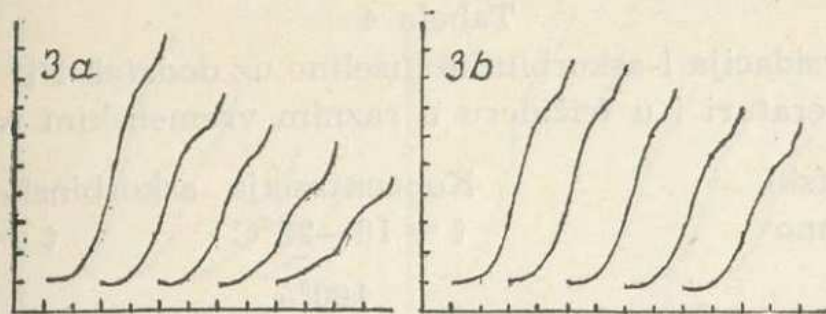
Slika 2 — Polarogrami askorbinske kiseline, uz dodatak Co^{++} -iona i stabilizatora KCNS; a) pri $18-22^{\circ}\text{C}$, b) pri $0-5^{\circ}\text{C}$. Polarogrami su snimani: 1. odmah, 2. nakon 3 dana, 3. nakon 4 dana, 4. nakon 5 dana, 5. nakon 7 dana i 7. nakon 12 dana (vidi tab. 2).

Tabela 2

Autooksidacija l-askorbinske kiseline uz dodatak Co^{++} -iona i KCNS, pri sobnoj temperaturi i u frižideru u raznim vremenskim razmacima. Sačuvana količina askorbinske kiseline izražena je u procentima.

Polarografski registrirano	Koncentracija askorbinske kiseline	
	$t = 18-22^{\circ}\text{C}$	$t = 0-5^{\circ}\text{C}$
1. odmah	100%	100 %
2. nakon 3 dana	78%	96 %
3. nakon 4 dana		92 %
4. nakon 5 dana	65%	
5. nakon 7 dana	45%	81,5%
6. nakon 12 dana	0%	72,5%

III. Askorbinska kiselina + Co^{++} -ioni + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Svježe priređenoj otopini l-askorbinske kiseline doda se otopina CoSO_4 i otopina $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Smjesa je čuvana pod spomenutim uslovima, a rezultati određivanja nalaze se u tabeli 3 i slici 3.

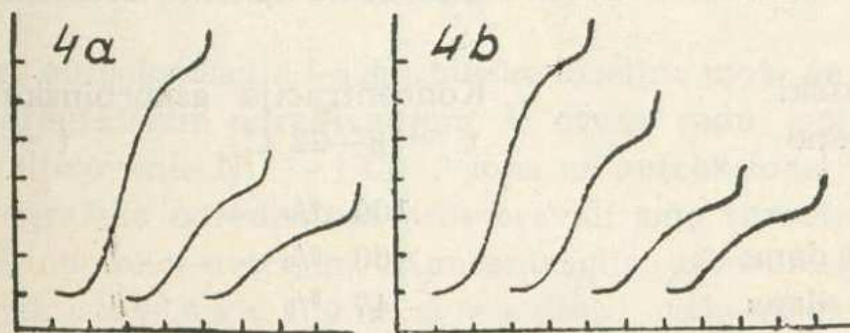


Slika 3 — Polarogrami askorbinske kiseline uz dodatak otopina CoSO_4 i $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; a) pri 18–22°C, b) pri 0–5°C. Polarogrami su snimani: 1. odmah, 2. nakon 3 dana, 3. nakon 4 dana, 4. nakon 5 dana, 5. nakon 7 dana i 6. nakon 12 dana.

Tabela 3

Autooksidacija l-askorbinske kiseline uz dodatak Co^{++} -iona i stabilizatora $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ pri 18–22°C i pri 0–5°C u raznim vremenskim razmacima. Sačuvana količina askorbinske kiseline izražena je u procentima.

Polarografski registrirano	Koncentracija askorbinske kiseline	
	$t = 18\text{--}22^\circ\text{C}$	$t = 0\text{--}5^\circ\text{C}$
1. odmah	100%	100 %
2. nakon 3 dana	57%	94 %
3. nakon 4 dana	38%	
4. nakon 5 dana	14%	83,5%
5. nakon 7 dana	u tragu	73 %
6. nakon 12 dana	0%	56 %



Slika 4 — Polarogrami askorbinske kiseline uz dodatak Ni^{++} -iona; a) pri 18–22°C, b) pri 0–5°C. Polarogrami su snimani: 1. odmah, 2. nakon 24 sata, 3. nakon 3 dana i 4. nakon 4 dana.

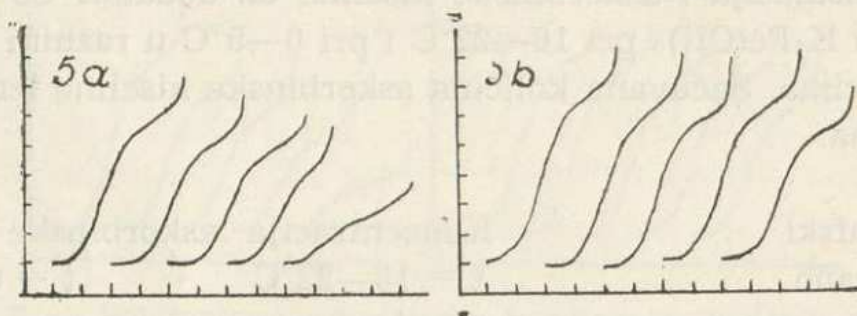
IV. Askorbinska kiselina + Ni^{++} -ioni. Utjecaj Ni^{++} -iona na autooksidaciju l-askorbinske kiseline pri sobnoj temperaturi i pri $0-5^{\circ}\text{C}$. Sačuvana količina askorbinske kiseline izražena je u procentima. Rezultati mjerenja nalaze se na sl. 4 i u tabeli 4.

Tabela 4

Autooksidacija l-askorbinske kiseline uz dodatak Ni^{++} -iona pri sobnoj temperaturi i u frižideru u raznim vremenskim razmacima.

Polarografski registrirano	Koncentracija askorbinske kiseline	
	$t = 18-22^{\circ}\text{C}$	$t = 0-5^{\circ}\text{C}$
1. odmah	100%	100%
2. nakon 24 sata	29%	52%
3. nakon 3 dana	0%	11%
4. nakon 4 dana		0%

V. Askorbinska kiselina + Ni^{++} -ioni + KCNS. Svježe priređenoj otopini l-askorbinske kiseline doda se otopina NiSO_4 i otopina KCNS. Rezultati mjerenja nalaze se u tabeli 5 i na slici 5.



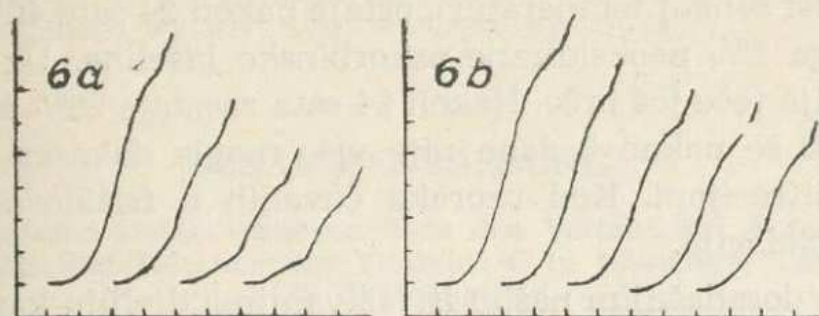
Slika 5 — Polarogrami askorbinske kiseline uz dodatak Ni^{++} -iona i stabilizatora KCNS; a) pri $18-22^{\circ}\text{C}$, b) pri $0-5^{\circ}\text{C}$. Polarogrami su snimani: 1. odmah, 2. nakon 3 dana, 3. nakon 4 dana, 4. nakon 5 dana, 5. nakon 7 dana i 6. nakon 12 dana.

Tabela 5

Autooksidacija l-askorbinske kiseline uz dodatak Ni^{++} -iona i stabilizatora KCNS pri $18-22^{\circ}\text{C}$ i pri $0-5^{\circ}\text{C}$ u raznim vremenskim razmacima. Sačuvana količina askorbinske kiseline izražena je u procentima.

Polarografski registrirano	Koncentracija askorbinske kiseline	
	$t = 18-22^{\circ}\text{C}$	$t = 0-5^{\circ}\text{C}$
1. odmah	100 %	100%
2. nakon 3 dana	60 %	85%
3. nakon 4 dana	47 %	80%
4. nakon 5 dana	40 %	74%
5. nakon 7 dana	25,5%	66%
6. nakon 12 dana	0. %	51%

VI. Askorbinska kiselina + Ni^{++} -ioni + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Svježe priređenoj otopini l-askorbinske kiseline doda se otopina NiSO_4 i otopina $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Rezultati određivanja nalaze se u tabeli 6 i na slici 6.



Slika 6 — Polarogrami askorbinske kiseline uz dodatak Ni^{++} -iona i stabilizatora $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; a) pri 18—22°C, b) pri 0—5°C. Polarogrami su snimani: 1. odmah, 2. nakon 3 dana, 3. nakon 4 dana, 4. nakon 5 dana, 5. nakon 7 dana i 6. nakon 12 dana.

Tabela 6

Autooksidacija l-askorbinske kiseline uz dodatak Ni^{++} -iona i stabilizatora $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ pri sobnoj temperaturi (18—22°C) i pri temperaturi frižidera (0—5°C). Određivanje je vršeno u raznim vremenskim razmacima. Sačuvana količina askorbinske kiseline izražena je u procentima.

Polarografski registrirano	Koncentracija askorbinske kiseline	
	t = 18—22°C	t = 0—5°C
1. odmah	100%	100 %
2. nakon 3 dana	40%	77,7%
3. nakon 4 dana	10%	
4. nakon 5 dana	u tragu	62 %
5. nakon 7 dana	0%	55 %
6. nakon 12 dana		37,5%

IZVOD

Proces autooksidacije l-askorbinske kiseline može se vrlo dobro pratiti polarografskim određivanjem. U ovom radu ispitivali smo katalitičko djelovanje Ni^{++} - i Co^{++} -iona na autooksidaciju vitamina C, a polarografska određivanja provjeravali smo titracijom sa 2,6-diklorfenol-indofenol-natrijem. Koncentracija askorbinske kiseline bila je uvijek ista (0,4 g u 100 ml svježe destil. vode, ili oko 0,002 M). Koncentracija dodanih soli ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bila je oko 20 puta manja (0,0001 M). Kao »osnovnu otopinu« prije polarografiranja dodavali smo $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ -pufer.

U tabelama i na originalnim polarogramima vidi se opadanje koncentracije askorbinske kiseline uz razne uslove i u raznim vremenskim razmacima.

Ako se vodena otopina askorbinske kiseline čuva u prisutnosti Co^{++} -iona pri sobnoj temperaturi, ostaje nakon 24 sata 40%, a nakon 3 dana svega 2% neoksidirane askorbinske kiseline. Uz Ni^{++} -ione autooksidacija teče još brže. Nakon 24 sata zaostaje 29% askorbinske kiseline, dok se nakon 3 dana nije više mogla dokazati ni polarografski ni titracijom. Kod uzoraka čuvanih u frižideru znatno se usporuje oksidacija.

Prema dosadašnjim našim istraživanjima djeluju kationi teških kovina katalitički na ubrzanje autooksidacije askorbinske kiseline ovim redom:



Znatne razlike u trajanju autooksidacije vitamina C zapazili smo kod uzoraka čuvanih u tami i na svijetlu, u otvorenim i zatvorenim bocama, a naročito kod viših i nižih temperatura. Poradi toga smo uzorke čuvali u dobro zatvorenim odmjernim tikvicama iz jenskog stakla u tami. Jedna serija uzoraka stajala je pri sobnoj temperaturi, čija se temperatura kretala između 18° do 22°C , dok je druga serija stavljana u frižider, gdje je vladala temperatura od 0 do 5°C .

Kod ovih smo istraživanja pokazali da su kalijev rodanid i kalijev ferocijanid dobri stabilizatori koji znatno usporavaju autooksidaciju vitamina C i u prisutnosti Ni^{++} - i Co^{++} -iona. Bolje stabilizira KCNS od $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Na primjer uz Co^{++} -ione i uz dodatak KCNS zaostalo je kod uzoraka čuvanih pri sobnoj temperaturi nakon 24 sata još 86% askorbinske kiseline, a u frižideru pače 96%. Istom nakon 18 dana, odnosno 26 dana (kod uzoraka u frižideru) nije se više mogla dokazati askorbinska kiselina.

Spomenuti stabilizatori znatno usporavaju autooksidaciju l-askorbinske kiseline u prisutnosti kationa teških kovina, pa se mogu korisno upotrebiti kod kvantitativnih određivanja vitamina C. Ipak oni ne mogu potpuno zapriječiti autooksidaciju tog važnog vitamina.

LITERATURA

1. J. Tillmann, Z. Unters. Lebensmittel **56** (1928), 272; usporedi H. Vogel, Chemie und Technik der Vitamine, Stuttgart 1942, s. 184.
2. E. Kodjček, K. Wenig, Nature (London), **142** (1938), 35; vidi J. Heyrovsky, Polarographie, Wien 1941.

3. P. Gyorgy, Vitamin Methods, Vol. I, New York 1950.
4. M. Deželić, J. Grujić-Vasić i B. Bobarević, Glasnik Društva hemičara NRBiH 2 (1953), 55.
5. M. Deželić, J. Grujić-Vasić, Glasnik Društva hemičara NRBiH 3 (1955), 23.
6. Gmelins Hdb. d. anorg. Chem VIII. Aufl., Syst. № 22 (Kalium), str. 900; Syst. № 50 (Cobalt), str. 379; Syst. № 59 (Eisen), str. 943.

ZUSAMMENFASSUNG

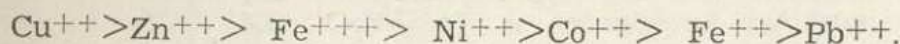
Polarographische Untersuchungen über den Verlauf der Autooxydation und die Stabilisierung des Vitamins C in wässriger Lösung III. Mitteilung*)

von M. Deželić und J. Grujić-Vasić

In dieser Arbeit wurde die katalytische Wirkung von Ni^{++} - und Co^{++} -Ionen auf die Autooxydation der Ascorbinsäure polarographisch untersucht. Die erhaltenen Resultate wurden auch durch Titration mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol kontrolliert. Die Konzentration der Ascorbinsäure war in unseren Proben immer dieselbe (0,04 g in 10 ml frisch destillierten Wasser, ca 0,002 M), während die Konzentration der NiSO_4 - und CoSO_4 -Lösungen 20 mal verdünnter waren (0,0001 M). Alle Proben wurden in gut geschlossenen Messkolben aus Jenaerglas im dunkel aufbewahrt. Vor der polarographischen Messung gaben wir zu den Probelösungen als »Grundlösung« Essigsäure-Acetatpuffer (pH = 5,3), so dass die sehr verdünnten Lösungen den geeigneten pH-Wert und genügende Leitfähigkeit bekamen.

Aus den Polarogrammen ist deutlich zu sehen wie die Konzentration der Ascorbinsäure schwächer wird. Nach 24 stündigen Stehen bei Zimmertemperatur fiel der Gehalt an Ascorbinsäure, in Anwesenheit von Co^{++} -Ionen, auf 40%, und bei Ni^{++} -Ionen auf 29%. Nach 72 Stunden fanden wir in Lösungen mit Co^{++} -Ionen nur noch 2% Ascorbinsäure. Im Kühlschrank aufbewahrte Proben hatten nach 24 Stunden, trotz der Anwesenheit von Co^{++} -Ionen, noch immer 65% Ascorbinsäure.

Nach unseren bisherigen Untersuchungen konnten wir schliessen, dass die katalytische Wirkung verschiedener Schwermetallionen die Autooxydation der Ascorbinsäure in folgender Reihe beeinflusst:



Bei diesen Untersuchungen haben wir gefunden, dass Kaliumferrocyanid und Kaliumrhodanid die Autooxydation der Ascorbinsäure, im Gegenwart von Schwermetallionen, stark hemmen. Besonders gut stabilisierend wirkt Kaliumrhodanid. So konnten wir beobachten, dass nach 72 Stunden bei Zimmertemperatur (18—22°C) aufbewarte Proben, noch 78% (bei Co^{++} -Ionen) und 60% (bei Ni^{++} -Ionen) Ascorbinsäure enthalten. Bei Proben aus dem Kühlschrank blieb nach dieser Zeit die Ascorbinsäure bis zu 94% bzw. 85% erhalten.

Obzwar die genannten Stabilisatoren die Autooxydation der Ascorbinsäure nicht vollständig hemmen, sind sie, um bei den quantitativen Vitamin C-Bestimmungen genauere Resultate zu erzielen, als Zugabe geeignet.

CHEMISCHES INSTITUT
DER MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
SARAJEVO

*) II. Mitteil. Bull. Soc. Chim. Sarajevo (Yougoslavie) 3 (1955), 23.

ODJELJIVANJE KATIONA AMONIJAKOVE GRUPE OD KATIONA AMONIUM KARBONATNE GRUPE I MAGNEZIJA IZ HOMOGENIH SISTEMA

(Prilog taloženju u homogenim otopinama IV)

F. Krleža

u suradnji sa Z. Kulenović, R. Lazarević, J. Kićanović i V. Marković.

Izvršeno je odjeljivanje aluminija, željeza i kroma od magnezija, kalcija, stroncija i barija metodom uree, gdje taložni ion nastaje postepeno hidrolizom uree grijanjem sistema — koji sadrži određene komponente: amonium nitrat, ureu, Y-nitrat i X-nitrat — do cca 100°C kroz tri sata u čaši pokrivenoj satnim stakalcem. Pri tom prisutna količina amonium nitrata puferuje reakciju otopine u intervalu pH-vrijednosti: $\text{pH} = 6,5$ do $\text{pH} = 7$. Istaloženi Y-hidroksidi ($\text{Y} = \text{Al, Fe, Cr}$) ispiru se sa 2% otopinom amonium nitrata i prevedu u Y_2O_3 , pa se u filtratu određuje X (Mg, Ca i Ba). Uz upotrebljene koncentracije izvršena su odjeljivanja u omjerima komponentata 1:1; 1:2; 2:1, izraženo u oksidima $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{XO}$. Odvajanje je omogućeno razlikom u pkt obih grupa kationa i regulacijom koncentracije taložnog iona njegovim postepenim oslobađanjem. Lokalna prezasićenja sa istim ionom kao i adsorpcija i okluzija nije moguća uslijed načina taloženja. Pokazana je prikladnost taloženja u homogenim sistemima u svrhu odvajanja monoksida od seskvioksida.

UVOD

Nakon što su izvršena odvajanja aluminija (1), željeza (2) i kroma (3) od kalcija, stroncija, barija i magnezija u prisutnosti fosfata amonijakom koji nastaje hidrolizom uree (kod čega je ustanovljena gornja granica fosfata do koje je uzete koncentracije odjeljivanje moguće), pristupili smo odjeljivanju gore spomenutih kationa bez prisutnosti fosfata. Dok se kod odjeljivanja u prisutnosti

fosfata trovalentni kationi talože kao fosfati i kao hidroksidi te ih direktno ne određujemo, to se u slučaju odvajanja bez fosfata trovalentni kation taloži samo kao hidroksid, pa smo u mogućnosti, da ga odredimo u formi oksida.

Odvajanje seskvioksida od monoksida taloženjem sa hidroksilnim ionom moguće je zbog razlike između produkta topivosti hidroksida Al, Fe i Cr i produkta topivosti hidroksida elemenata amonijum-karbonatne grupe i magnezija. Potpuno taloženje hidroksida trovalentnih kationa određeno je njihovim niskim produktom topivosti kao i reakcijom sredine u kojoj se vrši odvajanje, a koja reakcija ujedno onemogućuje taloženje hidroksida dvovalentnih kovina reguliranjem koncentracija taložnog iona. Gubitak monoksida bio bi ovdje uglavnom uzrokovan pojavama koprecipitacije, koje bi trebalo zapriječiti.

EKSPERIMENTALNI DIO

Odvajanja su izvršena primjenom metode, koju smo izradili za odvajanje aluminija, željeza i kroma od magnezija, kalcija, stroncija

Tablica 1.

Odjeljivanje Al od Mg, Ca, Sr i Ba. — U sistemu se nalazi po 10 g amonijum nitrata, dok su podaci ostalih komponenata navedeni u tablici.

Table 1.

Separation of Al from Mg, Ca, Cr and Ba. — The system contains 10 g of ammonium nitrate, data on the other components are quoted on the table.

Br.	Al ₂ O ₃	XO	Omjer kom- ponenata	pH	Al ₂ O ₃			XO			Uzeto uree g	X
	uzeto g				na- đeno g	razlika		na- đeno g	razlika			
						mg	‰			‰		
1.	0,1201	0,1198	1:1	7,0	0,1199	—0,2	—2	0,1201	+0,3	+2	1,5	Mg
2.	0,0751	0,1494	1:2	6,9	0,0751	0,0	0,0	0,1491	—0,3	—2	1,4	
3.	0,1201	0,0602	2:1	7,0	0,1198	—0,3	—2	0,0603	+0,1	+2	1,5	
4.	0,1219	0,1224	1:1	6,9	0,1219	0,0	0,0	0,1225	+0,1	+0,8	1,2	Ca
5.	0,1219	0,2447	1:2	7,0	0,1221	+0,2	+1,6	0,2245	—0,2	—0,8	1,2	
6.	0,1219	0,0612	2:1	6,9	0,1221	+0,2	+1,6	0,0611	—0,1	—1,6	1,2	
7.	0,1219	0,1220	1:1	6,9	0,1220	+0,1	+0,8	0,1218	—0,2	—1,5	1,2	Sr
8.	0,1219	0,0610	2:1	6,9	0,1219	0,0	0,0	0,0609	—0,1	—1,5	1,2	
9.	0,1219	0,2440	1:2	6,9	0,1217	—0,2	—1,6	0,2439	—0,1	—0,4	1,2	
10.	0,1201	0,1197	1:1	7,1	0,1199	—0,2	—2	0,1197	—0,1	—1	1,2	Ba
11.	0,1201	0,0599	2:1	7,0	0,1199	—0,2	—2	0,0596	—0,3	—2	1,2	
12.	0,1201	0,2396	1:2	6,9	0,1201	0,0	0,0	0,2400	+0,4	+2	1,2	

i barija u prisutnosti fosfata (4), ali tako da sistem grijemo do oko 100°C, jer time postizavamo najpovoljnije uslove za potpuno taloženje hidroksida trovalentnih kationa: 200 ml otopine, koja sadrži 10—12 g amonijum nitrata i određenu količinu karbamida te nitrata $Y(NO_3)_3$ i $X(NO_3)_2$ grijemo kroz tri sata u sušioniku u čaši pokrivenoj satnim staklom na temperaturu od cca 100°C. Nakon hlađenja mjerimo pH vrijednost otopine (ona se mora kretati u intervalu $pH = 6,5$ do $pH = 7$). Izlučeni talog otfiltriramo i ispiremo sa 2% otopinom amonijeva nitrata i nakon žarenja važno kao Y_2O_3 , dok u filtratu određujemo divalentni metal kao XO. Rezultati odjeljivanja skupljeni su u tablicama 1—3.

Tablica 2.

Odjeljivanje Fe od Mg, Ca, Sr i Ba. — U sistemu se nalazi kod odjeljivanja od Mg, Sr i Ba po 10 g amonijum nitrata, a isto i kod odjeljivanja od Ca u omjeru $Fe_2O_3 : CaO = 2 : 1$, dok je kod omjera istih komponenata 1 : 1 i 1 : 2 uzeto po 12 g amonijum nitrata. Podaci ostalih komponenata navedeni su u tablici.

Table 2.

Separation of Fe from Mg, Ca, Sr and Barium. — The system contains at separation from Mg, Sr, and Ba 10 g ammonium nitrate, as it also does at separation from Ca at the ratio of $Fe_2O_3 : CaO = 2 : 1$, while 12 g of ammonium was used when the ratio for the same components was at 1 : 1 and 1 : 2. Data for the other components are quoted on the table.

Br.	Fe ₂ O ₃	XO	Omjer kom- ponenata	pH	Fe ₂ O ₃			XO			Uzeto uree g	X
	uzeto g				na- đeno g	razlika		na- đeno g	razlika			
						mg	‰		mg	‰		
1.	0,1175	0,1175	1:1	7,0	0,1176	+0,1	+1	0,1173	-0,2	-2	1,5	Mg
2.	0,0751	0,1499	1:2	6,9	0,0749	-0,2	-3,0	0,1497	-0,2	-1	1,0	
3.	0,1175	0,0585	2:1	7,0	0,1776	+0,1	+0,1	0,0585	0,0	0,0	1,5	
4.	0,1175	0,1174	1:1	7,0	0,1178	+0,3	+2,5	0,1173	-0,1	-0,8	1,5	Ca
5.	0,0588	0,1174	1:2	6,9	0,0591	+0,3	+5	0,1174	0,0	0,0	1	
6.	0,1175	0,0587	2:1	6,7	0,1177	+0,2	+1,7	0,0588	+0,1	+1,7	1,5	
7.	0,1175	0,1175	1:1	6,7	0,1174	-0,1	-1	0,1175	0,0	0,0	1,5	Sr
8.	0,1175	0,2349	1:2	6,9	0,1177	+0,2	+1,7	0,2348	-0,1	-0,4	1,5	
9.	0,1175	0,0591	2:1	6,6	0,1175	0,0	0,0	0,0594	+0,3	+2,5	1,5	
10.	0,1175	0,1176	1:1	7,1	0,1174	-0,1	-1	0,1176	0,0	0,0	1,5	Ba
11.	0,1216	0,2425	1:2	7,1	0,1214	-0,2	-2	0,2423	-0,2	-1	1,5	
12.	0,1175	0,0585	2:1	7,0	0,1177	+0,2	+2	0,0582	-0,2	-2	1,5	

Tablica 3.

Odjeljivanje Cr od Mg, Ca, Sr i Ba. — U sistemu se nalazi po 10 g amonijum nitrata, dok su podaci ostalih komponenata navedeni u tablici.

Table 3.

Separation of Cr from Mg, Ca, Sr and Ba. — The system contains 10 g of ammonium nitrate, data for other components are quoted on the table.

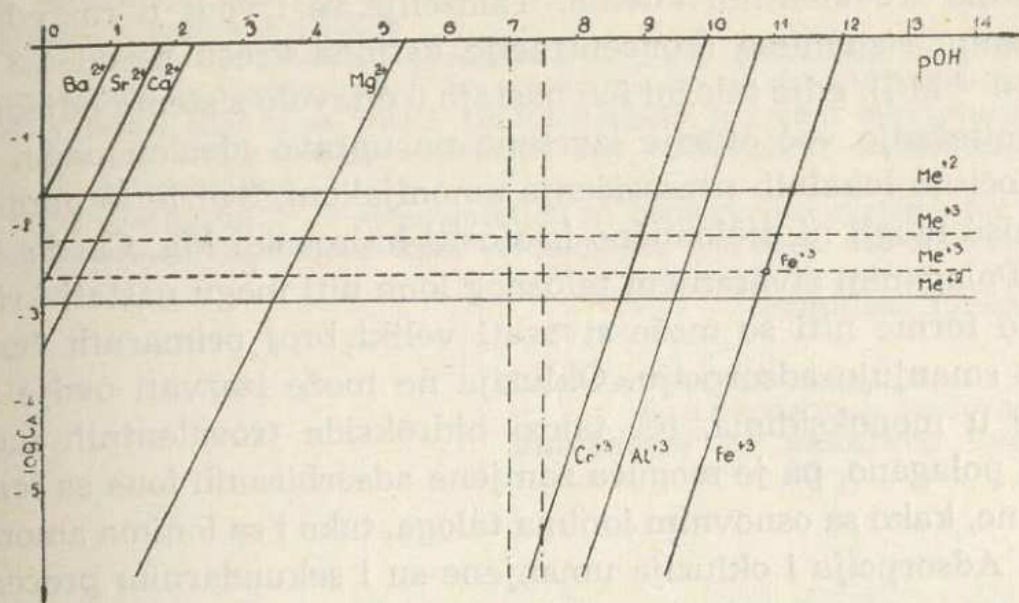
Br.	Cr ₂ O ₃	XO	Omjer kom- ponenata	pH	Cr ₂ O ₃			XO			Uzeto uree g	X
	uzeto g				na- đeno g	razlika		na- đeno g	razlika			
						mg	‰		mg	‰		
1.	0,1032	0,1032	1:1	6,9	0,1032	0,0	0,0	0,1029	-0,3	-2,9	1,7	Mg
2.	0,0765	0,1529	1:2	6,8	0,0763	-0,2	-2,6	0,1525	-0,4	-2,6	1,7	
3.	0,1529	0,0765	2:1	6,9	0,1528	-0,1	-0,7	0,0764	-0,1	-1,3	1,5	
4.	0,1000	0,1000	1:1	6,9	0,1001	+0,1	+0,1	0,0998	-0,2	-2	1,7	Ca
5.	0,1500	0,0750	2:1	7,0	0,1499	-0,1	-0,7	0,0752	+0,2	+2,7	1,7	
6.	0,0750	0,1500	1:2	6,9	0,0751	+0,1	+1,3	0,1498	-0,2	+1,3	1,4	
7.	0,1038	0,1038	1:1	6,7	0,1038	0,0	0,0	0,1038	0,0	0,0	1,5	Sr
8.	0,0769	0,1538	1:2	6,9	0,0770	+0,1	+1,3	0,1537	-0,1	-1,3	1,5	
9.	0,1538	0,0769	2:1	6,9	0,1540	+0,2	+0,7	0,0768	-0,1	-1,3	1,5	
10.	0,1000	0,1000	1:1	7,0	0,0999	-0,1	-1,0	0,0999	-0,1	-1,0	1,5	Ba
11.	0,1000	0,2000	1:2	6,6	0,1002	+0,2	+2,0	0,2003	+0,3	+1,5	1,4	
12.	0,1500	0,0750	2:1	6,9	0,1500	0,0	0,0	0,0750	0,0	0,0	1,7	

ZAKLJUČCI

a) Iz rezultata navedenih u tablicama vidi se, da je moguće potpuno odvojiti seskvioksidi od monoksida urea metodom, gdje taložni ion nastaje postepeno. Pritom se talože samo hidroksidi trovalentnih metala, jer se pkt vrijednosti njihove kreću u granicama od 31 do 36, dok iste vrijednosti za katione amonijum karbonatne grupe iznose od 2,13 do 4,5, a za magnezij 10,8. Taloženje hidroksida Al, Fe i Cr započinje kod nižih pH-vrijednosti (kiselo područje) i traje do neposredne blizine neutralne točke (neobično slabo kiselo područje). Prema tome se ne može desiti, da se seskvioksidi ne bi potpuno istaložili, jer je izoelektrična točka aluminium hidroksida kod $\text{pH} = 7$ (5). Željezo se u formi ferum-3-hidroksida kvantitativno istaložilo već kod $\text{pH} = 6,5$ (6), dok se krom kvantitativno istaložio kod $\text{pH} = 7$, kako smo našim radovima ustanovili.

Potrebni pravci taloženja konstruirani su iz logaritmirane jednadžbe produkta topivosti $\log C_A = \frac{b}{a} \cdot \text{pC}_B = \frac{1}{a} \cdot \text{pk}_t$ (1), gdje je $\log C_A = \log$ koncentracije upotrebljenog kationa, a pC_B je pOH . Taloženje hidroksida pri-

kazano je pravcem (1) koji prolazi kroz točku ($pC_B = \frac{1}{b} \cdot pk_t$, $\log C_A = 0$) sa koeficijentom smjera $\frac{b}{a}$. Presjecište — o — pravca Fe^{+3} sa pravcem $\log C$ od Fe^{+3} — koji je paralelan sa osi apscisa — pokazuje dostignuće k_t za $Fe(OH)_3$ uz dotičnu koncentraciju Fe^{+3} .



Sl. 1. — Grafičko prikazivanje odvajanja Al, Fe i Cr od Mg, Ca, Sr. i Ba metodom uree.

Fig. 1. — Graphs of separation of Al, Fe and Cr from Mg, Ca, Sr and Ba by the urea method.

The needed lines of sedimentation are constructed from the logarithmic equation of the solubility product: $\log C_A = \frac{b}{a} \cdot pC_B - \frac{1}{a} \cdot pk_t$ (1), where is $\log C_A$ the concentration log of the cation used and pC_B is pOH. The sedimentation of our hydroxides is presented with a line (1) passing through the point ($pC_B = \frac{1}{b} \cdot pk_t$, $\log C_A = 0$) with the slope of the line $\frac{b}{a}$. The intersection — o — of line Fe^{+3} with the $\log C$ of Fe^{+3} — which is parallel to the axis of the abscissa — demonstrates the achievement of k_t for $Fe(OH)_3$ at the respective concentration of Fe^{+3} .

- . — . — pH područje u kojem je odvajanje dovršeno (pH area in which separation is completed),
- — — — područje log koncentracije trovalentnih kationa Me^{+3} (area of log concentrations of trivalent cations Me^{+3}),
- područje log koncentracija dvovalentnih kationa Me^{+2} (area of log concentrations of bivalent cations Me^{+2}).

Na grafikonu su označeni samo log najmanjih i najvećih uzetih koncentracija grupa kationa.

Only the log of the smallest and the greatest applied concentrations of groups of cations was plotted.

b) Kod postepenog oslobađanja taložnog iona, u našem slučaju uz pogodan pufer, imamo slučaj asimptotske neutralizacije (iz kiselog

područja u neutralno područje) koja pogoduje potpunosti odvajanja trovalentnih kationa od dvovalentnih kationa, jer reakcija ni u jednom momentu nije bila alkalna. Odvajanje smo, dakle, mogli uspješno izvršiti zato, jer našom metodom održavamo koncentraciju taložnog iona unutar onih granica u kojima se mogu taložiti hidroksidi samo trovalentnih kovina. Taloženje se izvodi u razređenim i ugrižanim sistemima (koncentracije kationa kreću se od $1,3 \cdot 10^{-3}$ do $2,0 \cdot 10^{-2}$ M/l), gdje taložni ion nastaje u čitavom sistemu odjednom, pa je miješanje već otprije izvršeno na upravo idealan način i ne može doći do lokalnih prezasićenja amonijakom. Sve je to garancija da se nisu mogli ni djelomično istaložiti hidroksidi Mg, Ca, Sr i Ba.

c) Polaganim stvaranjem taložnog iona niti mogu nastati kristali skeletne forme niti se može stvarati veliki broj primarnih čestica, što sve smanjuje adsorpciju. Okluzija ne može izazvati ovdje veće gubitke u monoksidima, jer talozi hidroksida trovalentnih metala nastaju polagano, pa je moguća zamjena adsorbiranih iona sa ionima iz otopine, kako sa osnovnim ionima taloga, tako i sa ionima amonijum nitrata. Adsorpcija i okluzija umanjene su i sekundarnim procesima kojima su u našem postupku podvrgnuti istaloženi hidroksidi aluminija, željeza i kroma kao i sastavom metoričkog sloja (7).

LABORATORIJ ZA ANALITIČKU HEMIJU
FILOZOFSKI FAKULTET UNIVERZITET U
SARAJEVU

LITERATURA

1. F. Krleža, M. Savić i J. Kićanović, Glasnik Društva hem. i teh. NR BiH 5 (1956), 55.
2. F. Krleža, Glasnik Društva hem. i teh. NR BiH 6 (1957), 34.
3. F. Krleža, J. Kićanović i V. Marković, Glasnik Društva hem. i teh. NR BiH 6 (1957), 41.
4. Loc. cit., pod 1—3.
5. G. Hägg, Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie (prijevod sa švedskog), Basel 1950, str. 151.
6. B. V. Njekrasov, Neorganska hemija II (prijevod), Beograd 1948, str. 876.
7. B. Težak, Arhiv kem. 21 (1949), 93.

ABSTRACT

Separation of Cations of the Ammoniac Group from Cations of the Ammonium Carbonate Group and Magnesium from homogenous Systems

(A Contribution to the Sedimentation of homogenous Solutions IV.)

by F. Krleža

The separation of aluminum, iron and chromium from magnesium, calcium, strontium and barium was performed by applying the urea method. The sediment ion is produced gradually by means of hydrolysis of the urea

caused by heating a system containing certain components — ammonium nitrate, urea, Y-nitrate and X-nitrate — to cca 100°C for three hours in a glass covered with a watchglass, when the quantity of ammonium nitrate present buffers the reaction of the solutions in the interval of pH values: pH = 6,5 to pH = 7. The sedimented Y-hydroxides (Y = Al, Fe, Cr) are washed with a 2% solution of ammonium nitrate and transferred to Y_2O_3 , while X (Mg, Ca, Sr, Ba) is estimated in the filtrate. With the concentrations used, separation was performed at the ratio of components at 1:1, 1:2, 2:1, expressed in oxides $Y_2O_3:XO$.

Separation is rendered practicable by the difference in pkt in both cation groups by regulation of the concentration of the sediment ion effected by its gradual liberation which simultaneously prevents oversaturation with the same ion and reduced adsorption and occlusion in consequence of the mode of sedimentation.

The practicability of sedimentation in homogenous systems for the scope of separation of monoxides from sesquioxides has been demonstrated.

Primljeno 10 oktobra 1958

LABORATORY OF ANALITICAL CHEMISTRY
PHILOSOPHICAL FACULTY
UNIVERSITY OF SARAJEVO YUGOSLAVIA

PRILOG SPETROMETRISKOM ODREĐIVANJU SILICIJA. III.

Stabilizacija β -oblika silikomolibdenske kiseline kod spektrofotometriskog određivanja silicija

T. Škerlak i T. Ribar

UVOD

U našem drugom saopštenju (1) prikazali smo, pored ostalog, da dodatak etanola vodenoj otopini β -silikomolibdenske kiseline veoma usporava njezin prelaz u α -oblik, a veće koncentracije etanola taj prelaz praktično potpuno zaustavljaju. S druge strane, supstitucija jednog dijela vode alkoholom ne smanjuje primjetno brzinu stvaranja β -silikomolibdenske kiseline u vodenoj otopini. U toku daljih radova, koji su izvršeni u našem laboratoriju, pokazalo se da sposobnost stabilizacije β -oblika ne pripada samo etanolu. Absorpcioni spektar čvrste β -silikomolibdenske kiseline otopljene u etanolu, izopropanolu, acetonu i naravno etanolu, u toku deset dana ostao je nepromijenjen. Uz inače jednake uslove prelazi u vodenoj otopini β -oblik u α -oblik u toku jednog dana, kod sobne temperature, uz odgovarajuću promjenu apsorpcionog spektra.

Sposobnost stabilizacije β -oblika teoretski je veoma interesantna, a pored toga može se praktično koristiti kod fotometriskog određivanja silicija.

U ovom članku želimo da pokažemo, na primjenu fotometriskog određivanja silicija prema Per Enghagu (2), kako se može ta metoda dodatkom metanola poboljšati. Napominjemo, da mogućnost poboljšanja metode određivanja silicija dodatkom tvari koje zadržavaju prelaz β - u α -kiselinu, naravno nije ograničena na čelik.

Određivanje silicija prema Per Enghagu

Kao što mnogi autori predlažu, tako i Per Enghag određuje količinu silicija na osnovu ekstinkcije silikomolibdenske kiseline, koja nastaje poslije dodatka molibdata otopljenom čeliku. Kinetika reakcije između silikata i molibdata ima karakter kinetike konsektivne reakcije. Najprije prevladava stvaranje β -silikomolibdenske kiseline i ekstinkcija »žute boje« raste. I samo stvaranje β -silikomolibdenske kiseline je kompleksna reakcija. Uz uslov niskog pH za brzinu mjerodavni dio reakcije je ravnotežje između molibdenil iona sa jednom anionskom formom jonova molibdena, vjerovatno meta-molibdatnim jonom. Kasnije sve više dolazi do izražaja prelaz β - u α -silikomolibdensku kiselinu i ekstinkcija »žute boje« opada. Uz uslove dovoljno visoke kiselosti probe, kako ne bi ispadali željezni molibdati, silikomolibdenska kiselina se stvara u toku 20 minuta ili čak i više. Želi li se raditi u maksimumu ekstinkcije, što je povoljno, jer oko ekstrema naravno ekstinkcija najmanje varira, treba čekati bar 20 minuta. Želili se to vrijeme skratiti kod obične temperature i poslije dodatka molibdata čekati manje, na primjer 6 minuta, onda treba, pošto smo sada van ekstrema ekstinkcije pa se ekstinkcija vremenski još prilično mijenja, vrijeme kontrolisati unutar nekoliko sekundi. Per Enghag-ova modifikacija već postojećih metoda je rezultat ispitivanja uticaja temperature na brzinu stvaranja i prelaza u α -oblik β -silikomolibdenske kiseline. Enghag je našao, da se pri 100°C β -silikomolibdenska kiselina stvara manje od dva minuta, ali je ubrzan i njen prelaz u α -oblik. Zato Enghag predlaže, da se proba drži na 100°C $1,5 \pm 0,5$ minuta barem kod uzoraka sa višim sadržajem silicija, dok se može kod niskog sadržaja vremenska tolerancija povećati. Svoju metodiku je Enghag primijenio na nelegirane kao i legirane čelike i na sirovo željezo.

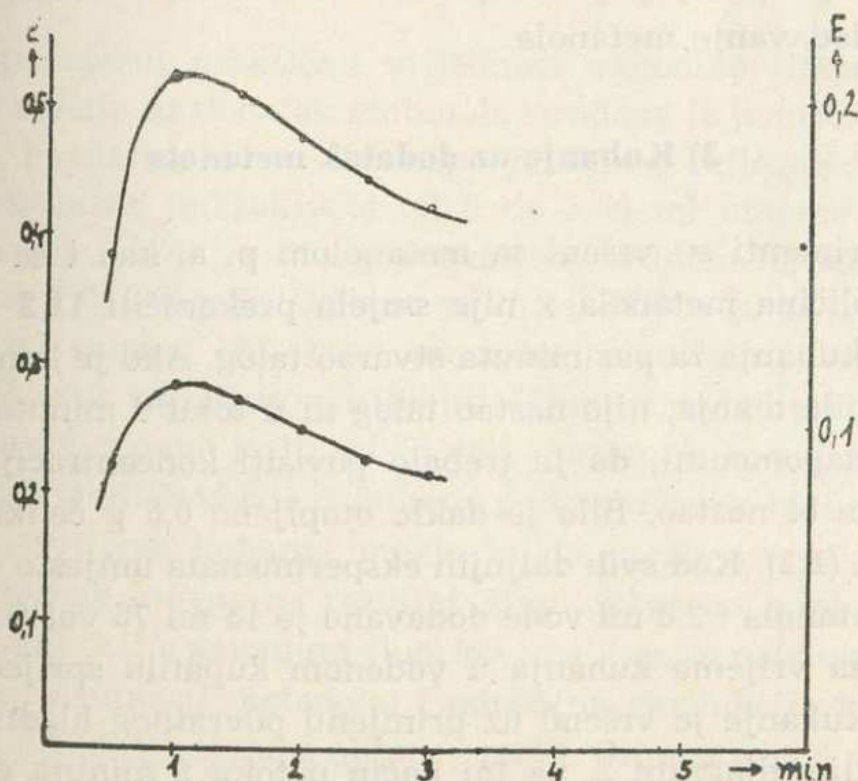
Ispitali smo najprije uticaj vremena kuhanja u vodenom kupatilu poslije dodatka molibdata pridržavajući se Per Enghagovih propisa. Kako smo tu našli da ekstinkcija u intervalu $1,5 \pm 0,5$ minuta, tj. od 1—2 minute prilično opada, ispitali smo mogućnost stabilizacije uz dodatak etanola i metanola. Kako smo dodatkom metanola postigli zadovoljavajuću stabilizaciju provjerili smo naš način rada na seriji čelika poznatog sadržaja silicija, poslije postavljanja baždarnog dijagrama pomoću »sintetskih čelika«, tj. dodavajući otopini željeza p. a. u HNO_3 , standardne otopine silikata.

EKSPERIMENTALNI DIO

1) Uticaj vremena kuhanja u vodenom kupatilu na ekstinkciju kod 4.000 i 4.400 Å kod rada po metodici Per Enghag-a

U 250 ml mjernom sudu otopljeno je 0,5 g ugljičnog čelika u 75 ml $3nHNO_3$ uz zagrijavanje na plameniku. Odmah poslije otapanja, još vruća otopina oksidira se sa 5 ml svježe pripremljene 12%-tne otopine $(NH_4)_2S_2O_8$ p. a., uz kuhanje 1 minut. Otopina se ohladi, dopuni do marke i promiješa. Otpipetirane su dvije porcije od 25 ml u erlemajerski sud od 100 ml (Enghag je tu primjenjivao čaše od 150 ml). Jednom alikvotu dodano je 5 ml 8%-tne otopine amonijum-paramolibdata p. a. Proba je stavljena u vodenom kupatilu za 0,5; 1; 1,5; 2,5 odnosno 3 minute, zatim brzo ohlađena tekućom vodom. Par minuta poslije ohlađenja, a neposredno prije mjerenja ekstinkcije, dodano je 10 ml filtrirane 2,4%-tne otopine natrium fluorida p. a. Kao slijepa proba primjenjivan je drugi alikvot, kome je najprije dodano 10 ml natrium fluorida, a poslije toga 5 ml otopine molibdata.

Ekstinkcija je mjerena na spektrofotometru Unicam S. P. 500 u staklenim kivetama 10,00 mm, kod 4.000 i 4.400 Å kod sobne temperature naprama slijepoj probi. Probe su vršene sa različitim



Dijagram 1 — Ekstinkcija kao funkcija vremena kuhanja kod metodike Per Enghag. Ugljični čelik sa 0,57% Si. Gornja kriva 4.000 Å, donja 4.400 Å. Za gornju krivu važi lijeva skala, a za donju desna skala ekstinkcije.

ugljičnim čelicima. Kao karakterističan primjer na dijagramu 1 dajemo rezultate dobivene sa čelikom šarža broj 3594 Titovih zavoda Litostroj sa 0,57% Si.

Maksimalna ekstinkcija kod 4.000 Å iznosi 0,520, a kod 4.400 Å 0,113. U intervalu od 1 do 2 minute one opadaju na 0,472 odnosno 0,099, tj. za 9,2% odnosno za 12%.

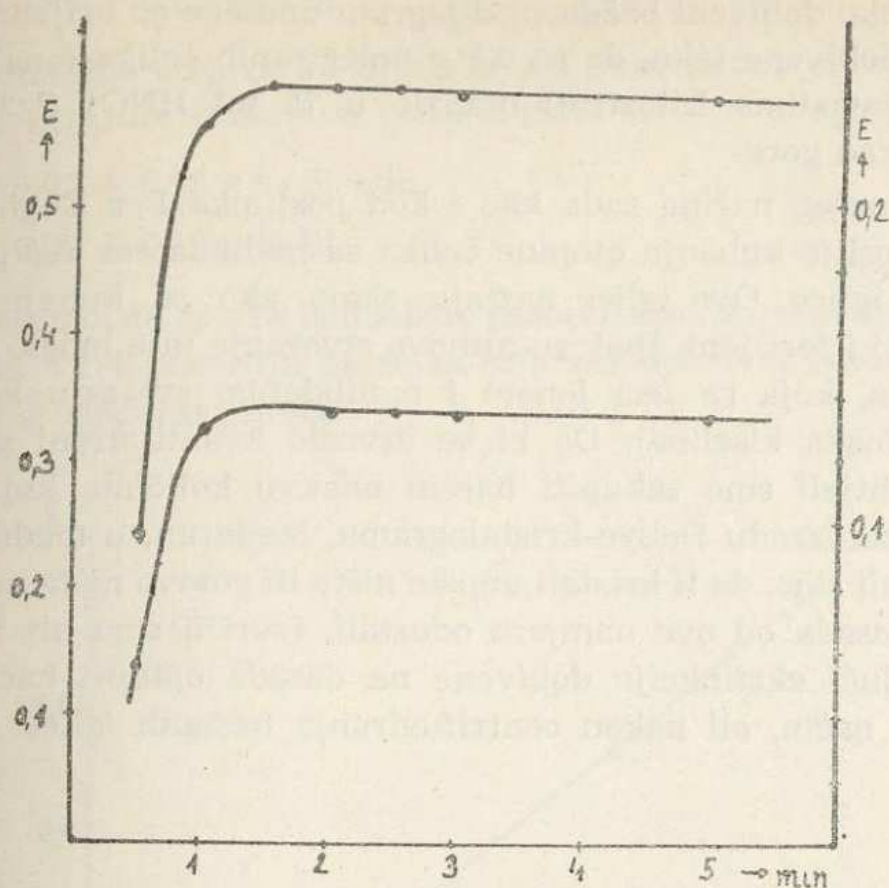
Napominjemo da smo već tu primijetili, da se kod kuhanja stvara minimalna količina prozračnih kristalića, koji međutim na mjerenje ekstinkcije praktički ne utiču.

2) Kuhanje uz dodatak etanola

Da bi se kuhanje moglo obaviti uz dodatak etanola, a da se time ne bi uticalo na konačno razređenje probe, kod prijašnjeg načina rada, odstupa se u sljedećem: poslije otapanja čelika i oksidacije, otopina se razblaži na 100,0 ml i uzmu za probu i slijepu probu alikvoti od 10,00 ml. Njima se prije dodatka molibdata doda x ml 96% alkohola i 15 — x ml vode. Međutim, ako je x bio ravan 5 ml, kod kuhanja poslije pola minute dolazi do stvaranja žućkasto bijelog taloga. Pošto manje koncentracije etanola ne stabiliziraju u dovoljnoj mjeri, daljnji pokušaji sa etanolom nisu vršeni, nego smo prešli na dodavanje metanola.

3) Kuhanje uz dodatak metanola

Eksperimenti su vršeni sa metanolom p. a. kao i sa etanolom. Dodana količina metanola x nije smjela prekoračiti 11,2 ml, jer se inače kod kuhanja za par minuta stvarao talog. Ako je koncentracija metanola bila manja, nije nastao talog ni u toku 9 minuta. Moramo međutim napomenuti, da je trebalo povišiti koncentraciju kiseline da talog ne bi nastao. Bilo je dakle otopljeno 0,5 g čelika u 75 ml HNO_3 p. a. (1:2). Kod svih daljnjih eksperimenata umjesto dodavanja 11,2 ml metanola i 3,8 ml vode dodavano je 15 ml 75 vol% metanola. Da bi se za vrijeme kuhanja u vodenom kupatilu spriječili gubici metanola kuhanje je vršeno uz primjenu povratnog hladnjaka. Kao što prikazuje dijagram 2, na taj način u toku 9 minuta ekstinkcija samo minimalno opada i to opadanje jedva prelazi eksperimentalnu grešku.



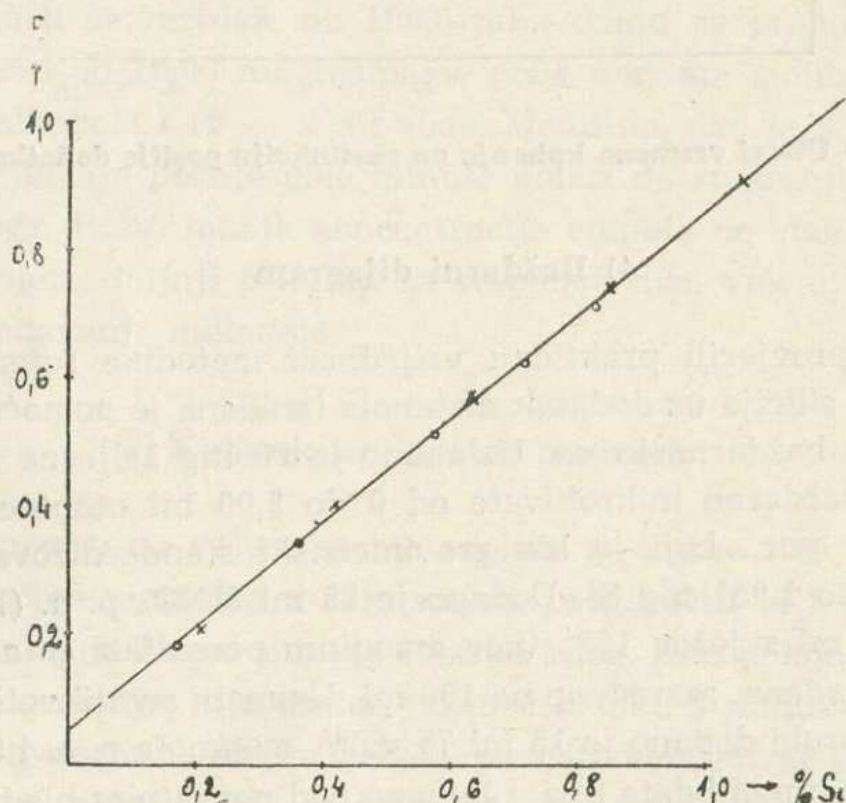
Dijagram 2 — Uticaj vremena kuhanja na ekstinkciju poslije dodatka metanola.

4) Baždarni dijagram

Da bi provjerili praktičnu vrijednost metodike fotometriskog određivanja silicija uz dodatak metanola izrađena je pomoću »sintetskih« čelika baždarna kriva. Uzimamo je 50 mg željezne žice p. a. dodano iz baždarne mikrokivete od 0 do 5,00 ml otopine natrium metasilikata pur., koji je bio gravimetriski standardizovan. Svaki ml je sadržao 1,051 mg Si. Dodano je 75 ml HNO_3 p. a. (1:2), oksidisano sa 5 ml svježeg 12%-tnog amonijum persulfata p. a., kuhano 1 minut, ohlađeno, razređeno na 100 ml. Uzimani su alikvoti od 10,00 ml; svakoj probi dodano je 15 ml 75 vol% metanola p. a. i 5 ml 8%-tnog amonijum molibdata p. a. i kuhano pod povratnim hladnjakom 3 minuta. Ovo vrijeme kuhanja moglo bi da varira između 2 do 8 minuta bez bitnog uticaja na rezultat. Brzo ohlađenoj probi dodano je 10 ml otopine 2,1% amonijum fluorida p. a. (jer se natrium fluorid loše otapa u prisutnosti metanola) i određena ekstinkcija kod 4.400 odnosno kod 4.000 Å naprama slijepoj probi. Slijepa proba dobivena je dodavanjem istih količina i koncentracija reagenata, samo je fluorid dodan prije molibdata i poslije nije kuhano.

U ovako dobiveni baždarni dijagram unesene su vrijednosti ekstinkcija, dobivene tako, da se 0,5 g nelegiranih čelika (analizirani u Titovim zavodima Litostroj) otapalo u 75 ml HNO_3 (1:2) i dalje tretiralo kao gore.

Kod našeg načina rada kao i kod postupka Per Enghaga izlučuju se poslije kuhanja otopine čelika sa molibdatom već pomenute bezbojne iglice. Ove iglice nastaju samo ako se kuhaju zajedno molibdatni i feri joni. Ipak se njihovo stvaranje nije moglo spriječiti sredstvima, koja sa feri jonom i molibdatom stvaraju komplekse (citrat, vinska kiselina). Da bi se utvrdio kvantitativni sastav tih kristala, htjeli smo sakupiti barem onakvu količinu, koja bi bila dovoljna za izradu Debye-kristalograma. Međutim, u međuvremenu konstatirali smo, da ti kristali uopšte ništa ili gotovo ništa ne smetaju pa smo zasada od ove namjere odustali. Izvršili smo niz mjerenja, uspoređujući ekstinkcije dobivene na dosada opisani način, kao i na sličan način, ali nakon centrifugiranja nastalih iglica. Obadvije



Dijagram 3 — Baždarni pravac. Zavisnost ekstinkcije kod 4.000 Å o postotku Si u čeliku. Zvezdice se odnose na sintetske čelike, krugovi na čelike »Litostroj«. Bez centrifugiranja.

vrste mjerenja su se potpuno slagale. Tako iznosi jednadžba za grafikon zavisnosti ekstinkcije kod 4.000 Å o procentualnom sadržaju Si u čeliku na dijagramu 3 koji je dobiven bez centrifugiranja:

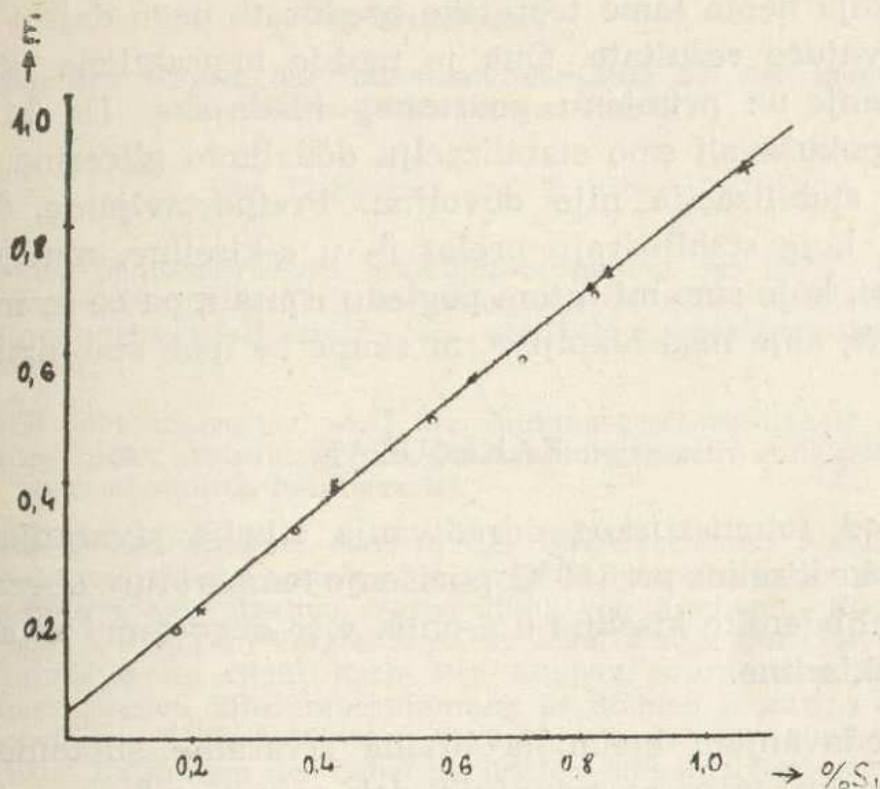
$$E = 0,05 + 0,82 \times \% \text{ Si}$$

a ova jednađžba odgovara i dijagramu 4 dobivenom uz centrifugiranje. Odgovarajuće krive kod valne dužine 4.400 Å imaju jednađžbe:

$$E = 0,02 + 0,18 \times \% \text{ Si} \text{ odn.}$$

$$E = 0,02 + 0,19 \times \% \text{ Si}$$

(napominjemo, da su ove jednađžbe postavljene na osnovu grafikona). Dijagrami 3 i 4 pokazuju da se sa čelicima dobiveni rezultati dobro uklapaju u baždarni pravac.



Dijagram 4 — Kao dijagram 3 uz centrifugiranje.

DISKUSIJA

Dijagram broj 1 pokazuje da je opadanje ekstinkcije kod načina rada Per Enghaga u vremenu od 1 do 2 minute primjetno. Pošto je relativno opadanje ekstinkcije kod 4.400 Å veće nego kod 4.000 Å potvrđuje se pretpostavka da se tu ne radi o prelazu silicijeve kiseline u polimerni, nereaktivni oblik, nego o prelazu β -silikomolibdenske u α -oblik. Spektri ovih kiselina kod 4.400 Å više se razlikuju nego kod 4.000 Å. Pošto traje stvaranje silikomolibdenske kiseline kod sobne temperature oko 20 minuta, a kod 100°C oko 1 minut, a prelaz β -oblika u α -oblik cca 20 časova, a kod 100°C cca 20 minuta (ova je ocjena ekstrapolirana vrijednost), slijedi da povišenje temperature

ubrzava prelaz jednog oblika u drugi oko 3 puta više nego nastanak silikomolibdenske kiseline. To drugim riječima znači, da ima prelaz višu energiju aktivacije. Samo povišenje temperature prema tome doduše skraćuje vrijeme postizavanja maksimuma ekstinkcije, ali su tu moguće greške usljed prelaza β -oblika u α -oblik veće, ne samo apsolutno — jer tu treba brže raditi — nego i relativno, jer brzina prelaza brže raste nego stvaranje kompleksa. Kod našeg načina rada, međutim, brzina stvaranja kompleksa naraste isto tako kao i kod Enghaga, ali je brzina prelaza daleko manja.

Baždarne krive pokazuju da se dodavanjem alkohola dobiva metoda, koja nema samo teoretske prednosti, nego daje i praktično zadovoljavajuće rezultate. Ona je možda nepraktična utoliko, jer traži kuhanje uz primjenu povratnog hladnjaka. Da bi se tome izbjeglo, pokušavali smo stabilizaciju dodatkom glicerina, međutim dobivena stabilizacija nije dovoljna. Pretpostavljamo, da je broj supstanci, koje stabiliziraju prelaz β - u α -kiseline, mnogo veći od broja tvari, koje smo mi u tom pogledu ispitali, pa će se možda naći takve tvari, koje nisu hlapljive, ni skupe pa ipak stabiliziraju.

ZAKLJUČAK

1) Kod fotometriskog određivanja silicija stvaranjem silikomolibdenske kiseline pri 100°C , povišenje temperature ubrzava prelaz β -silikomolibdenske kiseline u α -oblik više nego samo stvaranje ove heteropolikiseline.

2) Dodavanjem metanola brzina stvaranje silikomolibdenske kiseline praktično se ne smanjuje, dok se prelaz β - u α -oblik bitno smanjuje.

3) Dodavajući metanol prije kuhanja otopljenog čelika sa molibdatom i uz izvjesne druge manje promjene u radu (povećana kiselost, primjena amonijum fluorida umjesto natrijum fluorida i dr.) naprama modifikaciji Per Enghaga, dobili smo metodu spektrofotometriskog određivanja silicija u ugljičnim čelicima, koja daje zadovoljavajuće rezultate. Njeni rezultati su u intervalu od 2 do 9 minuta praktično nezavisni o vremenu kuhanja.

4) Dodavanjem tvari za stabilizaciju β -oblika silikomolibdenske kiseline moći će se poboljšati određivanje silicija i u drugim tvarima.

HEMIJSKI INSTITUT
FILOZOFSKOG FAKULTETA
SARAJEVO

LITERATURA

- 1) T. Škerlak, M. Glavaš i T. Ribar, Glasnik društva hemičara NR BiH, br. 5 (1956), 43.
- 2) P. Enghag, Jernkontoretsk Annaler, 138 (1954), 404.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Beitrag zur photometrischen Siliziumbestimmung

(3. Mitteilung)

Stabilisation der β -Form der Silikomolybdänsäure bei der spektrophotometrischen Siliziumbestimmung

Von T. Škerlak und T. Ribar

1) Bei der photometrischen Siliziumbestimmung um 100°C, wird durch die Temperaturerhöhung die Umwandlungsgeschwindigkeit der β - in α -Silikomolybdänsäure mehr beschleunigt, als die Bildungsgeschwindigkeit dieser Heteropolysäure.

2) Durch Methanolzusatz wird die Bildungsgeschwindigkeit der Silikomolybdänsäure nicht beeinflusst, die Umwandlungsgeschwindigkeit der β - in die α -Form aber wesentlich herabgesetzt.

3) Durch Methanolzusatz dem in der Säure gelösten Stahle vor dem Molybdatzusatz und einigen anderen kleineren Änderungen in der Arbeitsweise (vegrösserte Säurenkonzentration, Verwendung von Ammoniumfluorid anstatt Natriumfluorid, u. a. m.) im Vergleich zu der Modifikation der photometrischen Siliziumbestimmung im Stahl nach Per Enghag, wurde eine Methode der spektrophotometrischen Siliziumbestimmung in Stählen erhalten, bei der die Kochdauer zwischen 2 bis 9 Minuten variiert werden kann ohne praktischen Einfluss auf die Extinktion der dabei gebildeten Silikomolybdänsäure.

4) Durch Zusatz von Stoffen, die die β -Form der Silikomolybdänsäure stabilisieren wird die spektrophotometrische Siliziumbestimmung auch in anderen Stoffen verbessert werden können.

Primljeno 3 novembra 1958

CHEMISCHES INSTITUT
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
SARAJEVO

UTICAJ STRANIH PRIMJESA NA KEMILUMINESCENCIJU LUMINOLA. I.

Uticaj porfirina na luminescenciju luminola

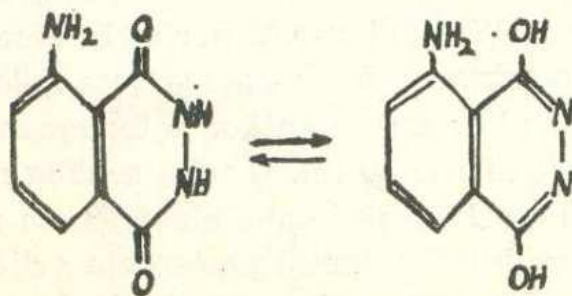
M. Deželić i M. Mehmedić

Istom u novije vrijeme moglo se započeti sa sistematskim ispitivanjem kemiluminescencije kao vrste »hladne« svjetlosti, kada je otkriveno nekoliko sintetskih organskih spojeva, koji pokazuju izrazitu kemiluminescenciju. Među tim spojevima ističu se derivati ftalne kiseline, a napose hidrazid 3-amino-ftalne kiseline nazvan *l u m i n o l* (1).

Otopine luminola imaju osobito lijepu plavu kemiluminescenciju (2, 3). Pri ovome posebna važnost se pridaje uticaju stranih primjesa koje kataliziraju ili inhibiraju luminolsku reakciju (4, 5).

Među naučnicima koji su doprinijeli poznavanju luminolske reakcije naročito se ističu W. Lommel, H. O. Albrecht, E. H. Huntres, K. Gleu, W. Specht, H. D. K. Drew, B. Tamamushi, O. Schales, B. J. Sveshnikov, E. N. Harvey, E. Baur, H. Kautsky i K. H. Kaiser, a u našoj zemlji K. Weber sa saradnicima.

Luminol je blijedožuta praškasta supstanca konstitucione formule:



Prema Gleu i Pfandstielu (4) javlja se u dvije izomerne forme i to u »keto« ispravnije laktam formi, koja je postojana u kiseloj sredini, i »enol« ili laktim formi, koja je postojana u baznoj sredini.

Slabo kisele otopine luminola plavo fluoresciraju, a alkalijske otopine uz dodatak oksidacionih sredstava emituju blijedoplavu svjetlost kako je prvi zapazio H. O. Albrecht (2). Intenzitet svjetlosti se jako povećava ako se otopini dodaju neki katalizatori, na pr., hemin (6).

Luminol se upotrebljava u analitičkoj kemiji za detekciju peroksida, jona željeza, bakra, kobalta i cijanida (7). Značajna primjena luminola je u dokazivanju tragova krvi u forenzičke svrhe, što je i dalo povoda za ova naša istraživanja. Nekada se mislilo da samo hemin i hemoglobin kataliziraju luminolsku reakciju. Kasnije se našlo da kompleksno vezano željezo, a i razni drugi spojevi, djeluju katalitički na kemiluminescenciju luminola.

Bilo je od interesa da se istraži da li katalitičko djelovanje hemina odnosno hemoglobina, koji najjače kataliziraju kemiluminescenciju luminola, potječe od kompleksno vezanog željeza ili djeluje i porfinski sistem hemina na kemiluminescenciju. U literaturi, koja nam je bila pristupačna, nisu objavljeni radovi o djelovanju porfirina na kemiluminescenciju luminola (8).

Ovim radom je obuhvaćeno ispitivanje uticaja porfirina (etio-porfirina, mezoporfirin-dimetil estera i 2, 3, 5, 8-tetrametil-1, 4-dipropil-6, 7-dipropionska kiselina porfin) na luminolsku reakciju kataliziranu sa K-fericijanidom. Mjerena je relativna vrijednost intenziteta kemiluminescencije u zavisnosti od vremena reakcije kod odsutnosti, odnosno prisutnosti porfirina različite koncentracije.

EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenja smo vršili fotoelektričnom aparaturom, koju je opisao K. Weber (9), a koja se sastojala od jednog selenskog fotoelementa promjera 60 mm, firme B. Lange, Berlin i jednog osjetljivog zrcalnog galvanometra firme W. Kauhausen, Berlin-Dahlem (osjetljivost veća od $1 \cdot 10^{-8}$ amp. po sektoru). Reakciona smjesa nalazila se u staklenoj čaši od 100 ml iznad samog selenskog fotoelementa. Volumen reakcije smjese bio je stalno 50 ml. U toku svakog mjerenja reakcione komponente su intenzivno miješane električnom mješalicom. Očitavanja su vršena svakih 5 sekundi praćenjem svijetle tačke na skali. Rad se obavljao u zamračenoj prostoriji kod temperature $24 \pm 1^\circ\text{C}$.

Za izvođenje eksperimenata prethodno su napravljene sljedeće otopine: luminol konc. 4×10^{-3} Mol/l u NaOH konc. 4×10^{-1} Mol/l; H_2O_2 konc. $1,76 \times 10^{-1}$ Mol/l; $K_4Fe(CN)_6$ konc. 4×10^{-2} Mol/l i naprijed navedeni porfirini u konc. $1,80 \times 10^{-4}$ u piridinu.

Stalnu reakcionu smjesu, kao i reakcione smjese sa dodatkom porfirina, pripremali smo tako, da smo u čaši od 100 ml odgovarajuću volumnu količinu komponenata, ovisno o njihovoj koncentraciji, dopunili destilovanom vodom do 50 ml (ukupan volumen reakcione smjese bio je uvijek stalan).

Reakcione komponente se dodaju određenim redom i to: 1. luminol, 2. vodikov peroksid, 3. destilovana voda, 4. katalizator ili 1. luminol, 2. vodikov peroksid, 3. destilovana voda, 4 inhibitor i 5. katalizator. Katalizator se dodaje neposredno pred početak mjerenja.

Tabela I

Podaci o mjerenju intenziteta luminescencije (G)
Daten über die Messung der Lumineszenzintensität

Mol/l	sek G	10	20	30	40	50	60
Stalna reakciona smjesa (Ständige Reaktionsmischung)							
	86,5	57	42,5	34	27	20,7	15
Piridin (Pyridin)							
$6,21 \times 10^{-2}$	66	35,5	25	18,4	13	7,5	2
$1,24 \times 10^{-1}$	50,3	27	17	10,5	6	1	—
$1,86 \times 10^{-1}$	37	19	10	4	—	—	—
$2,48 \times 10^{-1}$	28,5	14	6	—	—	—	—
Etioporfin (Ätioporphyrin)							
$5,4 \times 10^{-7}$	63,5	37	25	17	10,5	4	—
$1,8 \times 10^{-6}$	48,5	26,7	14,7	7	—	—	—
$1,66 \times 10^{-5}$	33,5	17,3	4,5	—	—	—	—
$2,1 \times 10^{-5}$	27,2	12	0	—	—	—	—
Mezoporfin dimetilestar (Mesoporphyrin)							
$5,4 \times 10^{-7}$	61	35	25	19	14,5	10	6
$1,8 \times 10^{-6}$	43	25	16	11	7	3	—
$1,66 \times 10^{-5}$	31	16,5	8,8	3,5	1	—	—
$2,1 \times 10^{-5}$	24,2	10,5	4,5	0	—	—	—
2, 3, 5, 8-Tetrametil-1, 4-dipropil-6-, 7-dipropionska kiselina-porfin							
$5,4 \times 10^{-7}$	47	30,5	21,4	15	12,5	9,3	8
$1,8 \times 10^{-6}$	35	23	15,3	10,5	7	5	2,5
$1,66 \times 10^{-5}$	30	17	11,5	6,2	2,7	0,5	—
$2,1 \times 10^{-5}$	23	14,5	7	1,5	—	—	—

G = Otklon galvanometra (Galvanometerablenkung).

Radi upoređivanja najprije je izmjeren intenzitet kemiluminescencije (G) u zavisnosti o vremenu (t) stalne reakcije smjese, koja je pri svim ostalim mjerenjima bila uvijek ista, a sastojala se od 4×10^{-2} Mol/l luminola, 4×10^{-2} Mol/l NaOH, $1,76 \times 10^{-2}$ Mol/l H_2O_2 i 8×10^{-4} Mol/l $K_4Fe(CN)_6$.

Pošto smo porfirine otopili u piridinu, ispitali smo uticaj piridina na kemiluminescenciju luminola kataliziranu sa K-fericijanidom, da bi što bolje mogli vidjeti stvaran uticaj porfirina. Mjerenje uticaja piridina na kemiluminescenciju luminola vršili smo u istim koncentracijama sa kojima je piridin učestvovao kao otapalo pri mjerenjima porfirina kod luminolske reakcije.

Nakon toga smo mjerili uticaj navedenih porfirina otopljenih u piridinu na kemiluminescenciju luminola kataliziranu sa K-fericijanidom. Mjerenja smo vršili sa po četiri razne koncentracije porfirina. Rezultati mjerenja su sadržani u tabeli I (maksimalni otklon galvanometra G: odmah, nakon 10, 20, 30, 40, 50 i 60 sekunda).

Iz tabele I se vidi da uporedo sa povećanjem koncentracije piridina i porfirina opada maksimalna intenzitet svijetla kemiluminescencije luminola i to različito za razne porfirine.

Koliki je stepen inhibicije kod dodatka piridina i porfirina otopljenih u piridinu u odnosu na neinhibiranu luminolsku reakciju pokazuje tabela II.

Tabela II

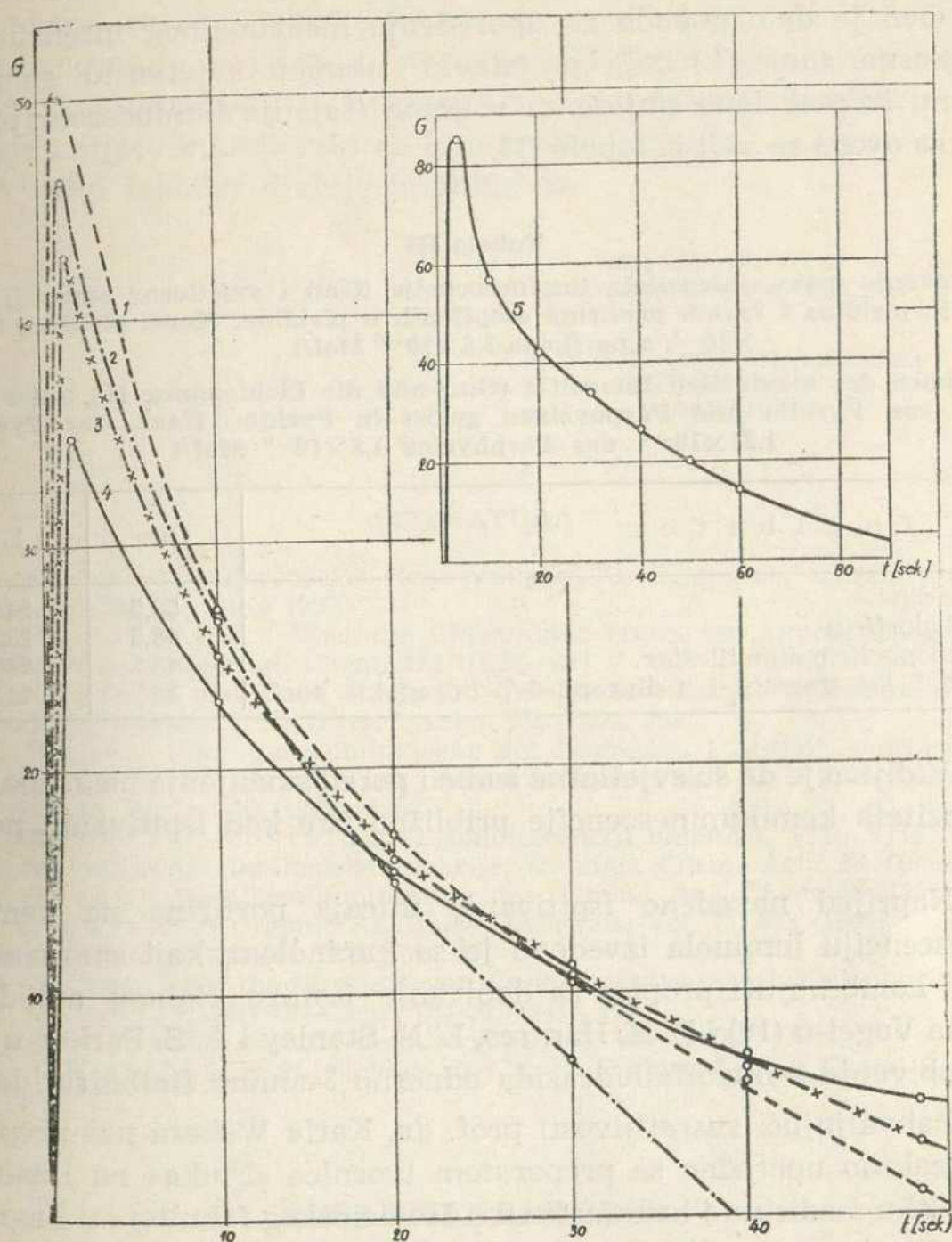
Upoređenje maksimalnog intenziteta (Gm) neinhibirane i inhibirane luminolske reakcije dodatkom raznih koncentracija piridina i porfirina otopljenih u piridinu

Vergleich der maximalen Intensität (Gm) der nichtinhibierten und der inhibierten Luminolreaktion nach Zugabe von Porphyrinlösungen verschiedener Konzentrationen in Pyridin

Piridin			Porfirin Mol/l x10 ⁻³	Etioporfirin		Mezoporfirin dimetilestar		2, 3, 5, 8-tetra 1, 4-diprop. . .	
Mol/l x10 ⁻¹	Gm			Gm					
	očit. Ables.	%		očit. Ables.	%	očit. Ables.	%	očit. Ables.	%
—	86,5	100	—	86,5	100	86,5	100	86,5	100
0,621	66,0	76,3	0,54	63,5	73,4	61,0	70,5	47,0	54,3
1,240	50,5	52,0	1,80	48,5	56,0	43,0	49,7	35,0	40,4
1,860	37,0	42,7	16,60	35,3	41,0	31,0	35,8	30,0	34,5
2,480	28,5	32,9	21,00	27,2	31,4	24,2	27,8	23,0	26,6

Za čitanje tabele II treba imati u vidu da piridin i odgovarajući porfirin djeluju uporedo u koncentracijama horizontalnih kolona, jer su porfirini otopljeni u piridinu.

Na osnovu naprijed navedenih mjerenja prikazanih u tabeli I, konstruisan je dijagram br. 1, koji uporedno prikazuje razlike u uticaju ispitivanih porfirina otopljenih u piridinu uz jednake koncentracije.



Sl. 1 — Dijagram br. 1: Uporedni prikaz djelovanja porfirina otopljenih u piridinu na kemiluminescenciju luminola; sam piridin (1), etioporfirin (2), mezo-porfirin-dimetil-ester (3), 2, 3, 5, 8-tetrametil-1, 4-dipropil-6, 7-dipropionska kiselina-porfin (4) i stalna reakciona smjesa bez dodatka porfirina i piridina (5). Koncentracije porfirina su $1,08 \times 10^{-6}$ Mol/l, a piridina $1,24 \times 10^{-1}$ Mol/l.

Fig. 1 — Diagram No 1: Vergleichende Darstellung der Wirkung der Porphyrine in Pyridinlösungen auf die Chemiluminescenz des Luminols; Pyridin (1), Ätioporphyrin (2), Mesoporphyrin-dimethyl-ester (3), 2, 3, 5, 8-Tetramethyl-1, 4-dipropyl-6, 7-dipropionsäure-porphin (4), Standardreaktionsmischung ohne Porphyrinzugabe (5). — Die Konzentration von Porphyrinen war $1,08 \times 10^{-6}$ Mol/l, von Pyridin $1,24 \times 10^{-1}$ Mol/l.

Eksperimentalni podaci pokazuju da etioporfirin ima najslabije inhibitorsko djelovanje, mezoporfirin dimetilestar nešto jače, a najjače djeluje 2, 3, 5, 8-tetrametil-1, 4-dipropil-6, 7-dipropionska kiselina — porfin.

Ovo je dalo povoda za upoređenje maksimalnog intenziteta i svjetlosne sume (L) koja pretstavlja ukupnu svjetlosnu energiju isijanu iz reakcione smjese za vrijeme trajanja luminescencije (5). Prikaz ovoga se vidi iz tabele III.

Tabela III

Upoređenje maks. intenziteta luminescencije (Gm) i svjetlosne sume (L) pri uticaju piridina i raznih porfirina otopljenih u piridinu. Konz. piridina $1,24 \times 10^{-1}$, a porfirina $1,8 \times 10^{-6}$ Mol/l

Vergleich der maximalen Intensität (Gm) und die Lichtsumme (L) unter Einfluss von Pyridin und Porphyrinen gelöst in Pyridin. Konz. des Pyridins $1,24 \times 10^{-1}$, des Porphyrins $1,8 \times 10^{-6}$ Mol/l

I n h i b i t o r	Gm	L
Piridin	50,5	2485
Etioporfirin	48,5	2388
Mezoporfirin dimetilestar	43	2408
2, 3, 5, 8-tetrametil-1, 4-dipropil-6-7-diprop. kis. porf.	35	2412

Vidljivo je da su svjetlosne sume i pored smanjenja maksimalnog intenziteta kemiluminescencije približno iste kod ispitivanih porfirina.

Naprijed navedeno ispitivanje uticaja porfirina na kemiluminescenciju luminola izvedeno je sa luminolom, koji smo sintetizirali kombinujući propise za dobivanje 3-nitro ftalnog anhidrida prema Vogel-u (10) i E. H. Hantres, L. N. Stanley i A. S. Parker-u (11) za dobivanje 3-nitroftalhidrazida odnosno 3-amino ftalhidrazida.

Zahvaljujući susretljivosti prof. dr. Karla Webera naš preparat je egzaktno upoređen sa preparatom tvornice »Fluka« na Institutu za sudsku medicinu i kriminalistiku Medicinskog fakulteta u Zagrebu pri čemu je ustanovljeno da je intenzitet svjetla kemiluminescencije našeg luminola, pod istim okolnostima, nešto malo slabiji nego kod preparata tvornice »Fluka«, ali da se uspješno može upotrebiti za izvođenje luminolske reakcije.

ZAKLJUČAK

Katalitičko djelovanje hemina, odnosno hemoglobina na luminescenciju luminola odnosi se isključivo na kompleksno vezano

željezo u porfinskom sistemu, a ne na porfirine, koji djeluju pače inhibitorski na luminolsku reakciju.

Porfirini smanjuju maksimalni intenzitet kemiluminescencije luminola, u prisustvu K-fericijanida kao katalizatora, a suma svjetlosti ostaje približno ista.

Postoji razlika između djelovanja raznih porfirina. Tako etio-porfin djeluje najslabije, mezoporfin-dimetil-estar nešto jače, a 2, 3, 5, 8-tetrametil-1, 4-dipropil-6, 7-dipropioska kiselina-porfin djeluje najjače inhibitorski na luminolsku reakciju.

Piridin također djeluje inhibitorski.

HEMISKI INSTITUT
FILOZOFSKOG FAKULTETA

1

ZAVOD ZA KRIMINALISTIČKA
ISTRAŽIVANJA
U SARAJEVU

LITERATURA

1. A. Etienne: Heterocyclos Hexaminiques, V. Grignards, Chimie organique, p. 1134 ff., Paris 1952.
2. H. O. Albrecht: Über die Chemiluminescenz des Aminophthalsäurehydrazids, Z. physikal. Chem. **136** (1928), 321.
3. H. Kautsky und K. H. Kaiser: Luminescenzanalyse chemilumineszierender Lösungen I., Z. Naturforschg. **5b** (1950), 353.
4. K. Weber: Über die Luminescenz des Luminols, I Mitteil. Einfluss der Aciditet und die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Fluorescenz des Luminols, Berlin, **75** (1942), 565.
5. K. Weber i R. Kostelac: O luminescenciji luminola, VIII. Vrlo djelotvorna inhibicija luminolske reakcije, Croatica Chem. Acta **23** (1956), 33.
6. W. Specht: Die Chemiluminescenz des Hämins, Ang. Chem. **50** (1937), 155.
7. F. J. Welcher: Organic Analytical Reagents, Vol. II, 393 (1947).
8. Chem. Abst. od godišta 1928 do 1957.
9. K. Weber: Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Luminescenz Luzigenins I., Z. physik. Chem. (B) **50** (1941), 100.
10. Vogel: Practical organic chemistry, st. 966, VII, 1955.
11. E. A. Huntres, L. N. Stenley und A. S. Parker, J. Am. Chem. Soc. **56** (1934), 241.

ZUSAMMENFASSUNG

Über den Einfluss von Fremdstoffen auf die Chemiluminescenz des Luminols.
I. — Einfluss der Porphyrine auf die Luminescenz des Luminols

M. Deželić und M. Mehmedić

Wie bekannt katalysiert Hämin oder Hämoglobin die intensive blaue Luminescenz des Luminols. Ebenfalls katalysiert die Luminolreaktion komplex gebundenes Eisen, z. B., in Kaliumferrozyanid. Desswegen war es von Interesse die Wirkung von Porphyrinen auf die Luminescenz des Luminols zu ermitteln. Aus unseren Untersuchungen geht hervor, dass die Porphyrine (Ätio-

porphyrin, Mesoporphyrin-dimethylester und auch andere) die Luminolreaktion inhibieren. Demgemäss ist die katalytische Wirkung des Hämins und Hämoglobins ausschliesslich dem komplexgebundenen Eisen in Porphinsystem zuzuschreiben.

Diese Messungen hatten wir mit einer photoelektrischen Apparatur die aus einem Selenphotoelement und einem empfindlichen Spiegelgalvanometer bestand, durchgeführt. Durch Zusatz von Porphyrinlösungen (in Pyridin) wurde die Chemilumineszenz des Luminols (die durch $K_4Fe(CN)_6$ katalysiert wurde) verringert. Es besteht ein Unterschied zwischen der inhibitorischen Wirkung von verschiedenen Porphyrinen, z. B. Ätioporphyrin inhibiert am schwächsten, Mesoporphyrin stärker und 2, 3, 5, 8-Tetramethyl-1, 4-dipropyl-6, 7-dipropionsäure-porphin am stärksten von den untersuchten Porphyrinen. Pyridin inhibiert diese Reaktion auch, was bei den Messungen in Betracht gezogen wurde.

Primljeno 2 septembra 1958

CHEMISCHES INSTITUT
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
UND
ANSTALT FÜR KRIMINOLOGISCHE
UNTERSUCHUNGEN
IN SARAJEVO

UTICAJ STRANIH PRIMJESA NA KEMILUMINESCENCIJU LUMINOLA. II.

Uticaj fekalija muha na luminescenciju luminola

M. Mehmedić i M. Deželić

Luminol se upotrebljava često kao reagens za dokazivanje tragova krvi u kriminalističkoj praksi pa je bilo od interesa da se ispita koliko može ometati prisustvo fekalija muha ovo dokazivanje. Gustav Janeček (1) našao je naime, prilikom jednog sudskog vještačenja, da fekalije muha daju Teichmann-ove kristale i karakteristične spektre kao i čovječja krv.

Pošto u pregledanoj literaturi (2) nismo našli objavljeno ispitivanje uticaja fekalija muha na kemiluminescenciju luminola, preduzeli smo da to izvršimo.

Između mnoštva raznih muha (3) ispitivanjem su obuhvaćene samo fekalije kućnih muha (*musca domestica*) jer su one najmasovnije i najinteresatnije s obzirom na zadatak koji smo postavili. One su redovni pratoci ljudi i objekata s kojima ljudi dolaze u dodir. Osim toga kućne muhe, za razliku od muha pakosnica, ne bodu i ne sišu krv, pa je prema tome još interesatnije da u njihovim fekalijama, kako će to kasnije biti prikazano, ima sastojaka koji kataliziraju luminolsku reakciju kao i čovječja krv.

Eksperimentalnom radu prethodilo je proučavanje načina života i ishrane kućnih muha (4). Ovdje ćemo spomenuti samo način uzimanja i probave hrane. Kućna muha je vrlo malo izbirljiva u hrani, ali može da jede samo onu hranu koja je u rastvorenom stanju ili se sastoji od dijelova koji nisu veći od 40 mikrona. Međutim, ona može da i čvrstu hranu, ukoliko je rastvorljiva, pripremi za uzimanje. Pomoću malih zubića, koji se nalaze na vrhu rila, muha obradi

podlogu kao sa turpijom, da bi olakšala rastvaranje, a zatim iz rila ispušta kap pljuvačke i brzo iza toga ovu kap zajedno sa rastvorenom hranom opet proguta. Poslije uzimanja hrane nastupa vrlo živahna probava. Nakon toga u kratkim razmacima izbacuje fekalije u obliku žutih do tamnih tačaka koje se nalijepe na podlogu. Pri ovome treba razlikovati tragove pljuvačke od fekalija, jer su po obliku i veličini slični tragovima fekalija, samo su bijele do sive boje. Tragovi pljuvačke, kako su pokazala naša ispitivanja, ne daju reakciju sa luminolom.

Međutim, fekalije muha poprskane u mraku sa alkalnim rastvorom luminola, kome je dodano H_2O_2 , daju jasno plavo kemiluminescentno svijetlo. Prema tome fekalije muha kataliziraju luminolsku reakciju. Nakon toga pristupili smo detaljnijem ispitivanju ove pojave.

ESKPERIMENTALNI DIO

Za pokuse sa fekalijama muha prikupljeno je 0,250 g izmetina što iznosi oko 5.000 komada, jer 20 komada teži oko 0,001 g.

Ispitujući rastvorljivost pokazao se kao najpogodniji rastvor NaOH. Napravljen je 0,125%-tni rastvor fekalija u 0,2 Mol/l NaOH. Radi upoređenja napravljen je i rastvor čovječje krvi (4 mil. eritrocita) iste koncentracije i u istom rastvaraču. Krv je prije vaganja 3 dana stajala na zraku.

Metode ispitivanja i uslovi rada bili su isti kao i kod ispitivanja uticaja porfirina na kemiluminescenciju luminola*). Uvijek se mjerila relativna vrijednost intenziteta kemiluminescencije u zavisnosti o vremenu reakcije i koncentraciji fekalija i krvi.

Stalnoj reakcionoj smjesi, koja se sastojala od 4×10^{-4} Mol/l luminola, 6×10^{-2} Mol/l NaOH i $1,76 \times 10^{-2}$ Mol/l H_2O_2 , postepeno su dodavane sve veće koncentracije fekalija i istovremeno odgovarajuće sve manje količine 0,2 Mol/l NaOH, kako bi u reakcionoj smjesi bio uvijek isti alkalitet. Pored ovoga izvršeno je, radi upoređenja, i jedno mjerenje intenziteta luminescencije luminola katalizirano rastvorom krvi.

Pri ovim mjerenjima upotrebljen je stakleni filter sa propustljivošću 1:3, koji se stavi između čaše sa reakcionom smjesom i fotoelementa, kako bi svijetlu tačku galvanometra doveli u skalu, jer je maksimalni intenzitet svijetla luminescencije, bio veći od 100.

*) vidi M. Deželić i M. Mehmedić, Glasnik Društva hem. i tehnol. NRBiH 7 (1958), 55.

Tabela I

Podaci o mjerenju intenziteta kemiluminescencije katalizirane sa fekalijama muha i čovječjom krvi

Angaben über Messungen der Chemilumineszenzintensität durch Stubenfliegenfaecalien und Blut, katalysiert

$\% \times 10^{-3}$	t/sek max.	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Fekalijs muha (Stubenfliegenfaecalien)										
1,25	57	37	20	10	7	6	5	4	3,5	3
2,5	64	50	28	15	12	8	7	6,5	5,2	5
5	90	71	41	24	16	12	8	7,5	6,5	6,3
7,5	120	80	47	29	18	14	11	10,2	10	9,5
10	154	95	57	39	25	18	15	13	12,5	12
12,5	184	110	65	43	32	23	20	15	14	13,5
Krv (Blut)										
1,25	230	145	85	50	27	17	12	9	8	7

Ovi podaci, a i tok krivi na dijagramu 1, pokazuju da fekalije muha djeluju katalitički na kemiluminescenciju luminola i da se sa porastom koncentracije fekalija povećava kako intenzitet luminescencije, tako i svjetlosna suma i to približno u istim razmjerama.

Upoređujući krive 1 i 7 na dijagramu 1 (sl. 1), koje predstavljaju djelovanje fekalija i krvi iste koncentracije na luminolsku reakciju, vidi se da je maksimalni intenzitet svijetlosti kod fekalija kao katalizatora za 4,05 puta manji nego kod krvi, te da je svjetlosna suma za približno toliko umanjena.

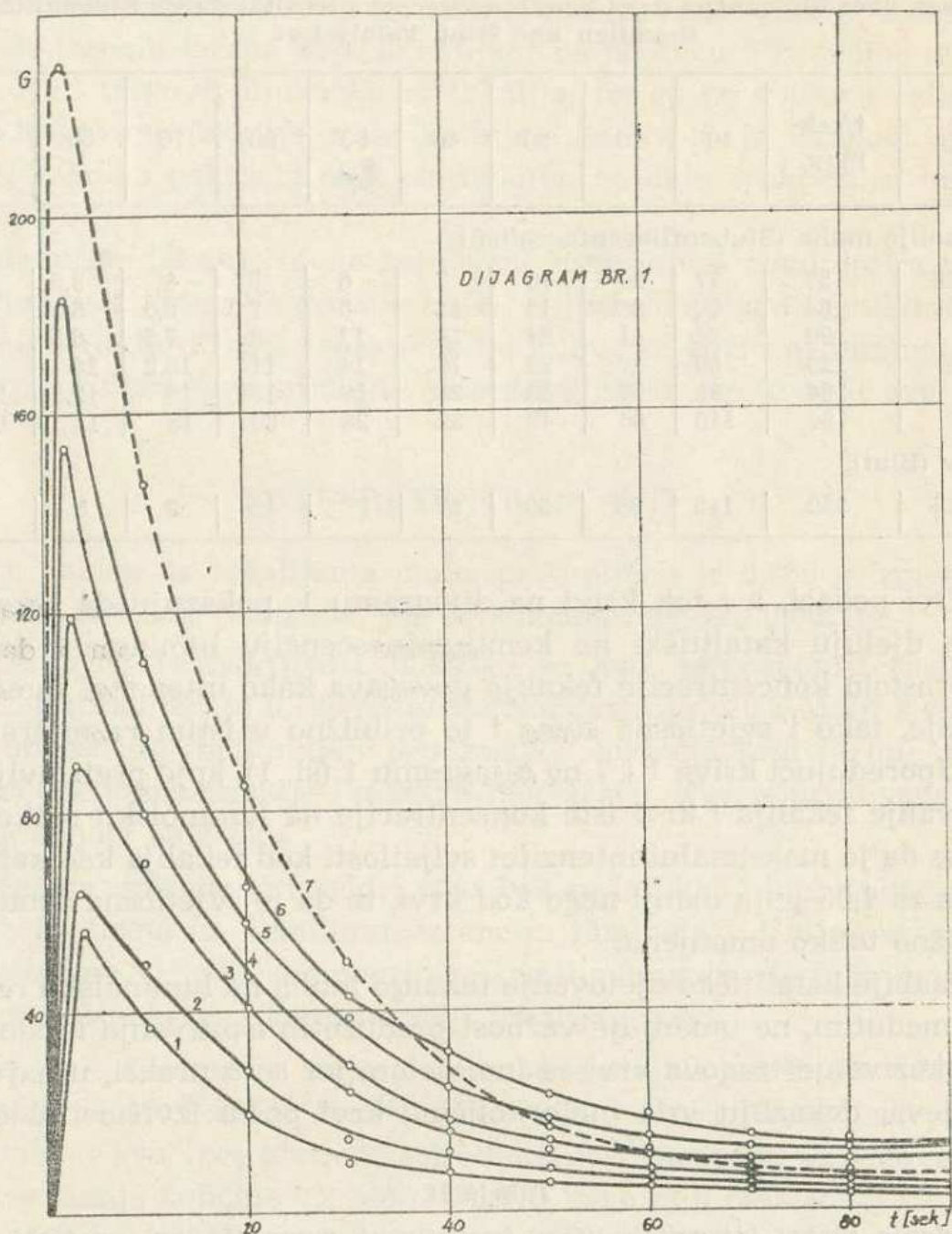
Slabije katalitičko djelovanje fekalija muha na luminolsku reakciju, međutim, ne umanjuje važnost preduzetih ispitivanja u odnosu na dokazivanje tragova krvi sa luminolom jer se u praksi, u najviše slučajeva, dokazuju vrlo male količine krvi pošto izvršiocu zločina

Tabela II

Upoređenje maks. intenziteta (Gm) i svjetlosne sume (L) pri upotrebi iste koncentracije fekalija i krvi kao katalizatora

Vergleich der maximalen Intensität (Gm) und Lichtsumme (L) bei Verwendung von Fliegenfaecalien und Blut als Katalysatoren bei gleichen Konzentrationen der Lösungen

Katalizator	Gm		L	
	Očit. Abl.	%	Očit. Abl.	%
Krv (Blut)	230	100	9562	100
Fekalijs muha (Fliegenfaecalien)	57	24,7	2520	25,3



Sl. 1 — Dijagram 1: Razlika u katalitičkom djelovanju fekalija muha i krvi na kemiluminescenciju luminola. — Koncentracija fekalija: $1,25 \times 10^{-3}\%$ (1), $2,5 \times 10^{-3}\%$ (2), $5 \times 10^{-3}\%$ (3), $7,5 \times 10^{-3}\%$ (4), $1 \times 10^{-2}\%$ (5) i $1,25 \times 10^{-2}\%$ (6). — Koncentracija krvi: $1,25 \times 10^{-3}\%$ (7).

Fig. 1 — Diagram 1: Unterschied der katalytischen Wirkung von Fliegenfaecalien und Blut auf die Chemiluminescenz des Luminols. — Konzentration der Faecalien: $1,25 \times 10^{-3}\%$ (1), $2,5 \times 10^{-3}\%$ (2), $5 \times 10^{-3}\%$ (3), $7,5 \times 10^{-3}\%$ (4), $1 \times 10^{-2}\%$ (5), $1,25 \times 10^{-2}\%$ (6). — Blutkonzentration: $1,25 \times 10^{-3}\%$ (7).

obično nastoje da uklone tragove brisanjem i ispiranjem. Ako se ovo uzme u obzir, kao i činjenica da eventualno pogrešno osumnjičeni uopšte ne vodi računa o zamazanosti odjeće i predmeta sa fekalijama muha, postaje jasno do kakve dezorijentacije može doći pri ispitivanju tragova krvi sa luminolom u prisustvu fekalija muha.

Radi naprijed navedenih razloga pokušali smo pronaći takvu reakcionu smjesu u kojoj bi bila luminescencija luminola katalizirana sa fekalijama muha što više ugušena, a luminescencija katalizirana sa krvi iste koncentracije i pod istim uslovima ogleda, ipak ostala dovoljno vidljiva.

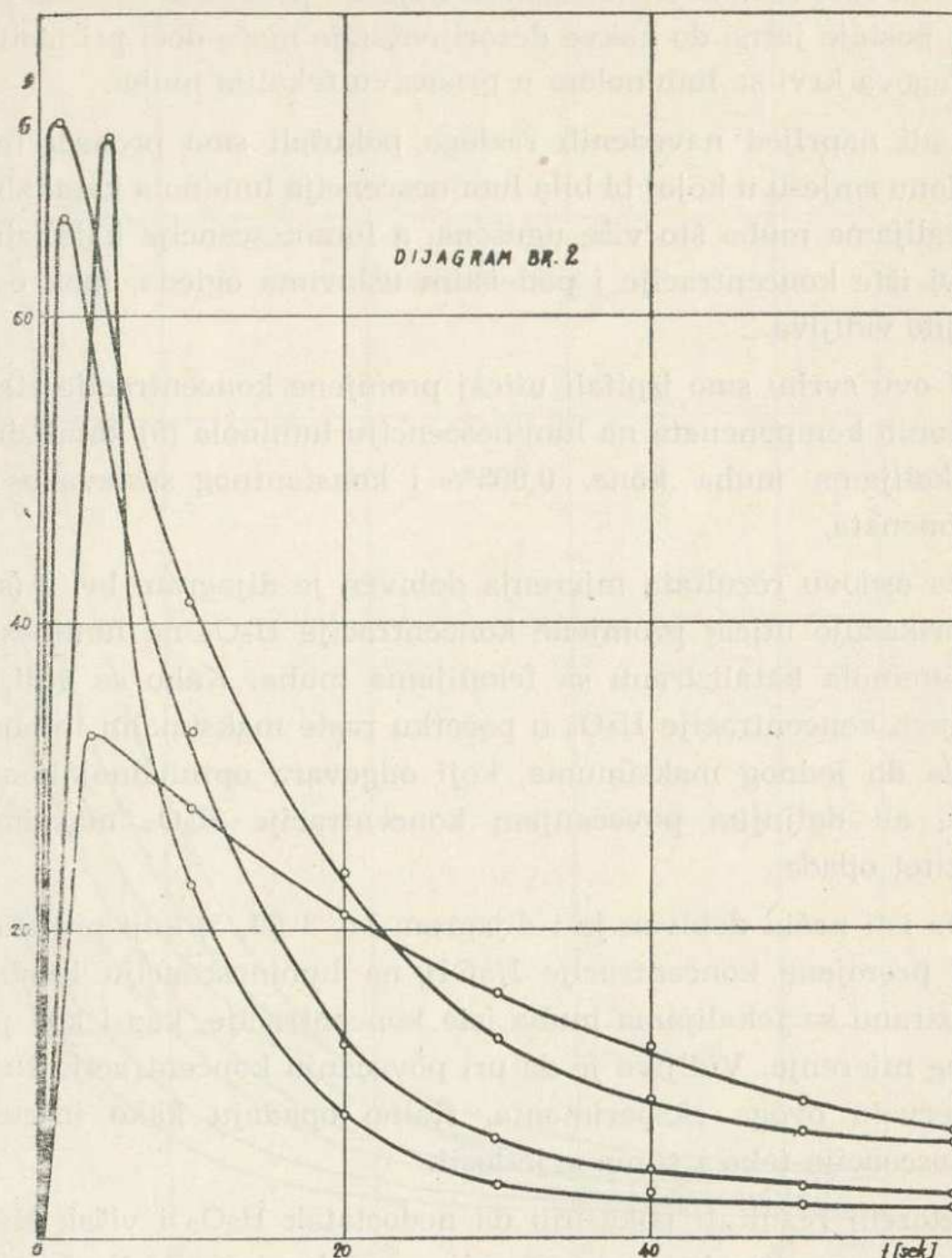
U ovu svrhu smo ispitali uticaj promjene koncentracije stalnih reakcionih komponenata na luminescenciju luminola (5) kataliziranu sa fekalijama muha konc. 0,005% i konstantnog sastava ostalih komponenata.

Na osnovu rezultata mjerenja dobiven je dijagram br. 2 (sl. 2) koji prikazuje uticaj promjene koncentracije H_2O_2 na luminescenciju luminola kataliziranu sa fekalijama muha. Kako se vidi, povećanjem koncentracije H_2O_2 u početku raste maksimalni intenzitet svijetla do jednog maksimuma, koji odgovara optimalnoj koncentraciji, ali daljnjim povećanjem koncentracije H_2O_2 maksimalni intenzitet opada.

Na isti način dobiven je i dijagram br. 3 (sl. 3) koji predstavlja uticaj promjene koncentracije NaOH na luminescenciju luminola, kataliziranu sa fekalijama muha iste koncentracije, kao i kod prethodnog mjerenja. Vidljivo je da pri povećanju koncentracije NaOH, u intervalu ovoga eksperimenta, stalno opadaju kako intenzitet luminescencije tako i suma svjetlosti.

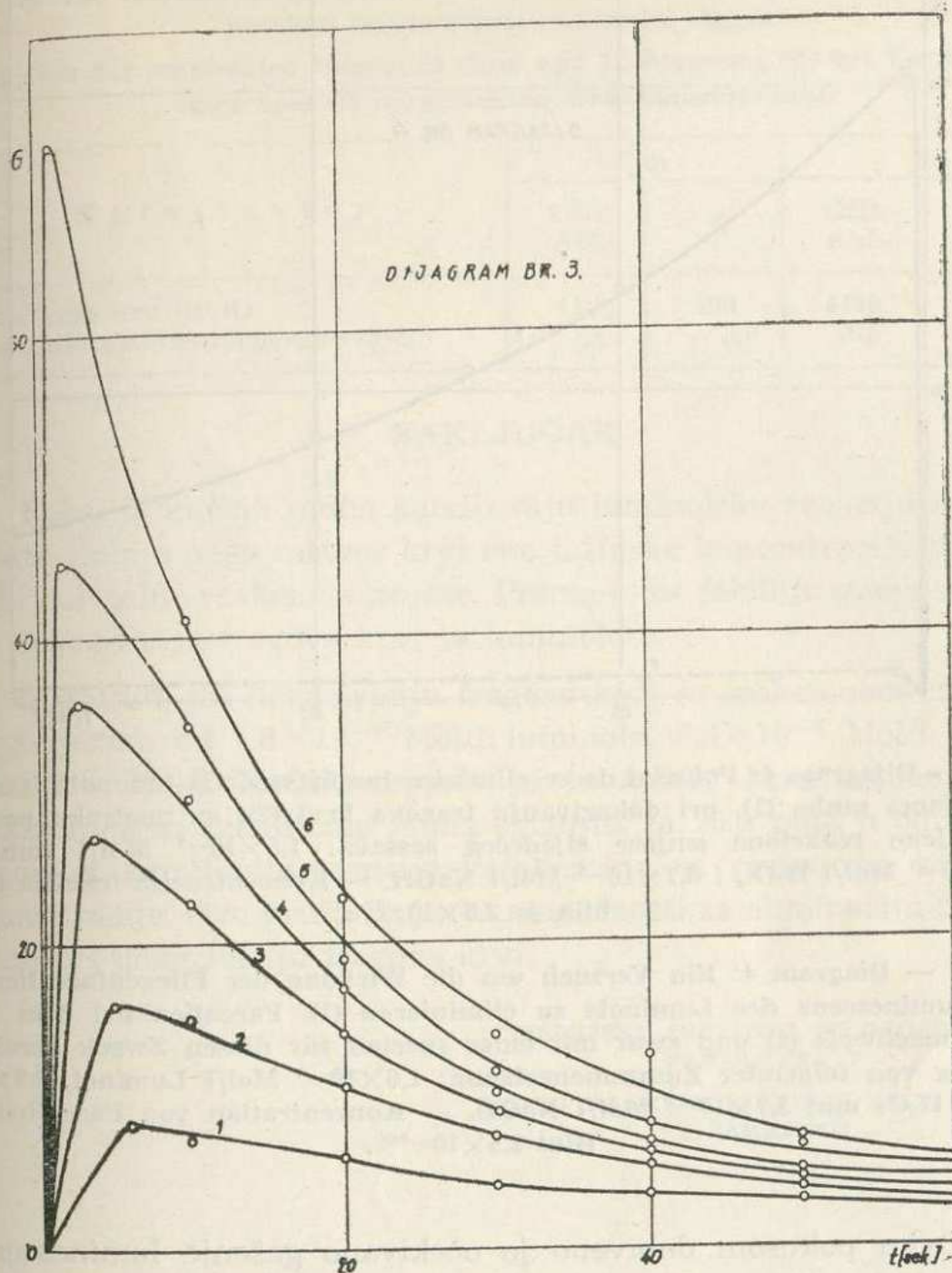
Izloženi rezultati pokazuju da nedostatak H_2O_2 i višak NaOH, u odnosu na optimalne koncentracije, gasi luminescenciju luminola kataliziranu sa fekalijama muha.

Kombinujući gore navedene rezultate, u cilju eliminacije uticaja fekalija pri dokazivanju tragova krvi sa luminolom, priredili smo reakcionu smjesu sa $1,6 \times 10^{-4}$ Mol/l luminola, $8,8 \times 10^{-3}$ Mol/l H_2O_2 i $3,7 \times 10^{-1}$ Mol/l NaOH i izvršili uporedna mjerenja intenziteta luminescencije katalizirane sa fekalijama muha i krvi iste koncentracije koja je bila $2,5 \times 10^{-30}\%$. Rezultati mjerenja su prikazani na dijagramu br. 4 (sl. 4).



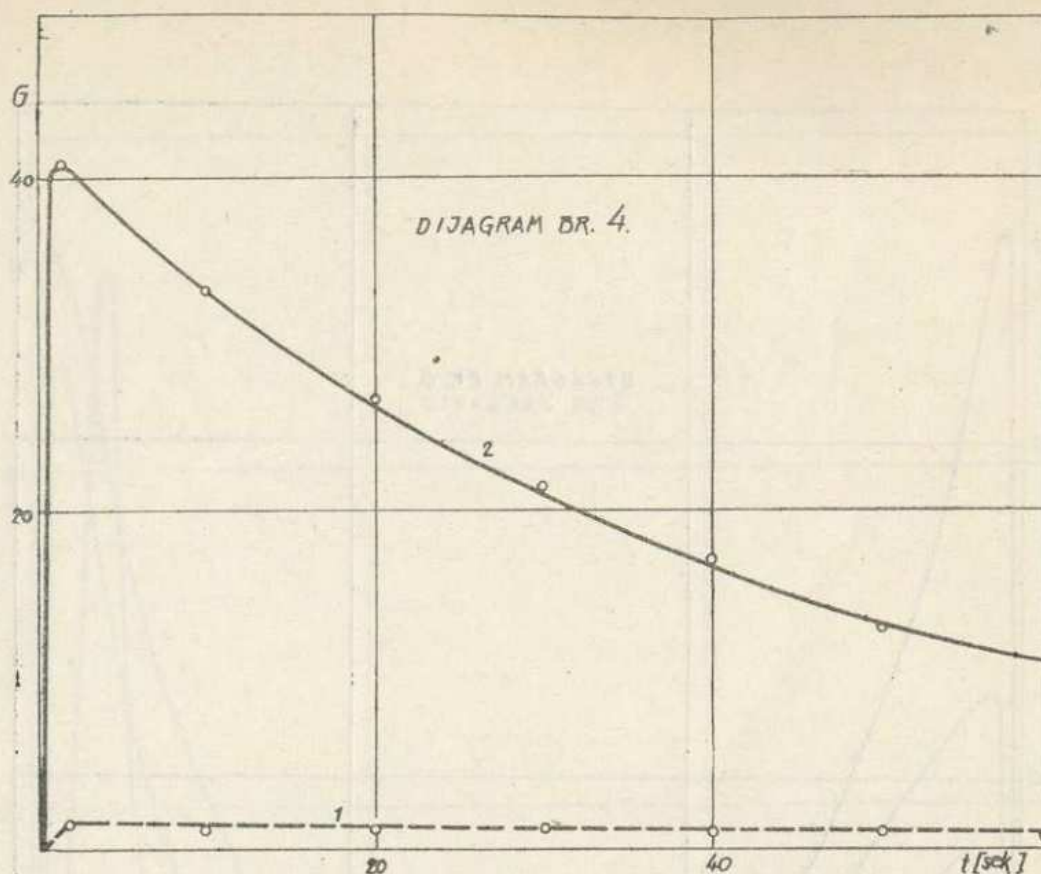
Sl. 2 — Dijagram 2: Ovisnost intenziteta kemiluminescencije luminola, katalizirane sa fekalijama muha o koncentraciji H_2O_2 ; $8,8 \times 10^{-3}$ Mol/l (1), $1,76 \times 10^{-2}$ Mol/l (2), $2,6 \times 10^{-2}$ Mol/l (3) i $3,5 \times 10^{-2}$ Mol/l (4).

Fig. 2 — Diagram 2: Abhängigkeit der Chemilumineszenzintensität des Luminsols katalysiert durch Fliegenfaecalien von der H_2O_2 -Konzentration; $8,8 \times 10^{-3}$ Mol/l (1), $1,76 \times 10^{-2}$ Mol/l (2), $2,6 \times 10^{-2}$ Mol/l (3) und $3,5 \times 10^{-2}$ Mol/l (4).



Sl. 3 — Dijagram 3: Ovisnost intenziteta kemiluminescencije, katalizirane sa fekalijama muha, o koncentraciji NaOH; $3,48 \times 10^{-1}$ Mol/l (1), $2,08 \times 10^{-1}$ Mol/l (2), $1,28 \times 10^{-1}$ Mol/l (3), $8,8 \times 10^{-2}$ Mol/l (4), $6,8 \times 10^{-2}$ Mol/l (5) i $4,8 \times 10^{-2}$ Mol/l (6).

Fig. 3 — Diagram 3: Abhängigkeit der Chemilumineszenzintensität katalysiert durch Fliegenfaecalien, von der Konzentration der Natronlauge; NaOH $3,48 \times 10^{-1}$ Mol/l (1), $2,08 \times 10^{-1}$ Mol/l (2), $1,28 \times 10^{-1}$ Mol/l (3), $8,8 \times 10^{-2}$ Mol/l (4), $6,8 \times 10^{-2}$ Mol/l (5) und $4,8 \times 10^{-2}$ Mol/l (6).



Sl. 4 — Dijagram 4: Pokušaj da se eliminira luminescencija luminola izazvana fekalijama muha (1), pri dokazivanju tragova krvi (2), uz upotrebu posebno spravljene reakcione smjese sljedećeg sastava: $1,6 \times 10^{-4}$ Mol/l luminola, $8,8 \times 10^{-3}$ Mol/l H_2O_2 , i $3,7 \times 10^{-1}$ Mol/l NaOH. — Koncentracija fekalija i krvi bila je $2,5 \times 10^{-3}\%$

Fig. 4 — Diagram 4: Ein Versuch um die Wirkung der Fliegenfaecalien auf die Luminescenz des Luminols zu eliminieren (1), Faecalien bei dem Blutspurennachweis (2) und zwar mit einer speziell für diesen Zweck bereiteten Lösung von folgender Zusammensetzung: $1,6 \times 10^{-4}$ Mol/l Luminol, $8,8 \times 10^{-3}$ Mol/l H_2O_2 und $3,7 \times 10^{-1}$ Mol/l NaOH. — Konzentration von Faecalien und Blut $2,5 \times 10^{-3}\%$.

Ovim pokusom dobiveno je očekivano gašenje luminescencije luminola katalizirano fekalijama muha, dok je luminescencija katalizirana sa krvi još dovoljno vidljiva. To se još bolje vidi iz odnosa maksimalnog intenziteta i svjetlosne sume (Tabela III).

Dok je kod rada sa normalnom reakcionom smjesom bio intenzitet luminescencije katalizirane fekalijama oko 4 puta manji od luminescencije katalizirane sa krvi pri jednakim težinskim odnosima ovdje je intenzitet manji za 26,5 puta. Znači da se sa specijalnom reakcionom smjesom postigao željeni efekat i da se ona može koristiti za dokazivanje tragova krvi luminolom u prisustvu fekalija muha uz unaprijed navedene uslove.

Tabela III

Upoređenje maksimalnog intenziteta (Gm) i svjetlosne sume (L) pri upotrebi posebno pripremljene reakcione smjese

Vergleich der maximalen Intensität (Gm) und Lichtsumme (L) bei Verwendung einer speziell dargestellten Reaktionsmischung

Katalizator	Gm		L	
	Očit. Abl.	%	Očit. Abl.	%
Čovječja krv (Blut)	41	100	4439	100
Fekaliје (Stubenfliegenfaecalien)	1,5	3,8	225	5

ZAKLJUČAK

Fekaliје kućnih muha kataliziraju luminolsku reakciju i to oko 4 puta slabije nego rastvor krvi iste težinske koncentracije pri upotrebi normalne reakcione smjese. Prema tome fekaliје muha smetaju pri dokazivanju tragova krvi sa luminolom.

Međutim, pri dokazivanju tragova krvi sa reakcionom smjesom sastavljenom od $1,6 \times 10^{-4}$ Mol/l luminola, $8,8 \times 10^{-3}$ Mol/l H_2O_2 i $3,7 \times 10^{-1}$ Mol/l NaOH, uspjelo je intenzitet kemiluminescencije katalizirane sa fekalijama muha smanjiti za 26,5 puta u odnosu na intenzitet kemiluminescencije katalizirane sa rastvorom krvi iste koncentracije. Ovo pruža izvjesne mogućnosti za eliminaciju fekalija muha pri dokazivanju tragova krvi.

HEMIJSKI INSTITUT FILOZOFSKOG
FAKULTETA I

ZAVOD ZA KRIMINOLOŠKA ISPITIVANJA
U SARAJEVU

LITERATURA

1. G. Janeček: Dokle se može dokazivanje krvi spektralnim putem i po Teichmannu smatrati pouzdanim, »Rad« Jug. akadem. znanosti i umjetnosti **109** (1893), 182.
2. Chemical Abstracts od 1928 do 1957 god.
3. Brehms Tierleben, A. Brehm: Die Wirbellosen, I Bd. S. 271, Leipzig 1934. — Brehm: Kako žive životinje, Minerva, Zagreb, str. 182.
4. F. Zumpt: Die Stubenfliege, Deutsch. Tropenmedizinische Zeitschrift, Band 44 (1940), 182.
5. K. Weber i K. F. Schulz: O Luminescenciji luminola. VI. Heterogena kataliza luminolske reakcije. Arhiv za kemiju **26** (1954), 173.

ZUSAMMENFASSUNG

Über den Einfluss von Fremdstoffen auf die Chemilumineszenz des Luminols. II.

Einfluss der Faecalien der Stubenfliege auf die Lumineszenz des Luminols

M. Mehmedić und M. Deželić

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, dass auch die eingetrockneten Faecalien der Stubenfliege die Luminolreaktion katalysieren. Die Wirkung ist cca 4 mal schwächer als bei einer Hämoglobininlösung derselben Konzentration (von eingetrockneten Blutspuren).

Da die Luminolreaktion in gerichtlich-chemischen Untersuchungen oft zum Nachweis von Blutflecken dient, muss man auf die eventuelle Anwesenheit von Fliegenkot achten.

Wir haben auch eine besondere Mischung zusammengestellt um die Intensität der Luminolreaktion die durch Fliegenfaecalien hervorgerufen ist, zu dämpfen, die aber gleichzeitig keinen bzw. einen viel kleineren Einfluss auf die Blutwirkung hat. Diese Mischung hat folgende Zusammensetzung: $1,6 \times 10^{-4}$ Mol/l Luminol, $8,8 \times 10^{-2}$ Mol/l H_2O_2 und $3,7 \times 10^{-1}$ Mol/l NaOH.

Primljeno 2 septembra 1958

CHEMISCHES INSTITUT
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

UND

ANSTALT
FÜR KRIMINALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN
IN SARAJEVO

HEMIJSKI SASTAV DUVANA SORTE »PRILEP« U ZAVISNOSTI O STEPENU ZRELOSTI U USLOVIMA EKSTREMNO SUŠNE GODINE

Mile Uzunovski i Dimče Georgievski

Kvalitet duvanskih listova zavisi i o stepenu njihove zrelosti u momentu branja. Najbolji se rezultati postižu ako je berba listova izvršena u tehničkoj zrelosti. Prema Smirnovu pod pojmom »tehnička zrelost« duvanskih listova treba podrazumeti određeni stadijum njihovog razvitka, no ne u smislu trajanja života listova, nego u smislu njihovih unutrašnjih izmena, koje se izražavaju u odnosu na sintezu, razlaganje i nakupljanje nekih produkata izmene. Supstantivnost lista, koja se javlja kao praktični znak zrelosti, vezana je sa nakupljanjem suve materije u listu. Procenat suve materije neprekidno raste, i dostiže svoj maksimum u momentu tehničke zrelosti«.

Praktični znaci tehničke zrelosti su različiti u zavisnosti od sorte duvana i karaktera njegove upotrebe. Kod nekih sorti duvana vremenski interval između tehničke i fiziološke zrelosti je duži, a kod drugih kraći. Često u praksi kod nas branje duvana ne vrši se kada se listovi nalaze u tehničkoj zrelosti. Greška je utoliko veća ukoliko je berba izvršena sa većim odstupanjem od tehničke zrelosti, bilo u smislu prezrelosti, bilo u smislu nedozrelosti.

U toku 1956 godine istraživali smo kako reaguje sorta »Prilep«, u zavisnosti o stepenu zrelosti, u uslovima ekstremno sušne godine, na promenu nekih važnijih biohemijskih grupa.

Materijal i metodika

Poljski ogled po Rimkerovoj metodi u pet ponavljanja bio je postavljen na oglednom polju Duvanskog instituta u Prilepu. Ra-

stojanje sadnje 45×18 cm. Sadnja je izvršena 19. V. 1956 godine. Za vreme vegetacije primenjen je uobičajeni agrokompleks. Radilo se u tri varijante: branje duvana u »zelenom«, »zrelom« i »prezrelom« stanju. Branje varijante »zelen« vršeno je kada se na listovima javljao i najmanji znak da isti počinje zreti. Druga varijanta »zreo« brana je u tehničkoj zrelosti, a treća varijanta u »prezrelom« stanju. Branje varijante »zelen« izvršeno je u sledećim datumima: prva berba 2. VII., druga 6. VII., treća 14. VII., četvrta 20. VII., peta 27. VII., šesta 1. VIII., sedma 11. VIII. i osma berba 20. VIII. Kod druge varijante »zreo« branje je izvršeno kako sledi: prva berba 5/VII., druga 9/VII., treća 16/VII., četvrta 23/VII., peta 31/VII., šesta 13/VIII., sedma 29/VIII. i osma 3/IX. Treća varijanta je brana: prva berba 12/VII., druga 20/VII., treća 23/VII., četvrta 30/VII., peta 14/VIII., šesta 27/VIII., sedma 3/IX. i osma berba 14/IX. Mustre za hemijsku analizu uzete su proporcionalno od svih klasa i insercija u zavisnosti od procentne zastupljenosti istih u ukupnoj berbi. Mustre su vansezonski fermentirane. Određivanje nikotina, ukupnog azota, azota belančevina, rastvorljivih ugljenih hidrata, ukupne redukcije i sirovog pepela izvršeno je po standardnim metodama hemijske laboratorije Duvanskog instituta u Prilepu. Belančevine, polifenole, Šmukov i polifenolov broj dobijeni su matematičkim putem.

REZULTATI

U tabeli 1. izneti su podaci o uticaju stepena zrelosti na sadržinu nikotina.

Tab. 1.

Uticaj stepena zrelosti na sadržinu nikotina

Influence of the stage of ripening on content of nicotine

Red. br.	Varijanta Variant	% nikotina % of nicotine	razlika (difference)	
			apsolutna absolute	relativna relative
1.	»zelen«	0,90	—	100,00
2.	»zreo«	1,00	0,10	111,11
3.	»prezreo«	1,19	0,19	132,22

Količina nikotina raste od nedozrele ka prezreloj varijanti. Apsolutna razlika između nedozrele i zrele varijante iznosi 0,10%, a relativna 11,11%. Apsolutna razlika između »zrele« i »prezrele« varijante iznosi 0,19%, a relativna 32,22%.

U odnosu sadržine ukupnog azota, azota belančevina i belančevina dobili smo sledeće rezultate koje iznosimo u tabeli 2.

Tab. 2.

Sadržaj ukupnog azota, azota belančevina i belančevina od suve materije u %
Content in % of total nitrogen, nitrogen of albumines and albumines of dry matter

Red. br.	Varijanta Variant	ukupni azot total nitrogen	azot belančevina nitrogen of albumines	belančevine albumines
1.	»zelen«	1,43	0,70	4,37
2.	»zreo«	1,14	0,44	2,75
3.	»prezreo«	1,02	0,42	2,62

Varijanta kod koje je branje duvana izvršeno u nedozrelom stanju, u uporedbi sa ostalim varijantama, ima najveću procentnu sadržinu ukupnog azota, azota belančevina i belančevina. Ova varijanta dala je apsolutnu razliku u odnosu na ukupni azot, upoređena sa varijantom koja je brana u tehničkoj zrelosti, za 0,29% više, a u poređenju sa prezrelom varijantom za 0,41%. Prilično velike razlike dobijene su u odnosu na procentnu sadržinu azota belančevina. Varijanta koja je brana u nedozrelom stanju sadrži za 0,26% više azota belančevina u poređenju sa varijantom koja je brana u tehničkoj zrelosti. Manje razlike u uslovima ekstremno sušne godine 1956 uočene su između varijante pod rednim brojem 2 i 3.

U tabeli br. 3. izneti su hemisko-analitički podaci o uticaju stepena zrelosti listova u momentu branja na procentnu sadržinu rastvorljivih ugljenih hidrata, ukupne redukcije i polifenola.

Tab. 3.

Sadržaj rastvorljivih šećera, ukupne redukcije i polifenola u % od suve materije
Content of soluble sugars, total reduction and reduction and polyphenols in % dry matter

Red. br.	Varijanta Variant	rastvorljivi šećeri soluble sugars	ukupna redukcija total reduction	polifenoli polyphenols
1.	»zelen«	19,40	23,00	3,60
2.	»zreo«	21,16	24,82	3,66
3.	»prezreo«	15,69	19,03	3,34

Od iznetih podataka u tabeli 3. vidi se uticaj stepena zrelosti na količinu rastvorljivih šećera i ukupne redukcije. Najveću procentnu sadržinu rastvorljivih šećera ima varijanta koja je brana u tehničkoj zrelosti. Ova varijanta dala je pozitivnu razliku rastvorljivih šećera za 1,76% u poređenju sa nedozrelom varijantom, i 5,47% u poređenju sa prezrelom varijantom. Isto tako uočene su slične razlike između varijante u odnosu na procentnu sadržinu ukupne redukcije. Pada u oči da prezrela varijanta sadrži znatno manje rastvorljivih šećera i ukupne redukcije, u poređenju sa varijantama čija je berba izvršena u nedozrelom stanju. Količina polifenola varira u tešnjim granicama.

Količina surovog pepela u zavisnosti od stepena zrelosti varira u sledećim granicama (tab 4).

Tab. 4.

Sadržaj surovog pepela u % od suve materije
Content of total ash in % of dry matter

Red. br.	Varijanta Variant	surovi pepeo total ash	razlika u % difference in %
1.	»zelen«	14,32	—
2.	»zreo«	16,38	+2,06
3.	»prezreo«	14,27	—0,05

Najveću sadržinu pepela ima varijanta brana u tehničkoj zrelosti. Razlika između varijante brane u nedozrelom i prezrelom stanju je izvanredno mala. Dobijeni podaci o sadržini surovog pepela potpuno su u skladu sa ustanovljenom zakonitošću o dinamici suve materije za vreme vegetacije duvanske biljke.

Za kvalitativne koeficijente, Šmukov i polifenolni broj, dobijene su vrednosti navedene u tabeli br. 5.

Tab. 5.

Vrednost Šmukovog i polifenolnog broja
Values of Shmuks and polyphenols number

Red. br.	Varijanta Variant	Šmukov broj Shmuk's number	polifenolni broj polyphenols' number
1.	»zelen«	4,43	15,65
2.	»zreo«	7,69	14,74
3.	»prezreo«	5,98	17,55

Iz podataka u tabeli 5 vidi se da najbolji Šmukov i polifenolni broj ima varijanta koja je brana u tehničkoj zrelosti.

ZAKLJUČAK

Na osnovu hemijsko-analitičkih podataka dobijenih za branja duvana u različitim stepenima zrelosti dolazimo do sledećih zaključaka:

1. Sadržaj nikotina raste od nedozrelog stanja listova ka zrelom.
2. Sadržaj ukupnog azota, azota belančevina i belančevina je obratno proporcionalan sa sadržajem nikotina. Sadržina ovih biohemiskih grupa raste od prezrelih listova ka nedozrelih. Nedozreli listovi imaju, u poređenju sa ostalim, mnogo više ukupnog azota, azota belančevina i belančevine.
3. Stepem zrelosti duvanskih listova izrazito utiče na sadržinu rastvorljivih šećera i ukupne redukcije. Najveću sadržinu rastvorljivih šećera i ukupne redukcije ima varijanta brana u tehničkoj zrelosti, a najmanju listovi brani u prezrelom stanju.
4. Najveću sadržinu surovog pepela ima varijanta brana u tehničkoj zrelosti.
5. Kvalitativni koeficijenti Šmukov i polifenolni broj prilično variraju u zavisnosti od stepena zrelosti. Varijanta brana u tehničkoj zrelosti ima najbolji Šmukov i polifenolov broj u poređenju sa ostalim.

DUVANSKI INSTITUT
PRILEP

LITERATURA

1. Deželić—Šunjić—Viličić: »Kemijsko istraživanje hercegovačkih duhana i metode rada«, Zagreb 1949.
2. Brückner H.: »Die Biochemie des Tabaks«, Berlin 1936.
3. Šmuk A. A.: »Himija tabaka i mahorki«, Moskva 1948.
4. Smirnov A. I.: »Nauka o poznavanju duvana«, Beograd 1956.
5. Uzunovski M.: »Mahorka — Nicotiana rustika«, Skopje 1951.

ABSTRACT

Chemical composition of tobacco of the variety »Prilep« with regard to its ripeness if grow during an extreme dry season

Mile Uzunovski and Dimče Georgievski

On the basis of chemico-analytical data which are acquired from tobacco primings in various levels of their ripening, we have come to the following conclusions:

1. The nicotine content rises from unripe to ripe stage of tobacco leaves.
2. Percentage content of total nitrogen, albuminous nitrogen and albumins is relatively proportional to the nicotine content. The contents of these biochemical groups increase from over-ripe levels, to unripe ones. The unripe leaves relatively have much more total nitrogen, albuminous nitrogen and albumins.
3. The level of the ripeness of tobacco leaves expressively influences the content of soluble sugars and total reduction. With the greatest content of soluble sugars and total reduction is characterized the variant which is primed in technical ripeness, and with the lowest primed in over-ripe stage.
4. The greatest content of the ash characterizes the variant primed in technical ripeness.
5. Qualitative coefficients, the Smuk's and polyphenol number significantly are differentiated by the levels of ripeness. The variant which is primed in technical ripeness, has the best Shmuk's and polyphenol number, in comparison with others.

Primljeno 27. februara 1958.

INSTITUT OF TOBACCO
PRILEP — MACEDONIA

O PROBLEMATICI HOLESTEROLA I PRIREĐIVANJU NJEGOVE ISHODNE SUPSTANCIJE

Mario M. Levi

U novijoj literaturi je mnogo radova (1) posvećeno jednom od najvažnijih sterina — holesterolu. Još je Taysen (2) 1914 godine uočio pojavu da je količina holesterola u pojedinim organima usko povezana sa masnom degeneracijom istih. Radovi Adler-a, Mann-a Bronte-a (3, 4, 5) i drugih autora dovode u vezu holesterol u krvi sa kvalitetom i kvantitetom ishrane.

Masnoće u ishrani direktno uplivišu na nivo holesterola u organizmu a preko njega i na pojavu arterioskleroze (6, 7, 8). Proces nastaje u krvnim sudovima stvaranjem žutih holesterinskih pločica koje se protkaju vezivom a između njih i krvnih sudova dolazi do taloženja kalcijevih soli. Tako sudovi postaju ne-elastični, pritisak se u njima povećava (hypertenzija), a može doći i do pucanja sudova. Bolesti krvnih sudova su glavni uzrok smrti starijih osoba. Zato se danas toliko mnogo i radi na ispitivanju holesterola, njegovog metabolizma i metabolizma masti uopće. Nadalje određivanja holesterola služe za dijagnostiku najrazličitijih oboljenja: nephritisa, dijabetesa, anemia, raznih infektivnih bolesti i sl. (9).

U nastojanju da se pronađu najbolje metode za utvrđivanje apsolutnih holesterinskih vrijednosti do 1953 godine je objavljeno oko 150 metoda (10), a otada vjerovatno još toliko od kojih su se samo nekoliko njih zadržale u praksi. Prema načinu kako se izvode sve te reakcije mogli bi ih svrstati u sljedeće grupe:

a) Grupa reakcija koje se zasnivaju na taloženju holesterola sa digitoninom po Windausu. Talog digitonina se može gravimetrički

preračunati, kolorimetriski odrediti ili oksidirati sa kromnom kiselinom.

b) Grupe reakcija koje se zasnivaju na taloženju piridin-sulfonom ili piridin sulfitom. Ova grupa reakcije nije našla primjene kod rutinskih određivanja.

c) Nefelometriska određivanja. Obaranjem holesterina i mućkanjem taloga dobiju se fino raspršene čestice koje se fotometriraju.

d) Kromatografija, gdje se uzorak eluira sa kloroformeternom otopinom ili kojim drugim otapalom. Brzina kretanja razdvoji slobodni holesterol od estereficiranog.

d) Kromatografija, gdje se uzorak eluira sa kloroform-eternom sa anhidridom octene kiseline i sumpornom kiselinom. Ova reakcija se najčešće koristi iako je pretrpjela ozbiljnu kritiku Polano-a (11), Silink-a (12), i Sperry-a (13).

Iscrpne referate o metodama određivanja holesterola dali su Schettler (14), Sperry (13), Lovern (15) i drugi.

Poteškoće u pripremanju ishodne supstance

Mnogi praktični udžbenici, kao napr. oni Milton-a (16) i Hinsberg-a (17), kod određivanja holesterola zahtjevaju da se za ishodnu supstancu upotrebi »čisti« holesterol. Međutim pojam »čisti« nigdje se ne objašnjava, te smo se morali tim pitanjem više pozabaviti. Udžbenici, izuzev napomena koje govore da prekriztalizacijom iz razređenog alkohola dobijamo monohidrate, nespominju ništa više. Lebeau et Janot i dr. (18), koji govore o načinu dobijanja holesterola ekstrakcijom iz mozga, kičmene moždine, žučnih kamenaca i lanolina, svugdje uzgred spominju da takva supstanca sa sobom povlači neke druge spojeve iz grupe steroida. Ali sve te primjese u tragovima daju reakcije na kojima se bazira i određivanje holesterola. To ne komplikuje cijelo određivanje ako se ukupna količina holesterola izrazi kao steroidi.

U praktičnom radu mnogo češće komplikacije kod ishodne supstance čini ester holesterola koji je uvijek prisutan, makar i u malom procentu. Mehaničko onečišćenje holesterola također dovodi u pitanje standardnu otopinu.

Cilj je našeg rada bio da dobijemo ishodnu supstancu holesterola, a zatim slobodni holesterol u potpuno čistom stanju iz kojeg bi se dalje priređivala standardna otopina za pripremanje baždarne krivulje u svrhu kolorimetrijskih određivanja.

Holesterol, koji nam je služio za priređivanje čiste supstance, bio je proizveden od L. Light and Co. Colnbrook Bucks, England. Bio je onečišćen makroskopskim česticama, a sadržavao je ester-holesterola tako, da mu osušena odvaga nije odgovarala količini slobodnog holesterola. Potrebna je bila prekrystalizacija radi mehaničkog onečišćenja i saponifikacija radi ester-holesterola.

Saponifikaciju smo izvodili sa n/10 KOH u 90%-tnom etilnom alkoholu. Uz povratno hladilo cjelokupna masa se saponificirala kroz 10 sati. Vrijeme saponifikacije od 4 sata produženo je na 10 sati da bi se sav esterificirani holesterol saponificirao. Saponifikacija po Lange-u (17) je izvedena tek nakon 4 sata saponifikacije, jer se nakon prvog sata razgradi 17%, nakon drugog sata 96%, a nakon trećeg 98% estera. Mogli smo sa sigurnošću tvrditi da je saponifikacija potpuno izvedena što smo kasnije i ustanovili. Nakon hlađenja masu smo filtrirali i sapirali sa destiliranom vodom dok više nije pokazivala lužnatu reakciju. Takav slobodni holesterol smo sad otapali uz kuhanje od 2 sata u alkoholu iz kojeg smo nakon filtracije u toplom pustili da kristalizira. Otapanje se vrši prema topivosti koju su dali Schönheimer i Dam (19) za sterine i digitonide. (Vidi tabelu br. 1).

TABELA 1
TABLE 1

TOPIVOST STERINA I STERIDA
SOLUBILITY OF STERINS AND STERIDS

OTAPALO SOLVENT	GR. SUPSTANCE U 100 CM ³ OTAPALA - G.M. SUBSTANCE IN 100 CM ³ OF SOLVENT					
	SLOBODNI STERINI - FREE STERINS			DIGITONIDI OD - DIGITONID FROM		
	HOLESTEROL CHOLESTEROL	DIHIDROHOLE- STEROL DIHYDROCHOLESTEROL	HOPOSTERIN COPROSTERIN	HOLESTEROL CHOLESTEROL	DIHIDROHOLE- STEROL DIHYDROCHOLESTEROL	HOPOSTERIN COPROSTERIN
ETILNI ALKOHOL ABS. ETHANOL ABS.	1,9	1,3	—	0,09	0,07	0,3
ETILNI ALKOHOL 96% ETHANOL 96%	1,1	0,8	—	0,02	0,015	0,07
METILNI ALKOHOL ABS. METHANOL ABS.	0,6	0,5	0,7	0,5	0,35	2

U našem slučaju otapanje, odnosno kristalizaciju smo izvršili iz 96% alkohola, a zatim sušili kod 105°C kroz 3 sata (20).

Kod drugog eksperimenta vršili smo saponifikaciju u $n/2$ KOH u 50% alkoholnoj otopini. Saponifikacija je trajala 10 sati a nakon toga rađeno je kao i kod prvog eksperimenta. Prekristalizaciju smo izveli iz alkoholne otopine nižeg postotka koristeći se tabelom 1 kod topivosti slobodnih sterina. Započeli smo sa 90%-tnim alkoholom a koncentraciju smo smanjivali postepeno za 5% (85, 80, 75, 70%). Kod posljednje koncentracije bio je efekat iskorištenja najveći. U 70%-tnom alkoholu iskuhavana je supstanca kroz 2 sata, a zatim vruće profiltrirana, nakon ohlađenja kristalizira.

U oba eksperimenta dobiveni slobodni holesterol ispitali smo na čistoću određujući: tačku topljenja, optičku aktivnost i kvantitativno taloženje sa digitoninom. Optička skretnja izvršena je sa polarimetrom »Officine Galileo«, a tačka topljenja određivana je sa Kofler-ovim mikroskopom.

Kod prvog eksperimenta srednja vrijednost tačke topljenja bila je $145,5^{\circ}\text{C}$, a $[\alpha]_D^{25} = -31,54^{\circ}$, dok je kod drugog eksperimenta srednja vrijednost tačke topljenja iznosila $148,5^{\circ}\text{C}$, a $[\alpha]_D^{25} = -30,67^{\circ}$. Nakon taloženja sa 1% digitoninom (kod I eksperimenta) centrifugirana i ofiltrirana otopina davala je reakciju na holesterol što je dokaz da nije digitonin kvantitativno taložio slobodni holesterol, dok kod II eksperimenta filtrat nije više davao Liebermann—Burchardovu reakciju.

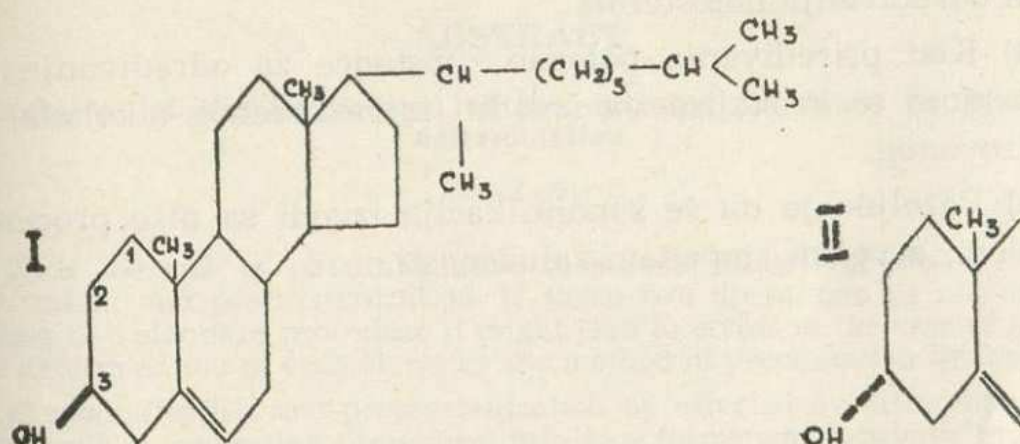
TABELA 2 TAČKA TALJENJA I UGAO SKRETANJA HOLESTEROLA U EXPERIMENTU
TABLE 2 THE MELTING POINTS AND THE OPTICAL SPECIFIC ROTATION OF CHOLESTEROL

SUPSTANCA SUBSTANCE	T.T. M.P.	$[\alpha]_D^{25}$	PRIMJEDBE NOTIFICATION
POČET. SUPSTANCA BASIC SUBSTANCE	147	-29,06	HOL. SA TRAGOVIMA ESTER-HOL. I ONEČIŠĆEN MAKROSKOP. ČESTICAMA CHOL. WITH TRACES OF ESTER-CHOL. AND WITH MACROSCOP. IMPURITIES
I. GRUPA I. GROUP	145,5	-31,54	HOL. SAPONIFICIRAN U 90% ALKOH. KOH. PREKRISTALIZIRAN IZ 96% ALK.-IZA OBARANJA SA DIGITONINOM FILTRAT DAJE LIEBERMAN-BURHARD REAKC. CHOL. SAPONIFICATED IN 90% ALC. KOH. RECRYSTALISED IN 96% ALC. - AFTER THE PRECIPITATION WITH THE DIGIT. THE FILTR. GIVS THE LIEBERMAN-BURHART REACT.
II. GRUPA II. GROUP	148,5	-30,67	HOL. SAPONIFICIRAN U 50% ALKOH. KOH. PREKRISTALIZIRAN IZ 70% ALK.-IZA OBARANJA SA DIGITONINOM FILTRAT NE DAJE LIEBERMAN-BURHARD REAKCIJU. CHOL. SAPONIFICATED IN 50% ALC. KOH. RECRYSTALISED IN 70% ALC. AFTER THE PRECIPITATION WITH THE DIGIT. THE FILTR. DOES NOT GIVS THE LIBERMAN-BURH. REACT.

Iz tabele 2 se vidi da je tačka topljenja tvorničkog holesterola bila na donjoj granici (20) kako navodi U. S. P. XIII od $147-150^{\circ}\text{C}$, dok je ugao skretnje bio u granicama od -28° do -31° . Saponificirani i prekristalizirani holesterol u I eksperimentu imao je tačku topljenja ispod dozvoljene granice, a ugao skretnje iznad -31° . Supstance prečišćene na drugi opisani način zadovoljile su zahtjevima

i mogu se upotrebiti kao ishodne supstance za priređivanje standardnog rastvora holesterola. Kod velikog broja ispitivanja dobivene supstance prema prvom postupku (eksperiment I) digitonin je bio u stanju da od cjelokupne količine holesterola istaloži cca 68% slobodnog holesterola. Digitonin je proizveden od S. A. F. Hoffmann la Roche, Basel i zadovoljavao je zahtjevu o kojem govori Windaus (21).

Kristalizacijom iz 96% alkohola stvorila se izvjesna količina novog izomera holesterola koji ima osobine sterina, da daje njihove reakcije izuzev jedne na kojoj se baš zasniva određivanje neesterificiranih formi — taloženje digitoninom. Digitonin koji kvantitativno obara slobodni holesterol nije u stanju da obori ovu novu formu holesterola, pa su rezultati znatno smanjeni, tj. smanjeni za količinu nastalog izomera. Ovu mogućnost je već opisao Fieser (22) koji kaže ovo: »Digitonin obara 3β hidroksisteroide ali ne obara 3α hidroksisteroide«. Položaj alfa i beta predstavljaju prostornu konfiguraciju alkoholne skupine na trećem C atomu, a ona je važna kod spomenute



reakcije. Ako je OH skupina isturena na prednju stranu molekule onda se takav položaj naziva beta, a za razliku od alfa gdje se navedena skupina nalazi u suprotnom položaju. Da bi izbjegli nepoželjnu alfa formu koju ne može da taloži digitonin, odnosno čiji

TABELA 3 TAČKA TALJENJA I UGAO SKRETANJA α I β HOLESTEROLA

TABLE 3 THE MELTING POINTS AND THE OPTICAL SPECIFIC ROTATION OF α AND β CHOLESTEROL

SUPSTANCA SUBSTANCE	T T M. P.	$[\alpha]_D^{25}$	PRIMJEDBA NOTIFICATION
β HOLESTEROL β CHOLESTEROL	148,5	-31,12	DIGITONIN GA POTPUNO OBARA BEING PRECIPITATED WITH DIGITONIN
α HOLESTEROL α CHOLESTEROL	141,5	-35	DIGITONIN GA NE OBARA NOT BEING PRECIPITATED WITH DIGITONIN

kompleks je topiv, moramo nastojati da i saponifikaciju i kristalizaciju izvodimo iz 70% alkohola, a ne alkohola većih koncentracija.

Tabela 3 nam pokazuje vrijednosti koje navodi Heilbron i Bunbury (23) za čistu α i β formu. Pada u oči velika razlika u tački topljenja koja bi inače govorila o velikom onečišćenju. Nadalje ugao skretanje je mnogo veći od granice koju propisuje U. S. F. XIII za holesterol.

ZAKLJUČAK

1) Kod pripremanja standardne otopine holesterola upotrebljena ishodna supstanca mora prethodno biti ispitana.

2) Ishodna supstanca mora biti slobodni holesterol koji se kvantitativno obara sa digitoninom tj. čiji se digitonid ne smije otapati u alkoholu.

3) Ne treba zaboraviti da postoji oblik holesterola koji se ne obara sa digitoninom iako ima ostale zajedničke reakcije sa holesterolom. To može dovesti do velikih grešaka kod kvantitativnih metoda određivanja holesterola.

4) Kod priređivanja polazne supstance za određivanje holesterola mora se kristalizacija izvoditi iz razređenog alkohola, a ne koncentrovanog.

5) Poželjno je da se saponifikacija izvodi sa niže procentnim alkoholom, a većim stepenom zaluženosti.

LITERATURA

1. Medical Research A. Midcentury Survey, vol. II, Cambridge, Massachusetts USA, (1955), 207.
2. Thaysen H. Biochem. Ztsch. 62, 115 (1914).
3. Adler J., J. exp. Med. XX, 2, 93 (1914).
4. Mann G. V., Munoz J. A., Scrimshaw N. S., Amer. J. med 19/1, 25 (1955).
5. Bronte-Stewart B., Antonis A., Eales L., Brock J. F., Lancet 270, 521 (1956).
6. Zarković G., Levi M., Radovanović M., Plečaš T., Act Med. Jug. 9, 129 (1955).
7. Boyd G. S., Oliver M. F., Proc. Nutr. Soc. 15, 52 (1956).
8. Wolow A., Chapman J. E., etc. Am. Heart. Journ. 47, 568 (1954).
9. Levinson, Clinical Laboratory Diagnosis, Philadelphia (1949), p. 172 at 245.
10. Kröner, Schweiz. med. Wschr. 1, 138 (1935).

11. Polano M. K. Arch. Dermat. **174**, 417 (1936).
12. Silink, Mikrochem., **10**, 43 (1934).
13. Sperry N. M., Brand F. C., J. biol. chem., **150**, 315 (1943).
14. Schettler G., Äzrtzl. Forsch., 132 (1947).
15. Lovern J. A., Proc. Nutr. Soc., **15**, 46 (1956).
16. Milton R. F., Methods of Quantitative micro-analysis — London (1949), p. 365.
17. Hinsberg K. und Lang K., Medizinische Chemie, München und Berlin (1951), 256.
18. Lebeau P., Janot M. N., Traité de Pharmacie Chimique, Paris (1955—56), vol. III, p. 1950.
19. Schönheimer, Dam., Z. physiol. chem., **215**, 62 (1933).
20. The Pharmacopeia of the United States of America XIII, p. 756.
21. Windaus, Z. physiol. chem., **150**, 205 (1925).
22. Fieser L., Fieser M., Organic chemistry, Cambridge, Mass. U. S. A. (1950), p. 979.
23. Heilbron I. S., Bunbury H. M., Dictionary of Organic Compounds, London (1953), vol. I, p. 576.

ABSTRACT

The problems of the preparation of the outgoing substance for cholesterol determination

M. Levi

With the aim of obtaining pure substance cholesterol has to undergo saponification and precrystallization. If those two operations be not executed according to a standard procedure it might lead to errors in the case of application of determination of cholesterol by the method of precipitation by digitonine.

If saponification and precrystallization be effected by different methods it may result in converting cholesterol into new forms which behave in a different way to digitonin. The author has found that the saponification in 90 percent alcohol respectively precrystallization in 96 percent of alcohol precipitates with digitonin only 68% of cholesterol present. The saponification of the same material with 50 percent of alcohol and the crystallization with 70 percent of alcohol gave with digitonine the precipitation of all cholesterol. The creation of two isomers, i. e. α and β cholesterol is the explanation of that phenomenon because only the β cholesterol is precipitated by digitonine.

The author recommends the method for the prevention of the creation the unprecipitable α forms of cholesterol. In order to obtain only β forms of cholesterol which can be completely brought down with digitonine the author recommends that saponification should be performed in a lower percentage of alcohol and a higher basic solution and precrystallization from diluted, not concentrated, alcohol.

Primljeno 1 februara 1958

INSTITUTE OF HYGIENE
MEDICAL FACULTY
UNIVERSITY OF SARAJEVO

Z A P I S N I K

VII. redovne godišnje skupštine Društva hemičara i tehnologa NR BiH koja je održana na dan 29 juna godine 1958 u Zenici

Skupštini je prisustvovalo ukupno 52 člana i delegata.

Pretsjednik ing. Predrag Radovanović otvorio je sedmu redovnu godišnju skupštinu Društva hemičara i tehnologa NR BiH u nedjelju 29 juna 1958 godine u 10 sati u sali Željezare u Zenici, te pozdravio sve prisutne delegate i članove. Nakon toga u ime Saveza hemičara i tehnologa FNR Jugoslavije delegat ing. Miodrag Milošević iz Beograda pozdravlja skupštinu i iznosi, da se Društvo hemičara i tehnologa NR BiH ubraja po svojoj aktivnosti među najjača društva učlanjena u ovom Savezu. Naročito ističe jednu akciju koja je organizirana zajedničkim naporima Društva BiH i Saveza FNRJ, tj. Izložbu i Sajam hemijske industrije Jugoslavije, koja je održana u Sarajevu u proljeću 1956 godine, a pokazala se kao značajna manifestacija snage naših organizacija i uspona naše mlade kemijske industrije. Zatim preporuča da se u izgradnji naše kemijske industrije angažiraju podjednako svi kemičari i tehnolozi, inženjeri i tehničari, a dosadašnja praksa je pokazala da raspolažemo sa značajnim snagama, samo je potrebno da se provede bolja organizacija stručnog rada, te da se u tome održava kontinuitet, a da se ne radi kampanjski, jer su tada rezultati slabiji. U tome nastojanju Društvo NR BiH dobivaće punu podršku i svu moguću pomoć od strane Saveza FNRJ. U tom smislu želi daljnji uspješan rad i razvitak.

Nakon toga pretsjednik predlaže skupštini slijedeći dnevni red:

- 1) Izbor radnog pretsjedništva, zapisničara, ovjeravača zapisnika, izbor kandidacione komisije i komisije za zaključke.
- 2) Izvještaj Upravnog odbora o radu u prošloj godini:
 - a) Izvještaj sekretara,
 - b) Izvještaj blagajnika,
 - c) Izvještaj Redakcionog odbora »Glasnika«,
 - d) Izvještaj predavačke sekcije Društva,
 - e) Izvještaj Nadzornog odbora,
 - f) Izvještaj Suda časti,
 - g) Izvještaj Podružnica.
- 3) Diskusija o izvještajima i davanje razrješnice starom Upravnom odboru.
- 4) Biranje novog Upravnog odbora, Nadzornog odbora, Suda časti i Redakcionog odbora.
- 5) Razno.
- 6) Razgledanje Željezare Zenica i tvornice natron-celuloze i papira u Maglaju.

U radno pretsjedništvo izabrani su ing. Predrag Radovanović, prof. Husnija Kurt, ing. Ljubeša Ljubičić i ing. Milutin Hodko. Za zapisničare izabrane su: ing. Marica Živatović-Vučijak i Zdenka Horgas, za ovjerovače zapisnika ing. Jelena Kićanović i ing. Murad Hadžidedić. U kandidacionu komisiju izabrani su: prof. ing. Bora Jovanović, prof. Dojčin Jakšić i ing. Mihajlo Horgas, a u komisiju za zaključke prof. ing. Bora Jovanović, ing. Ljubeša Ljubičić i ing. Nada Mandić.

Zatim je ing. Hodko pročitao pozdravne telegrame »Unije hemiskih društava FNRJ«, »Društva hemičara i tehnologa NR Srbije«, »Srpskog hemiskog društva«, te podružnica »Društva hemičara i tehnologa NR BiH« iz Vitkovića i Mostara, koje nisu mogle poslati svoje delegate na godišnju skupštinu.

II

Skupština je prihvatila predloženi dnevni red.

Izvještaj o radu Društva u protekloj godini podnio je u ime Upravnog odbora sekretar ing. Duško Jelić.

IZVJEŠTAJ SEKRETARA

O RADU »DRUŠTVA HEMIČARA I TEHNOLOGA NR BiH« ZA PERIOD
OD 9. VI. 1957. DO 29. VI. 1958. GODINE

Društva inženjera i tehničara kemijsko-tehnološke struke, kao i sve druge društvene organizacije kemijskog smjera, koje su članovi Saveza društava inženjera i tehničara Narodnih Republika FNRJ, oslanjajući se na velike tekovine narodne revolucije ostvarene putem NOB pod rukovodstvom Saveza Komunist Jugoslavije, a produžujući dugogodišnje tradicije dosadašnjih društvenih organizacija inženjera i tehničara, smatraju, da su osnovni ciljevi njihovih organizacija usavršavanje tehničkih nauka i prakse, podizanje stručnog nivoa svojih članova, borba za svestrano i pravilno korišćenje naučnih i praktičnih dostignuća u oblasti kemijske industrije i tehnike uopće, aktivno učešće u razvoju društveno-korisnih proizvodnih snaga u svrhu unapređenja tehnike i izgradnje socijalističkog društva, kao i neprekidno jačanje svojih društvenih organizacija dobrovoljno učlanjenih u Savez hemičara i tehnologa FNRJ.

U okviru gore iznesenih načela sadržanih u Statutu Saveza hemičara i tehnologa FNRJ odvijao se i rad Društva u protekloj godini, prikazan u ovom izvještaju u najkraćim crtama, radi ocjene uspjeha i nedostataka toga rada, sa ciljem da ova godišnja skupština kroz diskusiju dađe smjernice za bolji i plodniji rad Društva u budućem periodu.

ZAKLJUČCI VI. REDOVNE GODIŠNJE SKUPTINE DRUŠTVA HEMIČARA I TEHNOLOGA NR BiH ODRŽANE U TESLIĆU 8. i 9. VI. 1957.

1) Aktivno učestvovanje u razradi perspektivnog plana razvoja kemijske industrije NR BiH,

2) Aktivan rad Društva na rješavanju problema stručnog uzdizanja članstva,

3) Aktivna suradnja sa nadležnim organima i institucijama na rješavanju problematike stručnog uzdizanja kadrova i nastave kemije na srednjim i stručnim školama,

4) Organizaciono sređivanje Društva i čvršće povezivanje sa podružnicama na terenu.

ORGANIZACIONA PITANJA I RAD DRUŠTVA U PROTEKLOM PERIODU

Na osnovu gornjih zaključaka sa VI godišnje skupštine Društva, Upravni odbor razradio je terminski plan rada kako slijedi:

1) Održavanje savjetovanja o perspektivnom razvoju kemijske industrije NR BiH do kraja januara 1958 god.,

2) Održavanje Savjetovanja o kadrovima kemijsko-tehnološke struke u NR BiH do kraja januara 1958 god.

3) Održavanje dvaju plenarnih sastanaka Društva do kraja kalendarske 1958 godine,

4) Održavanje stručnih predavanja tokom cijele godine putem »predavačke sekcije« Društva, najmanje jedanput mjesečno,

5) Izdavanje VII godišta društvenog časopisa »Glasnik«, tokom 1958 god.,

6) Održavanje godišnje skupštine Društva u maju ili junu 1958 godine,

7) Organiziranje jedne stručne ekskurzije za članove Društva u jedno od poduzeća kemijske industrije u NR BiH,

8) Provesti što užu suradnju sa ostalim srodnim društvima DIT-a i Savezom u Beogradu u cilju rješavanja ostale problematike Društva,

9) Srediti kartoteku i evidenciju članstva do kraja 1958 godine,

10) Rad na organizacionom učvršćenju podružnica i formiranju novih, uz nastojanje, da se aktivira što veći broj mladih drugova.

U cilju što boljeg rješavanja administrativnog poslovanja Društva, oformljen je sekretarijat Uprave društva sa stalnim tehničkim sekretarom.

U izvještajnom periodu Upravni odbor održao je 18 sastanaka sa prosječnim brojem od 9 prisutnih članova, te jedan plenarni sastanak Društva sa 29 učesnika i delegata iz poduzeća, podružnica i ustanova NR BiH. Sekretarijat je u tom vremenu primio i riješio ukupno 206 dopisa, a Upravni odbor odaslao poduzećima i podružnicama 92 akta u vidu okružnica, obavijesti, dopisa i t. d.

U okviru generalnog i terminskog plana, rad Društva manifestirao se u slijedećem:

a) Društvo je imalo dva člana kao stalne pretstavnike u Plenumu Saveza hemičara i tehnologa FNRJ u Beogradu i jednog pretstavnika u »Uniji hemiskih društava FNRJ«, radi rješavanja zajedničkih problema općeg karaktera.

b) Društvo, kao cjelina i preko pojedinaca, sarađivalo je sa Narodnim vlastima i drugim državnim organima, poduzećima i podružnicama u pružanju stručne pomoći o pitanju školstva, uzdizanju kadrova, produktivnosti rada i t. d. Neki članovi Uprave društva učestvovali su na razradi nastavnih programa, programa za stručne ispite, diskusijama u vezi reorganizacije Zavoda i ustanova, zatim u raznim stručnim komisijama i t. d.

c) Većina članova Upravnog odbora aktivno je učestvovala u organizaciji dočeka poljske delegacije hemičara, kao i realizaciji programa boravka ovih drugova u našoj Republici.

d) U okviru učešća članova na inostranim priredbama i stručnim manifestacijama, Društvo je obezbijedilo za ing. Duška Jelića devizna sredstva za posjetu »XXX internacionalnom kongresu industrijske kemije« u Ateni, a isto tako obezbijedjeni su devizni i dinarski putni troškovi za posjetu kemijske izložbe »Achema« u Frankfurtu/M dipl. chem. Bračkoviću iz podružnice Vitez, te prof. dr. ing. Škerlak Tiboru. Na inicijativu Društva osigurani su putni troškovi iz sredstava Izvršnog vijeća NR BiH za posjetu izložbe »Achema« prof. Kurtu Husniji i prof. dr. Mladenu Deželiću, dok je ing. Predrag Radovanović posjetio kongres u Ateni i izložbu u Frankfurtu kao delegat Saveza hemičara i tehnologa FNRJ, na njihov trošak.

e) Društvo je u okviru predavačke sekcije djelovalo na popularizaciji kemijsko-tehnološke nauke i prakse, što će detaljno biti izneseno u posebnom izvještaju.

f) Izdavačka djelatnost društvenog časopisa »Glasnik« sastojala se u pripremama za izlazak iz štampe tokom tekuće godine VII godišta, o čemu će podnijeti poseban izvještaj glavni urednik.

Na temelju analize gore iznesenog pregleda rada Uprave društva, mogu se izvesti slijedeći zaključci:

1) U okviru plenarnog sastanka Društva, održanog dne 17. i 18. I. 1958 u Sarajevu, obuhvaćeno je i »Savjetovanje o perspektivnom planu razvitka kemijske industrije NR BiH«, kao i »Savjetovanje o kadrovima«. Ovaj plenum pokazao je vrlo dobar uspjeh u pogledu analize dosadašnjeg rada, sugestija i smjernica za budući rad na temelju opširne diskusije. Kompletni materijali sa plenuma, kao referati, izvještaji i zapisnici sa diskusijom i zaključcima, poslani su svim podružnicama i većim poduzećima. Međutim unatoč činjenice da je plenum održan u januaru, smatramo da materijali sa plenuma nisu našli svog pravog odaziva u poduzećima i podružnicama, jer ni od jednog poduzeća ili podružnice nismo dobili primjedbe, sugestije ili konkretne prijedloge u pogledu stanja kadrova, perspektivnog plana i t. d., iako je za razmatranje tih materijala bilo dosta vremena.

2) Predavačka sekcija Društva izvršila je postavljene zadatke. Smatramo da bi trebala postojati jača koordinacija rada sa terenom, kao na pr. izmjena predavača između podružnica i centra u Sarajevu, sa temama iz kemijsko-tehnološke prakse. Sa te strane imali smo slabu podršku od drugova sa terena, iako su se u okviru podružnica održavala uspješna stručna predavanja.

3) Redakcioni odbor društvenog časopisa »Glasnik«, unatoč finansijskih i ostalih teškoća, uspio je da održi kontinuitet izdavanja, te da putem jedne stručne publikacije izvještava javnost o radu Društva i o radovima članova iz nauke i prakse. I na ovom sektoru djelatnosti nije bilo dovoljno saradnje sa drugovima na terenu, tako da je časopis oskudijevao temama iz prakse i industrije. U budućnosti se očekuje bolja saradnja članova iz industrije.

4) Društvo je također preuzelo obavezu da iz svojih sredstava omogući jednoj grupi nastavnika kemije, da posjeti tvornicu natron-celuloze i papira u Maglaju, u okviru programa godišnje skupštine Društva u Zenici. Na taj način omogućuje se učesnicima da u kratkom vremenu razgledaju dva velika industrijska objekta.

5) U pogledu učlanjivanja u Društvo postojećih kemijsko-tehnoloških kadrova na teritoriju NR BiH, kao i na sređivanju kartoteke i evidencije postojećeg članstva, Društvo nije postiglo očekivane rezultate, što predstavlja jedan od najozbiljnijih problema kojim treba da se pozabavi novi Upravni odbor. Radi bolje ilustracije gornjih navoda, daje se kratak pregled iz statistike o stanju kadrova u NR BiH:

	Inženjeri Dipl. kem. Tehničari i nastavnici		
Industrija	93	11	168
Fakulteti i škole	8	81	3
Instituti i ustanove	15	8	12
Ukupno	116	100	183

Naše Društvo je od ukupno cca 400 kemičara i tehnologa uspjelo da okupi tek 165, prema potpunim prijavnicama (formularima). Međutim 10 poduzeća, kao i sve ustanove i škole dosada još nisu poslale prijavnice.

Kao kolektivni članovi Društva, učlanjeno je 14 industrijskih poduzeća, koja plaćaju godišnju članarinu i to: Rafinerija nafte — Bosanski Brod, Elektrobosna — Jajce, Željezara — Zenica, Tvornica natron-celuloze — Maglaj, Kokosara — Lukavac, Azotara — Goražde, Preduzeće »Slobodan Princip Seljo« — Vitez, Bosnalijek — Sarajevo, Tvornica sode — Lukavac, Tvornica celuloze — Prijedor, Terpentini — Dobrun, Destilacija drva — Teslić, Solana — Kreka i tvornica sapuna »Astro« u Sarajevu.

Upravni odbor Društva zajedno sa svim podružnicama treba da u buduće razvijaju tendenciju kolektivnog učlanjivanja pojedinih preduzeća u Društvo, jer to predstavlja, iako ne jedini, ali svakako glavni prihod podružnica i Društva. U vezi stim postavlja se pred Skupštinu problem raspodjele finansijskih sredstava između Uprave Društva i podružnica, kao i prema republičkom

DIT-u i Savezu hemičara i tehnologa u Beogradu. Treba da se nađe pravo rješenje i odgovarajući ključ po kome bi se regulirala finansijska pitanja.

U vezi sa pitanjem organizacije evidencije članstva izraditi će se i odmah raspodijeliti jedinstvene legitimacije i značke za sve organizacije DIT-a Jugoslavije.

6) U pogledu organizacionog učvršćenja i formiranja novih podružnica, Upravni odbor Društva je zaista preduzeo sve mjere, no uspjelo je da se osnuju svega dvije nove podružnice i to u Banja Luci i Mostaru, tako da danas stvarno u okviru Društva egzistira pet podružnica: Vitez, Goražde, Zenica, Banja Luka i Mostar, dok je podružnica u Tuzli postala neaktivna u odnosu na vezu sa Upravom u Sarajevu. Upravni odbor je i u svojoj internoj organizaciji pre-vidio organizacionog sekretara, koji bi isključivo bio zadužen za ovu problematiku. Tako je organizacioni sekretar dipl. kem. Hasanagić bio nekoliko puta na terenu u vezi pronalaženja mogućnosti formiranja novih podružnica i općenitog aktiviranja članstva u stručnom radu. U tome je bilo zavidnih rezultata i uspjeha, kao i nedostataka koje treba otkloniti. Karakteristično je na pr. da podružnice u Vitezu, Zenici i Goraždu, isključujući novoosnovane u Banja Luci i Mostaru, pokazuju zavidne uspjehe u radu, dok na teritoriju Sarajeva, Lukavca te Slavenskog Broda, gdje postoji i veći potencijal kadrova, nije uspjelo organizirati podružnice povezane sa Upravom u Sarajevu. U tvornici sode Lukavac međutim razvija se društveni život i izdaje se stručni bilten, samo se ne djeluje u okviru Društva. Smatramo da postoje realne mogućnosti da se drugovi iz Fabrike sode, Solane i Koksare, kao i iz ostalih preduzeća Tuzlanskog bazena okupe i formiraju stručnu organizaciju hemičara i tehnologa, koja bi svojim iskustvom i stručnim znanjem znatno pomogla u radu Društva i ostalih podružnica. Slična situacija je i u Sarajevu i Bosanskom Brodu, gdje bi mogle da se formiraju podružnice i da razviju raznoliko i široko područje stručnog rada, jer za to postoje svi potrebni uslovi.

Iz iznesenog kritičkog osvrta rada Društva, moglo bi se izvući zaključak da je na ostalim sektorima djelatnosti, uključivši organizaciona pitanja, postignut uspjeh, te da su izvršeni svi postavljeni zadaci. Međutim u pogledu rada u širinu i angažiranja većeg broja članstva u Društvu, imali smo krupnih nedostataka. Uprava Društva smatra da je broj od 18 članova Upravnog odbora prevelik, obzirom na činjenicu da na sjednicama prisustvuje prosječno 9 članova, što znači da je 50% članova Upravnog odbora bilo pasivno u radu Društva. Vjerovatno da krivica leži u nedovoljnoj organizaciji i podjeli rada unutar Upravnog odbora, pošto mnogi članovi nisu bili konkretnim zaduženjima čvršće vezani za pojedine zadatke. Mišljenja smo da bi buduću organizaciju trebalo postaviti tako, da se smanji broj članova Upravnog odbora, t. j. da u Sarajevu djeluje jedan uži Upravni odbor u vidu Sekretarijata Društva, koji bi svakih 15 do 20 dana održavao sastanke o tekućim pitanjima. U širi Upravni odbor bili bi uključeni i pretsjednici podružnica odnosno njihovi zamjenici, tako, da bi ovaj širi Upravni odbor donosio važnije odluke i zaključke od principijelne važnosti za Društvo i članstvo, a sastajao bi se prema ukazanoj potrebi.

U organizacionom pogledu Društvo treba da pronade mogućnosti pružanja podrške i stručne pomoći kao i povezivanja sa aktivima nastavnika kemije u svrhu što boljeg povezivanja nauke i prakse, te upoznavanja problematike industrije. Ovom vezom Društvo bi moglo utjecati i na program nastave na školama kao i na veću popularizaciju ove grane nauke, što bi bez sumnje bio jedan veliki doprinos u rješavanju problematike stručnih kadrova.

U pogledu upita nekih podružnica u vezi primanja u članstvo Društva visokokvalificiranih radnika kemijske industrije, smatramo da se ova mogućnost ne isključuje, budući da naš Statut doslovno kaže da članom Društva hemičara i tehnologa NR BiH može postati svako fizičko lice kemijske i tehnološke struke. Treba međutim voditi računa o tome da se stupanjem u članstvo DIT-a, od strane Društva odaje priznanje najboljim radnicima u ovoj grani industrije, što bi trebalo da posluži kao stimulans u njihovom budućem radu. Stoga Upravni odbor pozdravlja inicijativu podružnica u Vitezu i Zenici, koje su u svoje članstvo uključili izvjestan broj najboljih svojih radnika, jer smatramo da ovakvom praksom može doći do mnogo boljih rješenja i zaključaka

kako čisto iz pogonske problematike, tako i iz opće problematike rada podružnica ili Društva.

Ovim izvještajem pokušali smo da pružimo analizu svih naših uspjeha i nedostataka u radu, te želimo da isti posluži kao baza za opširnu diskusiju, na temelju koje treba da se iskristaliziraju novi zadaci i zaključci ovoga skupa. Pred novim Upravnim odborom pojaviti će se još složeniji i opširniji zadaci, jer proizvodne snage naše socijalističke zemlje sve bržim koracima kreću u istinski socijalizam. Na tom putu je inercija prošlosti ostavljala svojih tragova, međutim Savez komunista Jugoslavije pravovremeno je svojim pismom upozorio na pogreške i propuste, te bi u odnosu na osnovne postavke našeg Statuta, kao i u odnosu na socijalističku svijest svakog pojedinca, trebalo i ovo Društvo da u budućnosti usmjeri svoj rad u smislu izloženih smjernica ovog pisma, a to su naše stručne organizacije uvijek dosada i činile i bile sa radničkom klasom u prvim redovima izgradnje socijalizma u našoj zemlji.

IZVJEŠTAJ BLAGAJNIKA

O financijskom poslovanju Društva u protekloj godini, podnio je izvještaj blagajnik Društva prof. Dojčin Jakšić.

PRIMANJA

1) Saldo	
a) na žiro računu kod Komunalne banke	Din 902.341.—
b) u blagajni	Din 11.463.—
2) Članarina preduzeća	Din 590.000.—
3) Članarina individualnih članova	Din 14.140.—
4) Dotacija Savjeta za kulturu i nauku za »Glasnik«	Din 200.000.—
5) Od prodanih deviza	Din 36.746.—
6) Od prodaje »Glasnika«	Din 5.320.—
Ukupno Din	1,760.010.—

IZDAVANJA

1) Troškovi administracije	Din 49.862.—
2) Kancelarijski materijal	Din 7.263.—
3) Usluge	Din 13.888.—
4) PTT-troškovi	Din 16.781.—
5) Štampanje »Glasnika«	Din 214.008.—
6) Autorski honorari	Din 40.053.—
7) Članarina Savezu DIT-a	Din 20.000.—
8) Troškovi dočeka stranih delegacija	Din 211.728.—
9) Troškovi održavanja Plenuma	Din 9.825.—
10) Putni troškovi i troškovi održavanja god. skupštine	Din 105.809.—
11) Za kupljene devize za delegata u Atinu	Din 36.848.—
12) Razne pretplate	Din 7.020.—
13) Oglasi	Din 26.675.—
14) Bankovni troškovi	Din 3.770.—
15) Porez	Din 6.124.—
16) Razno	Din 11.460.—
Ukupno Din	781.114.—

IZRAVNANJE

1) Primanja	Din 1,760.010.—
2) Izdavanja	Din 781.114.—
3) Saldo na dan 30. V. 1958.	Din 978.896.—
Saldo se nalazi:	
a) na žiro računu kod Komunalne banke 702-202/3-1142	Din 971.507.—
b) u blagajni	Din 7.381.—
Ukupno Din	978.896.—

Pored imovine iskazane saldom, Društvo ima potraživanja od Saveza DIT-a tehnologa od prihoda sa Izložbe hemiske industrije u Sarajevu, kao i na ime učešća Saveza u troškovima dočeka stranih delegacija. Iznos tih potraživanja nije još definitivno utvrđen.

Društvo je pored toga 1. VI. 1958. g. raspolagalo i sa devizama u iznosu od 750.— DM odnosno 53.571.— deviznih dinara. Od tog iznosa utrošeno je:

- 1) za dnevnice za jednog učesnika na međunarodnom kongresu industrijske hemije u Atini iznos od 60,03 Gr. OŠ odnosno u DM 247.—
- 2) za dnevnice dvojice učesnika na izložbi i kongresu »ACHE-MA« u Frankfurtu DM 480.—

Ukupno DM 727.—

Saldo od DM 23.— nalaze se na deviznom računu kod Narodne banke br. 702-31806-130-98.

IZVJEŠTAJ REDAKCIONOG ODBORA »GLASNIKA«

podnio je glavni urednik stručnog časopisa Društva, prof. dr. Mladen Deželić.

U prošloj 1957 godini izdalo je Društvo šestu knjigu »Glasnika«. Ovo je ujedno bilo šesto godište »Glasnika Društva hemičara i tehnologa NR BiH«. Šesta knjiga štampana je na 88 stranica u štampariji Štamparskog zavoda »Veselin Masleša« u Sarajevu u 500 primjeraka na finom papiru. Osim toga štampan je svaki originalan eksperimentalni rad u 50 separatnih primjeraka.

Redakcija šestog godišta bila je završena 15 jula 1957 godine, a knjiga je bila štampana u oktobru 1957 godine. U ovoj knjizi »Glasnika« štampano je 9 originalnih eksperimentalnih radova. Svi su radovi, osim jednog, potekli od članova našeg Društva.

Originalni eksperimentalni radovi zauzimaju 58 stranica, a dva stručna rada, koji tretiraju probleme naše industrije u NR BiH, štampani su na 12 stranica. Društvene vijesti zapremaju 15 stranica.

Redakcija konstatira sa zadovoljstvom da je broj suradnika u ovoj knjizi bio 12, te se nada da će broj saradnika u slijedećoj knjizi biti još veći. Naročito bismo željeli da se više odazivlju drugovi iz industrije i privrede, te da u našem »Glasniku« tretiraju pitanja koja su od interesa za industriju i privredu naše Republike.

Prema zaključku Upravnog odbora Društva, originalni eksperimentalni radovi plaćaju se 600.— dinara, a stručni članci sa 500.— dinara po štampanoj stranici. Nadamo se da će i taj mali honorar doprinijeti da suradnja bude življa nego do sada. Prvi puta su ovi honorari isplaćivani za saradnju u prošloj knjizi »Glasnika«.

Štampanje šeste knjige »Glasnika« stajalo je 214.008.— din, dok je za honorare suradnicima isplaćeno 40.053.— din, što iznosi svega 254.061.— din.

Savez za prosvjetu nauku i kulturu NR BiH doznačio je Društvu za štampanje »Glasnika« u 1957 godini pomoć od 200.000.— din, kao razliku u cijeni koštanja i primicima koje je Društvo primilo na pretplati. Na ovoj pomoći redakcija »Glasnika« i na ovom mjestu najsrdačnije se zahvaljuje Savjetu, koji iz fonda za podupiranje izdavačke djelatnosti u NR BiH pomaže izdavačku djelatnost našeg Društva.

U ovoj godini namjerava naše Društvo da štampa sedmu knjigu »Glasnika«. Redakcija je već primila nekoliko originalnih radova, pa apelira na članove da što prije pošalju svoje članke, kako bi mogli na vrijeme obaviti sve redakcione poslove i poslati novi broj u štampu.

IZVJEŠTAJ PREDAVAČKE SEKCIJE DRUŠTVA

podnio je prof. dr. ing. Tibor Škerlak. U okviru sekcije održano je ukupno 10 predavanja i to:

- 1) Mr. ph. Miloš Jančić: Internacionalni kongres za kliničku kemiju u Stockholmu.

- 2) Prof. dr. Mladen Deželić: Klorofil, hemoglobin i ftalocianini.
- 3) Asistent Momir Savić: Utisci iz Pariza.
- 4) Prof. dr. ing. Tibor Škerlak: Scheibe-ovi polimeri.
- 5) Doc. dr. Krunoslav Ljolje: Kvantna kemija I, II i III.
- 6) Mr. ph. ppuk. Ž. Fuks: Holinesteraza i antiholinesteraza.
- 7) Prof. dr. Mladen Deželić: Prof. Ružička i njegov rad (prigodom 70-godišnjice života).
- 8) Ing. Nikola Petrović: Detergenti.

Prosječna posjeta na predavanjima bila je oko 25 slušalaca. Osim ove sekcije za predavanja radila je i sekcija nastavnika, u okviru koje su održana svega 2 sastanka za aktivne srednjoškolske nastavnike, koje je organizirala drugarica prof. Zimonjić. Prvom sastanku prisustvovao je ispred Društva prof. dr. ing. Tibor Škerlak, kojom prilikom je održao i kratko predavanje o masi i energiji, a na drugom sastanku bio je prof. Dojčin Jakšić. U vezi pristupanja srednjoškolskih nastavnika u članstvo našeg Društva otklonjene su neke osnovne poteškoće, a osim toga dosta se uspjelo u populariziranju predavanja, čime je povećan broj slušalaca iz redova nastavnika.

IZVJEŠTAJ NADZORNOG ODBORA

U ime nadzornog odbora Društva izvještaj je podnio mr. ph. Miloš Jančić, te je konstatirano da je cjelokupno blagajničko poslovanje vođeno uredno sa svom potrebnom dokumentacijom kao podlogom za pravilno knjiženje svih primanja i davanja. Stanje u blagajni slaže se sa tekućim računom. Prema tome nadzorni odbor predlaže da se Upravnom odboru dade razrješnica.

IZVJEŠTAJ SUDA ČASTI

U ime suda časti objavio je prof. Husnija Kurt da se iz redova članstva Društva isključuje ing. Tramer Ernest zbog toga što je od strane državnog suda osuđen na vremensku kaznu.

IZVJEŠTAJ O RADU PODRUŽNICE DRUŠTVA KEMIČARA I TEHNOLOGA, ZENICA

Izvještaj podnosi pretsjednik podružnice ing. Milutin Hodko. Podružnica je od svog formiranja, t. j. od 10. II. 1957 god. do danas obuhvatila u svoje članstvo sve inženjere i tehničare kemijsko-tehnološke struke, te izvjestan broj visokokvalificiranih i kvalificiranih laboranata u Željezari Zenica, tako da je ukupan broj članova nakon osnutka iznosio 45. Međutim do danas se taj broj smanjio na ukupno 36 članova, uglavnom zbog odlaska nekih inženjera i tehničara iz Željezare na nove dužnosti u druga preduzeća, te naročito u zadnje vrijeme istupanjem iz redova članstva izvjesnog broja kvalificiranih laboranata po vlastitoj želji. Stanje članova iznosi: 13 inženjera, 7 tehničara i 16 kvalificiranih i visokokvalificiranih radnika kemijsko-tehnološke struke iz proizvodnih pogona i kemijskih laboratorija Željezare, odnosno ukupno 36 članova. Izvan Željezare obuhvaćeno je svega 3 člana. U izvještajnom periodu održano je ukupno 35 sastanaka i to Upravnog odbora 21, redovnih radnih sastanaka sa članstvom 5, stručnih predavanja 9. Očekuje se da će se rad moći još više intenzivirati, kada se dobiju društvene prostorije, koje će uskoro biti gotove.

U okviru predavačke djelatnosti održana su dva niza predavanja i to:

- a) za visoko obrazovane stručne kadrove:

- 1) Doc. ing. Ivan Lončar, Zagreb: Moderne metode pripreme vode za visokotlačne parne kotlove.
- 2) Ing. Bogdan Serdarević: Tehnološki proces koksovanja sa posebnim osvrtom na kvalitet ugljena i koksa.
- 3) Ing. Ivana Vavra-Barešić i ing. Arsen Pavasović: Prikaz sa XXX kongresa industrijske kemije u Ateni.
- 4) Ing. Branko Kanovnik: Tehnološki procesi pogona nuzprodukata koksa.

- 5) Ing. Mihajlo Horgas: Dozimetrija i detekcija radioaktivnog zračenja.
- 6) Ing. Mihajlo Horgas: Zaštita od radioaktivnog zračenja.
- 7) Ing. Branko Kanovnik i Alija Karić: Izvještaj i prikaz sa VII kongresa Srpskog hemiskog društva u Beogradu.

b) za laborantske kadrove:

1) Ing. Arsen Pavasović: Osnovni principi higijensko-tehničke zaštite u laboratoriju i kemijsko-tehnološkim pogonima.

2) Alija Karić: Metode laboratorijskog ispitivanja, uzorkovanje i priprema uzoraka sirovina i produkata u crnoj metalurgiji.

Kvalitet predavanja bio je uglavnom na potrebnoj stručnoj visini, a posjeta se kretala između 20—30 članova, što obzirom na broj učlanjenih zadovoljava.

Daljnja važna djelatnost podružnice sastojala se u razradi cjelokupne dokumentacije za nomenklaturu zanimanja čitavog niza zvanja u koksarsko-kemijskoj industriji (u zajednici sa koksarom »Boris Kidrič« Lukavac), te za zanimanje kemolaboranta i njegovo podizanje na stepen »visokokvalificirani«, kako bi se riješio problem školovanja i stručnog uzdizanja kemijsko-tehnoloških kadrova u crnoj metalurgiji.

Na inicijativu podružnice prisustvovala su ispred Željezare Zenica 4 člana na raznim kemisko-tehnološkim skupovima u inostranstvu i to: ing. Arsen Pavasović i ing. Ivana Barešić-Vavra na XXX kongresu industrijske kemije u Ateni, te ing. Radmila Kostić i ing. Mihajlo Horgas na kemijskoj izložbi »Achema 1958« u Frankfurtu/M.

U pogledu saradnje sa srodnim stručnim organizacijama uspostavljen je kontakt sa podružnicom Vitez, u svrhu međusobne razmjene iskustava i povezivanja u zajedničkim stručnim problemima.

Perspektive za daljnji rad i razvoj podružnice mogu biti optimističke, s obzirom na to da je početkom aprila 1958 unutar preduzeća osnovan interni »Klub inženjera, tehničara i ekonomista Željezare Zenica«, koji ima zadatak da po mnogim općim i stručnim problemima, koji zasijecaju u područje više struka, objedinjava i koordinira rad svih tehničkih stručnih sekcija DIT-a. U daljnjem stručnom djelovanju i razvitku svaka će stručna sekcija ostati potpuno samostalna, dok će zajednički nastupati samo u pojedinim važnim pitanjima, kao u rješavanju problematike stručnih kadrova, premija, tarifnih stavova i sl.

Cjelokupan rad podružnice rezimiran je i opširno prodiskutiran na godišnjoj skupštini podružnice, koja je održana dne 9 maja 1958, gdje su iznesene slijedeće smjernice za rad; koji će se u buduće odvijati u dva pravca:

a) rad u okviru podružnice:

1) osnivanje koksarsko-kemijske škole i škole za visokokvalificirane laborante pri majstorskoj školi u Zenici,

2) razrada nastavnog programa i udžbenika ili skripta za stručne škole kemijsko-tehnološkog smjera,

3) sudjelovanje u razradi perspektivnog plana razvitka kemijske industrije u zeničkom srezu, u okviru industrije NR BiH.

4) povezivanje i ostvarivanje bolje stručne saradnje sa ostalim podružnicama »Društva kemičara i tehnologa NR BiH«,

5) održati 8 stručnih predavanja sa područja kemijsko-tehnološke problematike u Željezari Zenica, kao i iz drugih interesantnih srodnih područja; angažirati po mogućnosti stručnjake iz drugih preduzeća, ustanova ili fakulteta za pojedina specifična područja;

6) organizirati debatne grupe iz užih specijaliziranih tema sa područja problematike poduzeća, uz prikazivanje stručnih filmova,

7) sudjelovanje članova podružnice u pisanju stručnih članaka u našim časopisima iz oblasti kemijsko-tehnološke problematike u vezi sa konkretnim zadacima u industriji;

b) u okviru »Kluba inženjera, tehničara i ekonomista Željezare Zenica«:

1) saradnja u rješavanju općih pitanja u preduzeću (tarifna politika, fluktuacija stručnih kadrova, sistem normi i premija, izrada organizacione sheme preduzeća i t. d.),

2) saradnja u razvijanju društvenog života, društvene večeri, izleti, učestvovanje u zajedničkim stručnim akcijama i sl.,

3) organiziranje stručnih ekskurzija u srodna preduzeća NR BiH, kao i u ostalim republikama,

4) saradnja sa ostalim privrednim, društvenim i političkim organizacijama, radničko-samoupravnim tijelima, Radničkim sveučilištem i sl., u svim pitanjima koja se odnose na kemijsko-tehnološku problematiku, kao i o ostalim opće društvenim pitanjima.

Program je dosta opširan, no mi se nadamo da ćemo uspjeti da ga ostvarimo, budući da za to ima dosta realnih mogućnosti.

IZVJEŠTAJ O RADU PODRUŽNICE DRUŠTVA KEMIČARA I TEHNOLOGA, BANJA LUKA

Prof. Aleksej Firsov izjavljuje, da neće govoriti o radu nov osnovane podružnice Društva kemičara i tehnologa u Banja Luci, nego o problemima nastave kemije u gimnazijama, u vezi nedavno donesenog općeg zakona o školstvu. Citirajući pojedine pasuse iz ekspozea Rodoljuba Čolakovića, naglašava da je sada postavljena pravna osnova za daljnju izgradnju takve škole, koja će daleko više moći da doprinese stručnom formiranju i socijalističkom obrazovanju omladine. Da su dosadašnje metode pedagoškog rada bile neefikasne ili manjkave, to je činjenica, a za to ima dosta objektivnih i subjektivnih razloga. Između mnogih objektivnih razloga, navode se ovi: dvokratna, a pokatkad i trokratna nastava, velik broj odjeljenja, velik broj učenika u pojedinim odjeljenjima, pomanjkanje školskog prostora, nedostatak kemijskih aparata, pribora i sl. Iz ovih razloga nastava se izlaže usmeno, bez neophodno potrebnih popratnih eksperimenata, pa su učenici nezainteresirani i neaktivni. Od subjektivnih razloga navodi se da većina nastavnika u toku svog školovanja nije imala mogućnosti da dublje upozna unutarjni život, rad i probleme jednog kemijsko-tehnološkog industrijskog poduzeća. Zbog toga je znanje o radu u pojedinim kemijskim tvornicama nepotpuno, pa nastavnik nije u stanju da na odgovarajući način poveže kemijsko gradivo sa stvarnom praksom. U banjalučkoj gimnaziji bilo je ranije pokušaja da se rad i nastava u školi usmjeri novim putem, formirane su đачке zadruge, koje su u toku svog dvogodišnjeg rada dale lijepe rezultate. Učenicima je omogućeno da po pristupačnijim cijenama nabave potrebne udžbenike. Nabavljena je kino aparatura, uređaj za suvremeno učenje stranih jezika, te neki strojevi i alat, a montirani su i zvučnici po učionicama. U svojoj radionici zadruga je izradila mnogo đачkih klupa, učila, stolove za rad u kemijskom i fizikalnom laboratoriju i dr., a sve bez ikakve novčane pomoći sa strane. Međutim kemijski kabinet nije snabdjeven svim potrebnim sredstvima za izvođenje eksperimenata i praktične nastave, pa se apelira na pretstavnike industrije da po mogućnosti potpomognu nastojanja škole i đачке zadruge na taj način da popune školske zbirke uzorcima svojih proizvoda, te eventualno izvjesnim laboratorijskim priborom.

Stručni aktiv nastavnika kemije banjalučkih škola unio je između ostaloga u svoj program i upoznavanje sa proizvodnjom u pojedinim kemijskim poduzećima u našoj Republici, pa je prošle godine zamoljena uprava Fabrike sode Lukavac da se dozvoli posjeta nastavnika kemije iz Banja Luke, no molba je bila odbijena, pa je time propao i kredit odobren od NO Banja Luka za tu svrhu.

IZVJEŠTAJ O RADU PODRUŽNICE DRUŠTVA KEMIČARA I TEHNOLOGA, VITEZ

Izvještaj podnosi pretsjednik podružnice ing. Ljubeša Ljubičić. U izvještajnom periodu aktivnost podružnice povećala se gotovo na svim poljima, a proširila se i na problematiku koja do sada nije bila obuhvaćena.

Broj članova porastao je od 29, koliko ih je bilo u junu prošle godine, na 45, od toga 7 inženjera, 23 tehničara, 15 tehnologa. Sa teritorija općine otišlo je u ovom periodu 3 inženjera i 4 tehničara.

U vremenskom intervalu od juna 1957 do juna 1958 godine održano je 5 plenarnih sastanaka cijele podružnice, 15 sastanaka Upravnog odbora i godišnja skupština (12 januara 1958 god.) na kojoj je sumiran i prodiskutiran rad u protekloj godini i date smjernice za daljnju aktivnost u 1958 godini.

Pošto se rad podružnice jako razgranao, upravni odbor formirao je posebne odbore za pojedina pitanja, u čijem sastavu se obavezno nalazio po jedan član upravnog odbora. Tako su izabrani odbori: za kurseve, za Sekciju mladih kemičara, za ekskurzije, za drugarske večeri i za savjetovanja proizvođača i potrošača rudarskih eksplozivnih materijala. Na sastancima upravnog odbora davane su smjernice ovim odborima, kontrolirano je izvršenje zadataka članova odbora, pripremane su razne akcije i dr. Karakteristično je da se za rad upravnog odbora članstvo interesira do te mjere, da skoro nijedan sastanak nije održan bez prisustva nekoliko članova podružnice. Na sastancima podružnice rješavana je nadalje tekuća problematika, kao na pr.: izvještaj i diskusija o godišnjoj skupštini u Tesliću, izvještaj sa Savjetovanja Srpskog hemiskog društva, izvještaji odbora za sekciju mladih kemičara, za ekskurzije, za drugarske večeri, pitanje »Acheme« i t. d.

U izvještajnom periodu, podružnica je svoj rad orijentirala uglavnom na slijedeću problematiku:

a) Organizaciono učvršćavanje. Od juna 1957 do danas uključeni su u podružnicu svi inženjeri, tehničari i nastavnici kemičari na teritoriju općine. Nekoliko članova posjetilo je radi prikupljanja iskustava neke srodne organizacije u Srbiji, Hrvatskoj i Sloveniji. Savjetovanju i godišnjoj skupštini Srpskog hemiskog društva prisustvovao je jedan član kao promatrač, tri člana bila su na izložbi »Achema«, od kojih jedan o trošku Društva iz Sarajeva.

b) Stručno uzdizanje članstva. Na ovoj problematici zadužena su dva odbora: odbor za pripremu kružoka i odbor za pripremu ekskurzija. Ukupno je održan 21 kružok, odnosno slobodnih diskusija: Utisci o egipatskoj industriji, o institutu u Dortmund-Derne, uloga kemičara u proizvodnom procesu i laboratoriju, podaci o poljskoj kemijskoj industriji, o termodinamici eksplozije, automatizaciji u industriji, o uslovima eksplozivnog raspadanja amonijum nitrata, o utiscima »Acheme« i t. d. Prisustvovalo je prosječno 18 članova, ma da mnogi članovi rade u smjenama. U vidu stručnih ekskurzija obavljene su posjete Tesliću, Goraždu i Jugovinilu kod Splita. Ekskurzije će se u buduću organizirati na taj način da će se unaprijed dati potrebna objašnjenja o tehnološkom procesu i točno predvidjeti pitanja iz oblasti tehnologije dotičnog preduzeća, HTZ-a, tarifne politike, problema kadrova i sl. O posjeti će se obavijestiti odgovarajuće podružnice. Pojedine grupe dobiće zadatak da proučavaju određene probleme, o čemu će nakon povratka referirati na slijedećem kružoku. Na ovaj način pripremljena je predviđena ekskurzija u Željezaru Zenica.

c) Stručno uzdizanje radnika. Održan je kurs za kvalificirane radnike u trajanju 6 mjeseci, dnevno po 4 sata, a predavači stručnih predmeta bili su isključivo članovi podružnice. Ispit je uspješno položilo 50 radnika, te je naročito zapaženo solidno znanje iz stručnih predmeta. Za polukvalificirane radnike održava se također kurs u trajanju od 3 mjeseca, dnevno po 4 sata, gdje su nastavnici iz svih predmeta članovi podružnice. Za radnike su organizirane ekskurzije pod vodstvom članova podružnice u Zenicu (dva puta), Jajce i Goražde, a na Radničkom univerzitetu održana su 2 predavanja i prikazano 6 stručnih filmova, dok se upravo priprema otvaranje seminara za plastične mase.

d) Rad sa srednjoškolskom omladinom. Odbor za sekciju mladih kemičara formirao je, u cilju propagiranja industrijske kemije u srednjim školama, dvije sekcije od oko 60 članova u svakoj i to u osmogodišnjoj

školi u Vitezu i gimnaziji u Travniku. Sekcije imaju svoj pravilnik i članske karte, a podružnica je obezbijedila potrebne kemikalije za njihove kabinete, te omogućila da povremeno nedjeljom sami članovi sekcije izvode eksperimente u laboratoriju preduzeća »Slobodan Princip-Seljo«, pod nadzorom nekoliko članova podružnice. Organizirane su i ekskurzije u Dolac, Travnik (električna centrala), Maglaj i preduzeće »Slobodan Princip-Seljo« u Vitezu. Održano je nekoliko popularnih predavanja, te date preporuke za najbolje srednjoškolce, članove Sekcija mladih kemičara, za dodjeljivanje stipendija preduzeća SPS.

e) Veza sa Društvom i podružnicama. Od Društva iz Sarajeva dobivaju se redovno obavještenja i na vrijeme, dok od podružnica postoji prisniji odnos sa Zenicom, u vezi čega su planirane zajedničke drugarske večeri. Sa ostalim podružnicama do sada nije bilo nikakvih veza.

f) Savjetovanje potrošača i proizvođača rudarskih eksplozivnih materijala. Uz podršku preduzeća SPS pokrenuto je pitanje mogućnosti organizacije stručnog savjetovanja potrošača i proizvođača rudarskih eksplozivnih materijala. Predviđeno je da se obrade dvije grupe pitanja: tehnološkog i rudarsko-minerskog karaktera. Prema dosadašnjim prijavama smatra se da će biti oko 200 učesnika. U toku intenzivnih priprema za savjetovanje, Savez rudara i metalurga Jugoslavije javlja, da je na njihovoj godišnjoj skupštini odlučeno da se savjetovanje održi kombinovano sa izložbom sredstva za miniranje na proljeće 1959. Podružnica međutim zahtijeva da se onaj dio savjetovanja koji se odnosi na pitanje tehnologije proizvodnje eksplozivnih materijala svakako održi krajem ove godine u Vitezu. Konačno rješenje još nije doneseno, ali se očekuje da će uskoro pasti odluka o roku i načinu saradnje između Saveza i podružnice.

U slijedećem radu program predviđa daljnje unapređenje dosadašnje djelatnosti, jer će podružnica dobiti odgovarajuće prostorije u novom društvenom domu, koji će biti snabdjeven projekcionim aparatom, epidiaskopom, mikročitačem i sl.

Na kraju smatramo važnim da se zahvalimo Upravnom odboru Društva na ukazanom priznanju, za koje mi nismo u stanju da ocijenimo u kojoj je mjeri opravdano, što je omogućena posjeta »Acheme« jednom našem članu na trošak Društva.

III

DISKUSIJA PO IZVJEŠTAJIMA

Prof. dr. ing. Tibor Škerlak obavještava da je posjeta Maglaju, koja je trebala da se organizira u zajednici sa društvom nastavnika iz Sarajeva, morala da se odgodi zbog toga što većina nastavnika nije mogla da dođe na skupštinu. Predloženo je da se ta posjeta izvrši drugom prilikom.

Ing. Branko Budeč, Koksara »Boris Kidrič«, Lukavac, iznosi da podružnica u Tuzli nije povezana sa Društvom u Sarajevu. Inženjeri i tehničari na stručnom polju inače su dosta aktivni. Glavni razlog da se društveni rad podružnice nije normalno razvijao je taj da su inženjeri preopterećeni radom u svojim preduzećima.

Ing. Antonija Vlajić, Srednja tehnička škola Tuzla, govori o problematici škole. Od mnogobrojnih problema, riješen je samo jedan i to pitanje stručnog nastavnog kadra, pošto na školi rade 3 inženjera tehnologa, jedan nastavnik i 2 stručna učitelja tehničara, a trebao bi još jedan inženjer tehnolog i jedan tehničar.

Neriješeni problemi su uglavnom slijedeći:

a) Problem učionica i laboratorija. Nastava se odvija u novoj zgradi koja pripada Višoj tehničkoj školi rudarskog smjera, dok se laboratorijske vježbe izvode u starom i trošnom laboratoriju koji uopće ne odgovara svojoj svrsi kako

po higijensko-tehničkim uslovima (neispravna električna instalacija, vlaga, nedovoljna ventilacija i dr.), tako niti po svojoj veličini jer može da primi maksimalno 20 učenika, a upisanih ima od 160 do 200. Predlaže se da se laboratorij u zgradi Više rudarske tehničke škole prepusti STŠ kemijskog smjera, pošto isti sada nije dovoljno iskorišten.

b) Problem nastave u pogledu novog plana i programa. Po novom planu anorganska kemija predaje se samo u I godini, dok se ranije predavala u dvije godine. Prema dosadašnjem iskustvu smatra se da je to vrijeme prekratko za temeljito upoznavanje osnovne materije iz kemije, a naročito nije dovoljno za laboratorijske vježbe.

c) Finansijska sredstva za održavanje laboratorijskih vježbi su vrlo oskudna, pa se smatra da nema dovoljno razumijevanja za ovaj problem.

d) Finansijska sredstva za naučne ekskurzije su potpuno nedovoljna, zbog čega učenici nemaju prilike da razgledaju pojedine industrije, te ne mogu u potrebnoj mjeri razumijevati tehnološke procese.

e) Ferijalna praksa učenika ne može se provoditi na zadovoljavajući način zbog nerazumijevanja od strane velikog broja industrijskih preduzeća, koja neće uopće da osiguraju stan i hranu učenicima za vrijeme prakse. O tom problemu treba da se zainteresiraju viši organi, budući da se radi pretežno o siromašnim učenicima.

Prof. dr. Mladen Deželić, Sarajevo, ističe da se za izobrazbu kemijskih kadrova u BiH daje još uvijek malo. Izgrađene su velike fabrike, pa treba odgajati i one na kojima počiva razvitak tih fabrika i napredak kemijske nauke i industrije. U drugim zemljama industrija osigurava određeni postotak novčanih sredstava za stručno školstvo i naučna istraživanja, pa bi trebalo da se i kod nas analogno postupa. U zaključke ove glavne godišnje skupštine trebalo bi da uđe da se izvjestan postotak prihoda od kemijske industrije izdvoji za uzdizanje stručnih kadrova i za naučno istraživački rad u kemiji.

Ing. Predrag Radovanović, Zavod za privredno planiranje Sarajevo. Iz iznesenih problema ukazuje se potreba da se aktivira rad podružnice u Tuzli, naročito u pogledu pitanja stručnog školstva. U zadatak Upravnog odbora Društva u Sarajevu treba da se uvrsti razmatranje problema rada i organizacije podružnice u Tuzli.

Ing. Ljubeša Ljubičić, preduzeće »Slobodan Princip-Seljo«. U osvrtnu na diskusiju ing. Budeča iz Lukavca iznosi da je pogrešno shvatanje da se u organizacijama DIT-a ne može raditi zbog preopterećenosti inženjera i tehničara, jer ih ima dovoljan broj koji nisu na rukovodećim mjestima, pa prema tome imaju vremena za društveni rad. Podružnica u Tuzli trebala bi da povede malo više računa o uzdizanju stručnih kadrova, jer tamo postoji srednja tehnička škola kojoj se mora pružiti svestrana pomoć. Ova škola je u teškoj situaciji, pa treba industrija da se angažira za rješavanje problema učenika i nastavnika.

Nadalje predlaže da se u okviru Društva organizira služba obavješćavanja o novo pristigloj stručnoj literaturi po industrijskim preduzećima u NR BiH, kako bi se mogao dobiti potreban pregled.

U djelatnost Društva treba uvrstiti organiziranje međusobnih posjeta i ekskurzija sa unaprijed pripremljenim pitanjima i problematikom koja interesira preduzeće koje čini posjetu drugom preduzeću.

Teh. Simić, Koksara »Boris Kidrič«, Lukavac, ističe da su kadrovi iz Srednje tehničke škole u Tuzli posljednjih godina mnogo bolji nego ranije i da se uglavnom zadržavaju u samoj Tuzli, dok oni slabiji fluktuiraju izvan Tuzle, pa se po njima ne bi smjelo zaključivati općenito o tuzlanskim đacima. Inženjeri i tehnolozi u tuzlanskom bazenu preopterećeni su nastavom u gimnazijama, višoj rudarskoj školi, industrijskoj školi i školama za visokokvalificirane radnike. Na kraju predlaže da se u Upravni odbor Društva izabere barem jedan član iz Tuzle, kako bi saradnja sa Sarajevom bila uspješnija.

Ing. Predrag Radovanović odgovorio je drugu Simiću da su i ranije u Upravnom odboru Društva bila 2 do 3 člana iz Tuzle, a isto tako

su i iz Sarajeva slani delegati da pokrenu rad podružnice, ali su tamo naišli na ležernost, što se objašnjava jedino kao organizaciona slabost podružnice u Tuzli.

Dipl. chem. Omer Hasanagić, Zavod za industrijska istraživanja, Sarajevo, osvrće se na prilike u tuzlanskom bazenu koje dobro poznaje, te predlaže da današnja skupština preispita slučaj sa smještajem laboratorija Srednje tehničke škole kemijskog smjera u Tuzli kod sreskog NO.

Prof. ing. Boro Jovanović, Sarajevo. Savjet za školstvo zadužio je nekoliko drugova da izrade nastavni program za Srednju tehničku školu u Tuzli, Školu za laborante u Zenici i Majstorsku školu u Goraždu. Strukturu nastavnog plana trebalo je mijenjati u tom smislu da se kadrovi osposobe više za pogone a manje za analitičare u laboratorijima. Uslijed toga je sigurno i došlo do nekih pogrešaka. Ovaj nastavni plan doći će ponovno na diskusiju, pa će se eventualne griješke ispraviti, jer su sadašnji nastavni planovi samo privremeni, a prethodno su prodiskutirani sa drugaricom ing. Vlajić, koja je tada predavala u tuzlanskoj školi.

Prof. dr. ing. Tibor Škerlak, Sarajevo, predlaže da se osnuje fond istraživačkog centra NR BiH, s tim da bi i naše Društvo kao i industrija dali priloge, a ta sredstva bi se stavljala na raspolaganje za naučno istraživački rad. Nadalje, lokalne organizacije treba da same rješavaju svoja pitanja, kao što je na pr. problem škole u Tuzli. Saradnja po liniji predavačke sekcije nije bila na visini, pa bi trebalo odrediti nekog člana Upravnog odbora i zadužiti ga po tom pitanju saradnje i koordinacije. Podružnice bi trebale svaka na svom sektoru da naprave popis literature koju posjeduje radi mogućnosti korištenja u širim razmjerima.

Nadalje apelira na sudjelovanje u pisanju članaka za »Glasnik Društva kemičara i tehnologa NR BiH«, što je od obostrane koristi, kako za pisca tako i za čitaoce.

Ing. Antonija Vlajić, Tuzla. Za rješenje problema STŠ u Tuzli potrebno je obezbijediti samo dvije prostorije, koje stoje prazne u zgradi škole.

Ing. Predrag Radovanović dotakao se pitanja raspodjele finansijskih sredstava. Republičko Društvo hemičara i tehnologa treba da ima jaku finansijsku podlogu. Najvažniji izvor finansijskih sredstava bila je kolektivna članarina preduzeća, a tako bi trebalo biti i u buduću. U idućoj godini ne bi trebalo Republičko Društvo u Sarajevu primati ništa od individualnih članarina, nego bi ta sredstva ostavilo na raspolaganje podružnicama.

Rezimirajući, nakon završene diskusije, sve glavne probleme iskristalizirane kroz diskusiju, ing. Predrag Radovanović predlaže da se u novi Upravni odbor bira mlađi kadar, a isto tako da se mlađi kadar u buduću više angažira u društvenom radu.

Nakon toga skupština prihvata sve izvještaje, te se jednoglasno složila sa prijedlogom da se starom Upravnom odboru dađe razrješnica.

IV

Kandidaciona komisija predlaže da se u užu Upravni odbor bira 12 lica i to: ing. Predrag Radovanović, prof. ing. Boro Jovanović, prof. dr. Mladen Deželić, prof. dr. ing. Tibor Škerlak, dipl. chem. Omer Hasanagić, prof. Dojčin Jakšić, doc. dr. Franjo Krleža, ing. Murad Hadžidedić, ing. Duško Jelić, prof. Ljubica Zimonjić, ing. Saliha Oruč i ing. Lepa Kostić, dok u širi upravni odbor ulaze svi pretsjednici podružnica.

Predložena lista je u cjelini usvojena, pa su imenovani drugovi i drugarice jednoglasno izabrani za članove novog Upravnog odbora.

Zatim je za pretsjednika novog Upravnog odbora jednoglasno izabran ing. Predrag Radovanović, koji se u ime novoizabranog Upravnog odbora zahvalio skupštini na ukazanom povjerenju. Zatim je zadužio ing. Budeča da organizira

rad podružnice u Tuzli. Nakon toga obavještava o mogućnosti razmjene stručnjaka između Jugoslavije i Poljske od 15. VI. do 15. VIII. 1958 uz odgovarajuće plaćevne uvjete, o čemu će podružnice dobiti detaljna pismena obavještenja. Zatim napominje da će se do kraja godine održati savjetovanje o otpadnim industrijskim vodama, o čemu će pravovremeno biti informirani svi zainteresirani.

Time je dnevni red skupštine iscrpljen, te je skupština završila svoj rad

Zapisničari:

Ing. Vučijak-Živatović Marija

Horgas Zdenka

Ovjerovači zapisnika:

Ing. Jelena Kičanović

Ing. Murad Hadžidedić

IZVJEŠTAJ O RADU PODRUŽNICE VITKOVIĆI — GORŽDE

Djelatnost naše podružnice, kako cjeline tako i pojedinaca, u toku protekle godine bila je usmjerena uglavnom u ovim pravcima:

1. Organizaciono sređenje podružnice. Podružnica broji 20 članova od kojih 5 inženjera, 8 tehničara i 7 članova sa industriskom školom. U cilju omasovljenja počeli smo raditi na uključenju visokokvalifikovanih i kvalifikovanih radnika u rad podružnice. Na jednom od sastanaka donesen je pravilnik podružnice kojim su riješena mnoga principijelna pitanja organizacije. Premda je podružnica imala na ovom polju uspjeha, još uvijek je broj članova koji aktivno rade manji od broja upisanih članova.

2. Učešće podružnice na uzdizanju stručnog kadra u fabrici. U školi za kvalifikovane hemijske radnike pri našoj fabrici radio je veliki broj inženjera i tehničara kao predavači, članovi ispitnih komisija ili pisci skripata. Od strane našeg članstva data je pomoć pri izradi programa majstorske škole, a takođe omogućen je diplomski rad polaznicima ove škole iz naše fabrike. Na jednom od svojih sastanaka podružnica je zajedno sa predstavnicima sindikata dala svoje primjedbe i sugestije na nacrt novog programa za ispite kvalifikovanih i visokokvalifikovanih radnika hemijske struke, Sekretarijatu za rad I. V. BiH.

Podružnica je takođe raspravljala o ferijalnoj praksi studenata i učenika srednjih škola, kako bi im ista više koristila i da praktikanti stvarno provedu na onom radu čemu je praksa namijenjena. Praktikantima treba da pružaju stalnu pomoć inženjeri i tehničari.

3. Saradnja sa drugim preduzećima i podružnicama. U toku prošle godine uspostavili smo vezu sa devet preduzeća u cilju izmjene stručnjaka i od toga dobili smo samo od četiri preduzeća pozitivan odgovor. Cilj ovih izmjena bio je da se međusobno izmijenjaju mišljenja i iskustva kako u stručnom pogledu tako i na svim ostalim poljima djelatnosti, što bi bez sumnje bilo od velike koristi. Podružnica je organizovala u sklopu sa sindikalnom podružnicom nekoliko izleta i ekskurzija u obližnja mjesta. Primila je ekskurzije podružnice Vitez, Zrenjanina i iz Novog Sada. Podružnica je preko svojih predstavnika aktivno učestvovala na plenumima našeg Društva kao i mnogim komisijama stručnog i kadrovskog karaktera.

4. Rad na unapređenju proizvodnje i veze sa narodnim vlastima. Na vrlo obimnom perspektivnom planu za rekonstrukciju našeg preduzeća aktivno su učestvovali pojedini članovi naše podružnice i svojim učešćem u tom radu mnogo će doprinijeti razvoju naše fabrike. Članovi podružnice sudjelovali su i u radu u pitanju izrade standarda za proizvode naše fabrike kao i na raznim pravilnicima preduzeća, premijama,

normama i dr. Na jednom proširenom sastanku sreskog DIT-a, sa predstavnicima narodne vlasti, formiran je uži odbor koji će donijeti plan budućeg rada kako bi se oživio rad društva u rješavanju zadataka po tehničkoj liniji kao i veće angažovanje u rješavanju problema sreza i opština. Naši članovi i pored toga preko Uprave našeg preduzeća učestvuju u rješavanju problema na srezu i opštini.

5. Aktivnost članova podružnice u društvenim i političkim organizacijama. Uspjeh podružnice kao cjeline svakako je ovisan o aktivnosti rada njenih članova. Učešće članova u radu podružnice, iako se u zadnje vrijeme poboljšalo, povećanjem broja članova i sređenijih prilika za rad kao i utjecajem drugih faktora, ipak još ne zadovoljava. Neaktivnost pojedinih članova uslovljena je smjenskim radom, preopterećenošću u radu u masovnim organizacijama itd. Aktivnost je u izvjesnoj mjeri ometana nesnalažljivošću većine mladih članova, koji su učlanjeni u ovoj podružnici, jer je većini članova prva praksa ovo preduzeće i prvi rad u ovoj sekciji. Radi toga naši mladi drugovi još se nisu saživjeli sa organizacijom i ne osjećaju je u potpunosti svojom da bi istinski prišli radu podružnice. Ta neminovna pojava, koja prati početak svakog rada, u kratkom vremenskom periodu će nestati.

U širokoj preizornoj kampanji za izbore Narodne skupštine naše članstvo, zajedno sa drugim masovnim organizacijama, uzelo je živo učešće kako u pripremi, tako i u toku samih izbora. Naše veze i saradnju sa sindikatima treba pojačati jer, napr., na sastancima sindikalnih podružnica učestvovali smo kao pojedinci, ali i ne kao predstavnici naše podružnice. Obratno na naše sastanke bili su pozivani predstavnici sindikata koji su, kad bi se odazvali, pomagali u rješavanju zajedničkih problema. Nesumnjivo da bi međusobna saradnja u pitanjima tehničkog, ekonomskog i kulturnog uzdizanja radnika i nas inženjera i tehničara, kao i saradnja u pitanjima nagrada, premija i normi donijela više koristi.

IZVJEŠTAJ

o radu podružnice Zenica od godišnje skupštine Društva, koja je održana u Zenici dne 29. VI. 1958. do 7. XI. 1958.

Rad podružnice odvijao se, kako je bilo planirano i izneseno u referatu na godišnjoj skuštini Društva u Zenici, uglavnom u dva pravca.

a) U okviru »Kluba inženjera, tehničara i ekonomista Željezare Zenica«, gdje su uključene u zajednički rad sve stručne sekcije DIT-a, koje egzistiraju na području »Željezare« i to:

1) sudjelovanje u zajedničkoj stručnoj ekskurziji svih sekcija u preduzeće »Bratstvo« — Novi Travnik, u svrhu upoznavanja pitanja pogonske i tehnološke problematike, nakon čega je održana i društvena večera;

2) sudjelovanje u anketi o fluktuaciji kadrova inženjera i tehničara unutar »Željezare«, sa svrhom da se sa svih strana osvijetli i prodiskutira ovaj problem, kako bi se mogle poduzeti odgovarajuće mjere za uklanjanje te pojave;

3) članovi podružnice prisustvovali su predavanjima ostalih stručnih sekcija DIT-a, gdje se odabire tematika koja jednako interesira sve struke pošto je direktno uzeta iz samih internih problema pojedinih pogona »Željezare«, te obrađena kako sa tehnološke tako i sa ekonomske strane. Ovdje treba napomenuti da je saradnja svih sekcija u okviru »Kluba« vanredno dobar način koordiniranja stručnog rada i upoznavanje pojedinih problema sa svih aspekata. Ta je saradnja u posljednje vrijeme osobito intenzivna s razloga što su otvorene (9. IX. 1958) zajedničke društvene prostorije unutar preduzeća.

b) U okviru samostalnog djelovanja podružnice u usko stručnom području:

1) forsiranje na konačnom rješavanju problema koksarsko-kemijskih kadrova i visokokvalificiranih laboranata;

2) izrađen je program za koksarsku školu za kvalificirane i visokokvalificirane radnike;

3) sudjelovanje članova u stručnim školama kao predavači iz stručnih predmeta, zatim na raznim kursovima kao PAZ i sl.;

4) sudjelovanje članova u prevodenju stručnih članaka ili radova, kao i izradi dokumentacije i ekscerpata u vidu biltena iz stručnih časopisa i knjiga na stranim jezicima sa područja kemijsko-tehnološke problematike;

5) organiziranje posjete članova DIT-a iz preduzeća »Slobodan Princip-Seljo« »Željezari Zenica«, uz popratna stručna predavanja iz pojedinih oblasti, prema unaprijed utvrđenom programu, o problemima koji su specijalno interesirali posjetioce;

6) prema inicijativi sreskog DIT-a Zenica, izvršena je daljnja razrada odnosno nadopuna godišnjeg plana rada u vezi govora Maršala Tita, održanog u Zenici 12. X. 1958. prilikom proslave završetka objekata kapitalne izgradnje, uglavnom u tom smislu da se po pojedinim pogonima gdje rade kemijsko-tehnološki kadrovi proanaliziraju problemi sa stanovišta štednje i povećanja proizvodnosti, te održe odgovarajuća predavanja;

7) sudjelovanje članova na »Savjetovanju o otpadnim vodama u industriji i rudarstvu« dne 30. i 31. X. 1958. u Banja Luci, gdje su 2 člana održala referata sa tematikom o otpadnim vodama Koksare u Zenici i iz termoelektrana NR BiH;

8) od predviđenog ciklusa stručnih predavanja do sada je za članstvo održano jedno predavanje, a u pripremi je još jedno prof. dr. ing. Miroslava Karšulina na temu »Korozija u crnoj metalurgiji«;

9) u vezi sa tekućim problemima podružnice održano je 5 sjednica Upravnog odbora.

HRVATSKO KEMIJSKO DRUŠTVO U RIJECI

Kemijsko društvo je osnovano 18. I. 1958. u Rijeci kao podružnica središnjice u Zagrebu. Osjećala se potreba da se u najmlađem sveučilišnom gradu u Jugoslaviji okupi sve one koji se bave čistom i primjenjenom kemijom i graničnim naukama. Danas ova podružnica broji preko stotinu članova, bez obzira da li rade u industriji, prosvjeti, institutima, ljekarnama i zdravstvu.

Sjedište društva nalazi se u Kemijskom zavodu, novoosnovanog medicinskog fakulteta, u čijoj se velikoj predavaonici održavaju sastanci i naučni kolokviji.

Svojim vrlo aktivnim radom ovo je društvo mnogo doprinijelo kulturnom životu grada Rijeke kao i okolice, jer se unutar društva rješavaju mnogi problemi općeg interesa, koji su se ranije tretirali pojedinačno unutar raznih ustanova u kojima su radili kemičari. Među zadacima ovo mlado društvo ima održavanje redovitih naučnih kolokvija, stručne ekskurzije i osnivanje kemijskog odjela naučne biblioteke.

Da bi provelo svoje zadatke u djelo, pozvali su riječki kemičari na saradnju sva kemijska društva u zemlji, kao i susjednog grada Trsta. Odaziv je bio iznad očekivanja.

Ove su se godine održavali slijedeći kolokviji:

Prof. dr. ing. Božo Težak iz Zagreba govorio je o »Organizaciji naučno-istraživačkog rada u industriji«, te je spomenuo da se ne može više efikasno pratiti naučni rad bez dobro organizirane dokumentacije. Tehnika dokumen-

tacije usavršila se do takovog stupnja da sa raznim pomagalicama (mikrosnimci, elektronski uređaji i slično) osigurava praćenje originalnih radova raštrkanih u osamdeset tisuća naučnih časopisa, koji se publiciraju u svijetu.

Prof. dr. ing. Vladimir Njegovan iz Zagreba održao je predavanje »O Milutinu Baraču — osnivaču riječke rafinerije nafte«. Predavač je iznio svoja sjećanja na ovog našeg prominentnog kemičara, koji se s pravom može nazvati pioninom jugoslavenske industrije nafte. Ne samo da je dao kemijskoj tehnologiji nove postupke i pronalaskе, nego je i njegov rad na području pčelarstva i ornitologije značajan. Od 1883 godine kada je sagradio prvu našu rafineriju nafte pa do Prvog svjetskog rata on je aktivno sudjelovao u podizanju našeg najvećeg lučkog grada na tehničkom, kulturnom i socijalnom polju. Ovo je predavanje pobudilo kod Riječana tako veliki interes da se naše Društvo obratilo dr. mr. Hrvoju Tartalja, poznatom našem historičaru kemije i farmacije, koji je sakupio toliko detalja o njegovom životu, a koje će iznijeti na komemoraciji prigodom proslave sedamdesetipete godišnjice puštanja u pogon rafinerije nafte u Rijeci.

Prof. dr. ing. Hrvoje Iveković govorio je »O vrstama elemenata i periodskom sistemu«.

Prof. dr. Krešimir Balenović iz Zagreba održao je predavanje »Kemija i medicina«.

Doc. dr. ing. Smiljko Ašperger predavao je »O izotopskom efektu u kemiji«.

Prof. dr. Tomislav Pinter iz Zagreba predavao je »O katalitičkim reakcijama u kemijskoj mikroanalizi«.

Doc. dr. Ljubomir Božović govorio je o temi »Mehanizam održavanja konstantnog pH u organizmu«.

Prof. dr. Dušan Hadži iz Ljubljane predavao je »O vodikovoj vezi«.

Izbor kolokvija bio je takav da su teme bile uvijek iz raznih područja kemije, i da bi na taj način mogli članovi kemijskog društva vidjeti do kakvog napretka su došle pojedine grane.

Podružnica Hrvatskog kemijskog društva u Rijeci organizirala je uspješnu stručnu ekskurziju u tvornicu laboratorijskog stakla i tvornicu cementa u Puli. Tom zgodom proputovali su članovi istočnu i zapadnu obalu Istre i upoznali se sa njenim rudnim bogatstvima i industrijom.

Ovim kratkim prikazom nije iscrpljena čitava problematika Hrvatskog kemijskog društva u Rijeci, koje vodi kao predsjednik dekan Medicinskog fakulteta prof. dr. ing. Eugen Cerkovnikov. Pred ovo društvo postavlja se također zadatak učešća u organizaciji predstojećeg Jugoslavenskog kemijskog kongresa, koji će se održavati u Zagrebu i u Rijeci.

Dr. Nikola Novaković

SAVJETOVANJE O OTPADNIM VODAMA

Savez hemičara — tehnologa Jugoslavije u zajednici sa Društvom hemičara i tehnologa NR BiH održao je 30. i 31. oktobra 1958. godine Savjetovanje o otpadnim vodama u Banja Luci sa dnevnim redom:

1. Otvaranje Savjetovanja
 2. Čitanje referata
 3. Diskusija po referatima
 4. Zaključci
 5. Posjeta preduzeća u Banja Luci i Tvornici celuloze u Prijedoru.
- Na Savjetovanju pročitano je 22 referata.

Program Savjetovanja

30. X. 1958. prije podne — početak u 9 časova.

Otvoravanje Savjetovanja — izbor radnog pretsjedništva.

1. Ing. Predrag Radovanović, Zavod za privredno planiranje NR BiH — Sarajevo: »O značaju Savjetovanja u vezi problematike koja nastaje od industrijskih otpadnih voda«.

2. Mr. Nikola Kardoš, Institut za ribarstvo NR BiH — Sarajevo: a) »Uticaj industrijskih otpadnih voda na biohemiske osobine recipijenta«; b) »Otpadne vode industrije hemiske prerade drveta, tekstila i kože«.

3. Prof. Ljubica Kostić-Brnek, Institut za slatkovodno ribarstvo — Zagreb: »Značaj i metode saprobioloških istraživanja i neki rezultati saprobioloških studija rijeke Bosne i pritoka«.

4. Dr. ing. Fran Podbrežnik, Zavod za zaštitu materijala — Beograd: »Zagađenja riječnih tokova i opasnosti oštećenja tehničkog materijala i industrijskih instalacija«.

5. Mr. Mila Stanojević, Higijenski institut — Beograd: »Uticaj industrijskih otpadnih voda na sanitarno stanje rijeka«.

30. X. 1958 po podne — početak u 16 časova.

1. Primar. Dr. Mića Branisavljević, Glavni Republički sanitarni inspektorat: »Zdrava voda — zaštita zdravlja čovjeka«.

2. Ing. Radmila Hristić, Savezna komisija za vodoprivredu — Beograd: »Problem zagađenja voda industriskim otpadnim vodama kod nas i u svijetu«.

3. Ing. Tatjana Bošković, Higijenski institut — Beograd: »Uloga sanitarnog inženjera u rešavanju problema otpadnih materija industrije«.

4. T. Herfort—M. Michieli, Kmetijski institut Slovenije — Ljubljana: »Mjesto i uloga ribarskog instituta u održavanju čistoće otvorenih voda«.

5. Ing. Vladimir Dolenc, Uprava za vodno gospodarstvo LRS — Ljubljana: a) »Zakon i zaštita vode«, b) »Problematika otpadnih voda u LRS u projekciji zakona o varstvu voda LRS«.

6. Prof. Dr. Sergije Ramzin, Higijenski institut — Beograd: »O nacrtu pravilnika o higijensko-tehničkim mjerama u cilju zaštite voda od zagađivanja«.

31. X. 1958 prije podne — početak u 8 časova.

1. Ing. Arsen Pavašović, Željezara — Zenica: »Problematika koksarskih otpadnih voda Željezare Zenica«.

2. Ing. Milutin Hodko, Željezara — Zenica: »Pregled metoda hemijsko-tehnološke prerade vode za postrojenja za proizvodnju pare, te njihov utjecaj na onečišćenje riječnih tokova NRBiH«.

3. Ing. Karlo Bartl, Zavod za vodoprivredu NRBiH — Sarajevo: »Problem zagađivanja vodotoka u NRBiH sa opšte vodoprivrednog gledišta«.

4. Ing. Tkalčić, Fabrika sode — Lukavac: »Pregled otpadaka Fabrike sode Lukavac i njihov utjecaj na rijeku Spreču«.

5. Ing. Mileva Šibalić, Higijenski institut — Beograd: »Problem otpadnih voda gasgeneratora«.

6. Ing. Milivoje Petrik — Zagreb: »Studij zagađivanja rijeke Bosne i pritoka«.

7. Ing. Ivan Deskočić — Zagreb i Ing. Stanislav Sirka — Zagreb: »Studij zagađivanja mora u Kvarneru«.

31. X. 1958. po podne — početak u 16 časova.

1. Ing. Boško Petrik — Zagreb: »Studij zagađivanja rijeke Bosne u Zenici«.

2. Dr. ing. Rajko Kavčič, Kemični institut »Boris Kidrič« Slovenske akademije znanosti i umetnosti — Ljubljana: »Mogućnost odstranjivanja fenolnih spojeva u otpadnim vodama pomoću hlora«.

3. Ing. Karlo Andreč, Kemični institut »Boris Kidrič« Slovenske akademije znanosti in umetnosti — Ljubljana: »Adsorpcija fenola iz otpadnih generatorskih voda na velenjski lignit«.

4. Prof. Dr. Ing. Roman Modic, Fakultet za rudarstvo, metalurgiju in hemijsko tehnologiju — Ljubljana: a) »O čistilnih postupcima za fenolne otpadne vode«; b) »Metode za hitro in enostavno določitev fenolov v otpadnim vodah«.

Broj učesnika i delegata zainteresovanih ustanova, zavoda, instituta i preduzeća iz svih narodnih republika iznosio je 178.

Nakon održanih referata i diskusije u kojoj su učestvovali: ing. Mikić — Šabac, ing. Cvetković Živojin — Beograd, prof. ing. Petrik Milivoje — Zagreb, Žunjić Kosta — Titograd, ing. Mihailović Ljubiša — Lukavac, ing. Hristić Radmila — Beograd, dr. ing. prof. Ramzin — Beograd, ing. Vasiljević Kosta — Beograd, mr. Jančić Miloš — Sarajevo, pukovnik dr. Ronko Alojz — Beograd, ing. Senanović Rajko — Zagreb i ing. Karanović Mladen — Sarajevo. doneseni su na ovom Savjetovanju konkretni zaključci sa kojima su se svi učesnici ovog Savjetovanja jednoglasno složili.

Komisija za zaključke je konstatovala da je inicijativa Saveza Društava hemičara i tehnologa FNRJ za pohvalu i pozdravlja je kao krajnje potrebnu.

Na ovom Savjetovanju su uzeli učešća pored mnogobrojnih članova Saveza društava hemičara i tehnologa i predstavnici industrije, vodoprivrednih organa, zdravstvene službe, armije, naših naučno-istraživačkih ustanova, ribarstva i stručnih udruženja.

Poslije saslušanja 22 referata i diskusija koji su osvijetlili problem zagađivanja vode sa svih aspekata, a prvenstveno industrijskim i rudarskim otpadnim vodama, donijeti su sljedeći

Zaključci

1. Naše vode su najvećim dijelom teško zagađene, a neke i potpuno degradirane od stanja industrijskih kanala, ispuštanjem otpadnih voda bez prethodnog prečišćavanja, ili nepravilnom lokacijom preduzeća.

2. Konstatirano teško stanje vodotoka ozbiljno je ugrozilo narodno zdravlje, snabdijevanje naselja pijaćom vodom, rekreaciju, turizam, ribogojstvo, privredu, a u izvjesnoj mjeri i samu industriju. U nekim slučajevima zagađenje je vodu učinilo neupotrebljivom za svrhe poljoprivrede i industrije.

3. Postojeće stanje je posljedica nedostatka zakonskih propisa i adekvatne organizacije za zaštitu voda.

4. Ako se bez odlaganja ne preduzmu potrebne mjere za asanaciju sadašnjeg stanja naših voda, ono će se naglo pogoršavati zbog porasta naselja i industrije i doći u situaciju koja se neće moći popraviti. Za to ovo Savjetovanje predlaže:

1) Da Savezno izvršno vijeće sazove pretstavnike zainteresovanih službi, industrije, ustanova i stručnih udruženja u cilju svestranog razmatranja ovog problema i usklađivanja gledišta, kako bi se mogli donijeti konkretni zakonski propisi.

2) Da se najhitnije donesu potrebni zakonski propisi o upotrebi i zaštiti voda, pri čemu predlažemo da se iskoriste već gotovi:

a) Nacrt osnovnog zakona o vodama,

b) Nacrt Pravilnika o sanitarno-tehničkim mjerama za zaštitu vode od zagađivanja, izrađen od strane zdravstvene službe.

3) Do donošenja zakonskih propisa, Savjetovanje preporučuje Saveznom izvršnom vijeću, da se preduzmu potrebne mjere za:

a) obezbjeđenje sredstava kroz budžet ili fond za asanaciju današnjeg stanja,

b) da se pristupi pojačanju mreže laboratorija za kontrolu vodotoka,

c) da se izvrši revizija vodoprivrednih saglasnosti i pooštri kriterijum prilikom revizije projekata na dio o puštanju otpadnih voda u prirodne prijemnike i komunalne objekte,

d) da se izrade potrebne norme i standardi za kontrolu,

e) da se pristupi izradi programa za razvoj potrebnog kadra.

4) Smatramo potrebnim, s obzirom na raznovrsnost i složenost privremenog prečišćavanja otpadnih voda, da Savez hemičara i tehnologa u zajednici sa Udruženjem hemiske industrije, organizuje službu za pomoć industriji pri rješavanju konkretnih akutnih problema u vezi sa otpadnim vodama.

Poslije završenog Savjetovanja organizovane su dvije posjete našim fabrikama. Većina učesnika razgledala je Fabriku celuloze u izgradnji u Banja Luci, a trećeg dana oko 40 delegata je razgledalo i postojeću Fabriku sulfite celuloze u Prijedoru.

Ako bi htjeli u najkraćim crtama, da se osvrnemo na ovo Savjetovanje i da damo ocjenu, onda bi mogli zaključiti sa činjenicom, da je Savjetovanje o otpadnim vodama, koje je održano u Banja Luci, s obzirom na kompleksnost problematike u svakom pogledu uspjelo. Stoga smatramo, da nećemo pogriješiti, ako organizatorima i inicijatorima ovog Savjetovanja, koji su uložili sa svoje strane truda i vremena, odamo potrebno priznanje, što su uspješno obavili povjereni im zadatak.

Sarajevo, 5. XI. 1958 godine

Ing. Predrag Radovanović

RECENZIJA

V. Njegovan: Osnovi hemije, IV. izdanje, Beograd 1958.

Nedavno je štampano četvrto izdanje knjige profesora V. Njegovana »Osnovi hemije«. Sama pojava četvrtog izdanja poznatog pisca univerzitetskih udžbenika za kemiju, najočitije govori o potrebi knjige, a ujedno i o spremnosti kojom je ta knjiga prihvaćena od stručnih krugova i studenata.

Knjiga sadrži opću i anorgansku kemiju s kratkim pregledom organske kemije. Autor nije podijelio opću od anorganske kemije, premda bi bilo bolje, da je u knjizi koja je namijenjena studentima fakulteta i visokih škola, odijelio opći dio od sistematskog dijela anorganske kemije. Treba konačno računati s tim, da na fakultete dolaze ljudi sa određenim predznanjem iz kemije i da je nepotrebno ovakvo »metodsko« uvođenje u gradivo, tim više što je gradivo u toj knjizi obrađeno na univerzitetskom nivou.

Korisno je, što knjiga sadrži osnove termodinamike, dok smatramo, da »Kratak pregled organske hemije« nema prave svrhe. On je za studente bilo kojeg fakulteta, gdje se predaje kemija, ili prekratak ili premalo specifičan. Osobito treba pohvaliti da je autor dodao poglavlje »Sinhroni pregled nekih važnih momenata iz historije prirodnih nauka, a hemije napose, u vezi sa važnijim zbivanjima historije kulture uopšte, a naročito naše«. Samo je šteta, da u tom pregledu nije naveden najvažniji događaj u razvitku naše univerzitetske nastave, a to je početak visokoškolske nastave u Zagrebu 1662 godine, kada je osnovana u Zagrebu Akademija sa dva fakulteta: filozofskim i teološkim. Kako je poznato 1874 godine samo je proširena visokoškolska nastava u Zagrebu na tri fakulteta: filozofski, juridički i teološki u sklopu Hrvatskog sveučilišta, a zaključeno je otvaranje i ostalih fakulteta, koji su kasnije doista i redom otvarani.

Dr. F. K.

Upute saradnicima:

U GLASNIKU DRUŠTVA HEMIČARA I TEHNOLOGA NRBIH mogu se publicirati originalni naučni i stručni radovi, prikazi iz naše industrije i privrede, dopisi i recenzije, kao i društvene vijesti.

Rukopisi treba da budu otkucani mašinom samo na jednoj strani kancelarijskog papira s proredom i rubom od 4 cm s lijeve strane. Ispod naslova treba napisati ime i prezime autora, a na kraju rada naslov ustanove ili laboratorija u kojem je rad izrađen. Stranice treba da su numerisane.

Slike i crteži treba da su pažljivo izrađeni. Crteži neka budu izvučeni tušem, na bijelom papiru ili paus-papiru po mogućnosti veličine kancelarijskog papira (21×30 cm). Na svakoj slici i crtežu treba olovkom napisati u gornjem desnom uglu ime autora i početak naslova rada, kao i broj slike. U tekstu treba naznačiti kuda treba da dođe slika. Fotografije neka budu na sjajnom papiru. Uz slike i crteže treba priložiti tekst koji dolazi ispod slike.

Formule i simbole treba u tekstu ispisati tintom. Strukturne formule, koje treba kliširati, mora se nacrtati tušem na posebnom papiru. Svaku formulu treba posebno označiti rimskim brojem i te brojeve unijeti u tekst na odgovarajuća mjesta.

Literaturne podatke treba označiti rednim brojem u tekstu, a na posebnom papiru ispisati literaturu uobičajenim načinom. Bilješke i literaturu ispod linije na dnu stranice treba izbjegavati.

Izvod na jednom svjetskom jeziku treba da bude priložen uz svaki originalni rad.

Autori dobivaju 50 komada separata besplatno. Veći broj separatnih otisaka izrađuje se na zahtjev i trošak autora.

Na svakom rukopisu mora da bude označena adresa autora na koju treba da se šalje korektura i separati.

Rukopise treba slati na adresu glavnog urednika prof. dr. Mladena Deželića, Sarajevo, Jug Bogdana 7 ili na adresu administracije Hemijski institut Filozofskog fakulteta, Sarajevo, Maršala Tita 118 uz oznaku za »Glasnik hemičara«.

Redakcija može prije recenzije vratiti autorima rukopis koji neće biti sastavljen prema ovim uputama.

Redakcija je završena 5 novembra 1958

Izdaje: Društvo hemičara NRBiH — Glavni i odgovorni urednik:
prof. dr. Mladen Deželić

Sarajevski grafički zavod, Sarajevo, Obala 4