

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

GLASNIK

DRUŠTVA HEMIČARA I TEHNOLOGA
NR BOSNE I HERCEGOVINE

9

SARAJEVO 1960

GLASNIK

DRUŠTVA HEMIČARA I TEHNOLOGA NR BOSNE I HERCEGOVINE

9

SARAJEVO 1960

**BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMISTES
DE LA REPUBLIQUE POPULAIRE DE BOSNIE ET HERZEGOVINE**

Sarajevo 1960

Ann. IX. Vol. 9

Redacteur en chef:

Mladen Deželić

Assistant redacteur:

Zvonko Knežević

Comité de redaction:

Bora Jovanović, Franjo Krleža, Tibor Škerlak

Adresse de l' Administration:

Hemijski institut Prirodno-matematičkog fakulteta

Sarajevo, Maršala Tita 118.
Yougoslavie

SADRŽAJ — SOMMAIRE

Radovi — Travaux

M. Deželić i M. Trkovnik: O pitanju stabilizacije 4-hidroksimarinskog sistema (Über die Frage der Stabilisierung des 4-Hydroxycumarin-systems)	5
T. Škerlak i B. Škundrić: Prelaz beta silikomolibdenske kiseline u alfa oblik u čvrstom stanju (Übergang der beta Silikomolybdänsäure in die alfa Form im festen Zustande)	19
T. Škerlak i T. Ribar: Sintaza čvrste beta silikomolibdenske kiseline (Synthese der festen β silikomolybdänsäure)	23
F. Krleža, V. Đurkin, J. Radojković i O. Mastilović: Međusobno taložno djelovanje aluminijumhidroksid-sola i sola silicijske kiseline — Prilog poznavanju flokulacionih pojava boksitnih komponenata (Die Fällungseffekte zwischen Aluminiumhydroxydsol und Kieselsäuresol)	29
F. Krleža i V. Đurkin-Marković: Određivanje taložne krivulje ferrum(3)-hidroksida fotonefelometrijskim putem (Die photonephelometrische Bestimmung der Fällungskurven von Ferrum(3)hydroxyd)	39
M. Deželić i K. Grom-Dursun: Formiliranje supstituiranih pirola dimetilformamidom uz fosforoksiklorid (Die Formylierung von substituierten Pyrrolen mittels Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid)	49
M. M. Savić: Spektrofotometrijsko ispitivanje oblika indikatora bromfenol-plavo u vodenom i hloroformnom rastvoru (L'Étude spectrophotométrique des Formes de l'indicateur bleu de bromphenol en solution aqueuse et chloroformique)	55
M. M. Savić: Kompleksi tetrafenil-arsonijuma s indikatorom bromfenol-plavim (Les complexes du tétra-phenyl-arsonium avec l'indicateur bleu du bromo-phenol.)	71
F. Cetinić: Određivanje ketosteroidnih i kortikalnih hormona u mlijeku (Bestimmung der Ketosteroiden und Kortikalen Hormonen im Milch)	89

Problemi naše industrije

P. Radovanović: Razvoj hemijske industrije NRBiH	95
--	----

In memoriam

Prof. Dojčin Jakšić (1903—1960)	105
---	-----

O PITANJU STABILIZACIJE 4-HIDROKSIKUMARINSKOG SISTEMA*)

M. Deželić i M. Trkovnik

Polarografska i spektrofotometrijska određivanja 4-hidroksikumarina i njegovih derivata dala su uvid u finu gradnju kumarinskog sistema i pokazala kako pojedini supstituenti utječu na tu strukturu. Kada su π -elektroni lokalizirani u položaju 3,4, onda su derivati 4-hidroksikumarina polarografski aktivni i imaju potencijal polustepenice između -1,5 do -1,7 V. U tom slučaju imaju i izrazit maksimum apsorpcije u širem području valnih dužina iza 300 m μ . Naprotiv, oni derivati kod kojih je pomenuta dvostruka veza hidrirana ili bromirana, ne pokazuju apsorpcije u UV-području nakon 300 m μ i polarografski su indiferentni. Kada se sistem konjugiranih dvostrukih veza može proširiti na pobočni lanac u položaju 3, onda dolazi do delokacije π -elektrona u položaju 3,4 i do stabilizacije kumarinskog sistema. U tom slučaju nestaje karakteristične polarografske stepenice pri -1,5 do -1,7 V, kao i tipične apsorpcije za dvostruku C=C-vezu u položaju 3,4, jer je kumarinski sistem poprimio aromatsku strukturu.

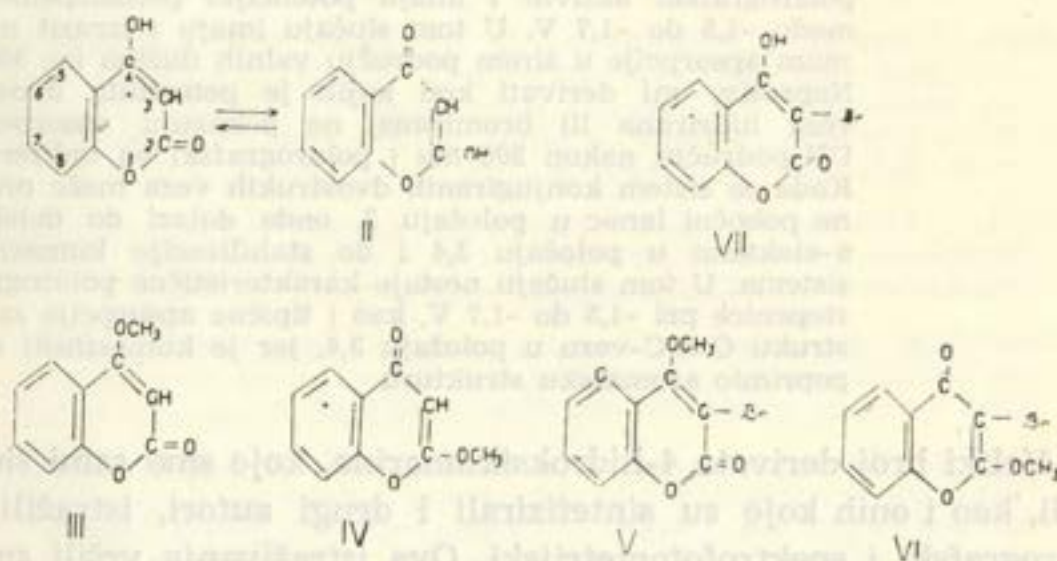
Veliki broj derivata 4-hidroksikumarina, koje smo sami sintetizirali, kao i onih koje su sintetizirali i drugi autori, istražili smo polarografski i spektrofotometrijski. Ova istraživanja vršili smo sa namjerom da dobijemo uvid u finu strukturu kumarinskog sistema i napose da vidimo kako utječu supstituenti na promjenu te strukture 4-hidroksikumarina.

Interesovanje za derivate 4-hidroksikumarina znatno je poraslo otkako je K. P. Link sa svojim suradnicima^{1, 2)} dokazao da supstanca koju je izolirao iz pljesnive slatke djeteline nije ništa drugo nego dikumarol [3,3'-metilen-bis-(4-hidroksikumarin)]. Ovaj spoj sintetizirao je R. Anschütz³⁾ već 1903. godine, ali onda se još nije znalo da sprječava normalnu koagulaciju krvi.

*) Referirano na I kongresu za čistu i primjenjenu kemiju Jugoslavije u Zagrebu 1960.

Nakon radova K. P. Linka sintetizirano je vrlo mnogo raznih derivata 4-hidroksikumarina, od kojih neki danas služe u medicini za liječenje tromboza, embolija i infarkta, kao na primjer varfarin, sintrom, tromeksan i dr.

Već je F. Arndt⁴⁾ dokazao da 4-hidroksikumarin dolazi u dvije tautomerne forme: u benzo- α -pironskoj formi kao kumarin (I) i u benzo- γ -pironskom obliku kao kromon (II). Ako se na 4-hidroksikumarin djeluje sa diazometanom nastaju dva spoja: 4-hidroksikumarin (III) i 2-metoksikromon (IV). Jedan drugi primjer kumarin-kromonske tautomerije gotovo da su već prije zapazili C. Huebner i K. P. Link⁵⁾ kada su 3-brom-4-hidroksikumarin metilirali sa diazometanom. Kod te reakcije dobili su dva produkta, jedan sa talištem 85—88° C, kojemu su odredili konstituciju i identificirali ga kao 3-brom-4-metoksikumarin (V). Drugom spoju, koji je imao talište 140—142° C, nisu odredili konstituciju. Kasnije je Arndt sa svojim suradnicima⁴⁾ ustanovio da se tu radi o 3-brom-2-metoksikromonu (VI).



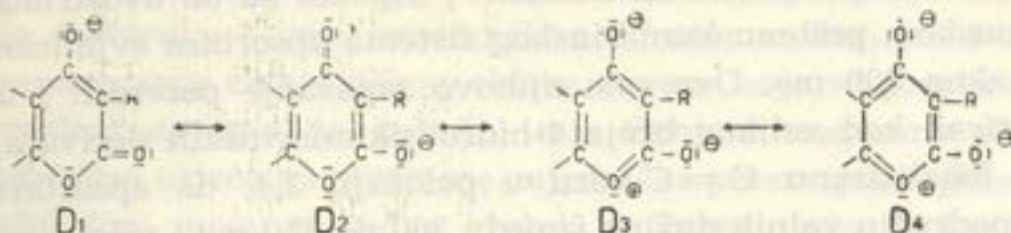
Prelazom protona iz položaja 4 u položaj 2 nastaje iz benzo- α -pirona tautomerni oblik benzo- γ -piron, tj. keto-skupina u položaju 2 enoliziranjem prelazi u hidroksilnu skupinu.

U svim dosad poznatim spojevima 4-hidroksikumarina u čvrstom stanju nalaze se derivati u obliku 4-hidroksi-benzo- α -pirona (I), koji u otopini samo djelomično prelaze u 2-hidroksi-benzo- γ -piron (II). U formuli (II) hidroksilna skupina vezana je na C-atomu koji se nalazi na oksidacionom stupnju karboksila, pa je prema tome OH-grupa u položaju 2 kiselija od one u položaju 4. Obje forme (I) i (II)

imaju pokretljive protone, što se može zaključiti i po tome što stvaraju soli s alkalijama.

V. C. Farmer⁶⁾ određivao je IR-spektre 4-hidroksikumarina i potvrdio da taj spoj dolazi i u 2-hidroksikromonskoj strukturi, ali u sasvim maloj količini.

Možemo pretpostaviti da ovi spojevi dolaze u rezonantnim sin-anionima (D_1 i D_2). Prema F. Arndtu u rezonanciji tih aniona igraju Kekulé-ove strukture (D_3 i D_4) bitnu ulogu. Prema tome, u slobodnom kumarinskom i kromonskom obliku nalaze se ovi spojevi, prema Arndtu, u nekom »kvazi-aromatskom« stanju.³⁾



Sa klasičnim metodama organske kemije izolirani su i dokazani pojedini produkti koji govore u prilog pomenutoj tautomeriji, ali na taj način nije se mogao dobiti uvid u finu strukturu tih spojeva. Napose nije bilo ekperimentalne podloge za aromatizaciju laktonskog prstena u kumarinskom sistemu. F. Arndt je pretpostavljao da do nje može doći zbog istovremenog stvaranja kumarinske i kromonske strukture i zbog analogije sa γ -pironima.⁷⁾

Nama je uspjelo zapaziti na potpuno novom eksperimentalnom materijalu neke pojave, koje su u saglasnosti sa pomenutom kumarinkromonskom tautomerijom i sa aromatizacijom kumarinskog sistema. Do ovih smo saznanja došli na osnovu zapažanja pri polarografskim i spektrofotometrijskim istraživanjima raznih derivata 4-hidroksikumarina.

Određivanjem potencijala redukcije 4-hidroksikumarina našli smo da je on negativniji od potencijala redukcije samog kumarina. Dok je kod kumarina potencijal polustepenice (PPS) -1,58 V, to je kod 4-hidroksikumarina PPS = -1,65 V. Ovu smo redukciju pripisali dvostrukoj vezi u položaju 3,4 u kumarinskom sistemu. Da je dvostruka veza u ovom položaju polarografski aktivna prvi je zapazio J. Wratil, a kasnije su to potvrdili R. Patzak i L. Neugebauer.^{8, 9)} Ovi su autori ujedno našli da sa povećanjem negativnog potencijala redukcije laktonski prsten u kumarinskom sistemu postaje stabilniji. Na osnovu naših polarografskih istraživanja zaključili smo da je 4-hidroksikumarin stabilniji od kumarina samog, o čemu će kasnije još biti govora.

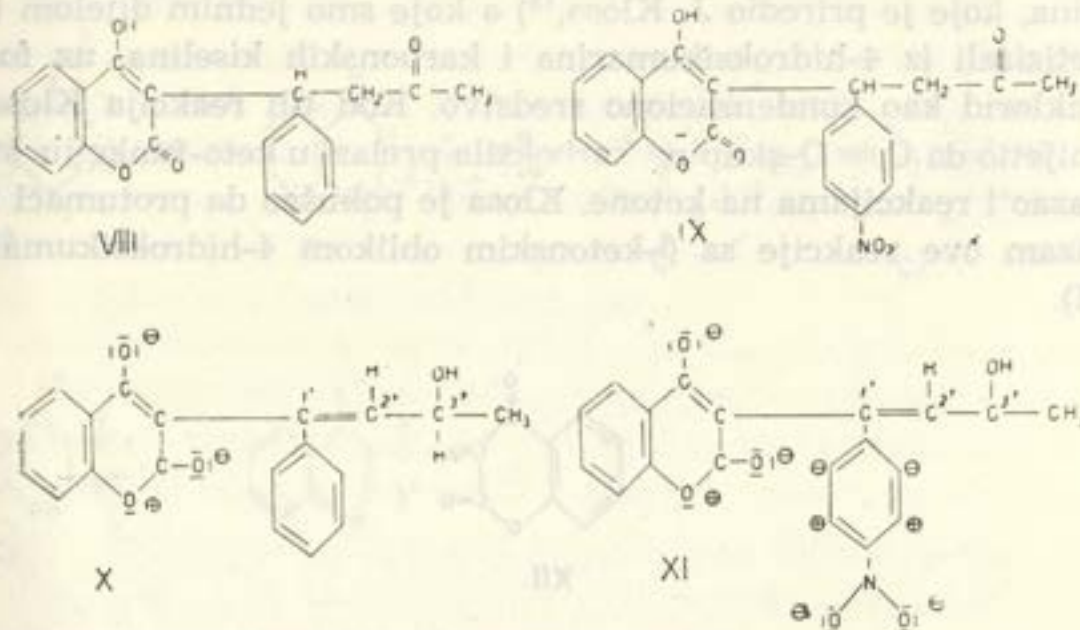
Primijetili smo, nadalje, da svi derivati 4-hidroksikumarina, koji posjeduju lokaliziranu dvostruku $C=C$ -vezu između ugljikovih atoma u položaju 3,4 u kumarinskom sistemu, pokazuju polarografsku aktivnost. Potencijal redukcije nalazi se kod njih između -1,5 do -1,7 V. Međutim, svi spojevi kod kojih je pomenuta dvostruka veza delokalizirana polarografski su indiferentni i ne pokazuju karakterističnu polarografsku stepenicu. Na osnovu toga zaključili smo da je tu došlo do aromatizacije laktonskog prstena u kumarinskom sistemu i da su zbog toga ti spojevi postali stabilnijim. Ovu našu pretpostavku potvrdila su i spektrofotometrijska istraživanja.

R. H. Goodwin i B. M. Pollock¹⁰⁾ zapazili su da dvostruka veza u laktonskom prstenu kumarinskog sistema apsorbira svjetlosne valove nakon 300 m μ . Ovo smo njihovo zapažanje potvrdili i ujedno konstatirali kod velikog broja 4-hidroksikumarinskih derivata, koja imaju lokaliziranu $C=C$ -vezu u položaju 3,4, da apsorbiraju u širem području valnih dužina između 300 do 320 m μ i više. Naprotiv, 3,4-dihidroksikumarin i 3,4-dibromkumarin ne apsorbiraju više u tom području, jer nemaju pomenute dvostruke veze.

Sam 4-hidroksikumarin ima još maksimum apsorpcije pri 305 m μ , pa odatle zaključujemo da u tom spoju nije došlo do potpune delokacije dvostruke veze u položaju 3,4, niti do potpune aromatizacije laktonskog prstena. Ovu pretpostavku potvrđuje i polarografsko istraživanje toga spoja jer se na polarogramu 4-hidroksikumarina jasno pojavljuje jedna stepenica pri -1,65 V. Prema tome, aromatske strukture koje su prikazane u formulama D_3 i D_4 ne mogu imati značajnu ulogu kod samog 4-hidroksikumarina, iako im je F. Arndt pridavao veliko značenje. Stanja koja nastaju u molekuli 4-hidroksikumarina mogli bismo prije zamisliti kao rezonantna stanja među hibridima D_1 i D_2 . Ova unutarnja rezonancija znatno povećava stabilnost kumarinskog sistema, što naši eksperimenti i potvrđuju (negativniji potencijal redukcije nego kod kumarina i pomak apsorpcije kraćim valnim duljinama).

Koristeći metode polarografije i spektrofotometrije u ultravioletnom području mogli smo uvijek konstatirati da li u nekom derivatu 4-hidroksikumarina dolaze lokalizirani π -elektroni u položaju 3,4 ili ne. Kod tih istraživanja primijetili smo nadalje da neki supstituenti u položaju 3 mogu znatno stabilizirati kumarinski sistem. Za objašnjenje aromatizacije toga sistema od velike važnosti bilo je naše zapažanje da je varfarin [3-(α -acetonil-benzil)-4hidroksikumarin] (VIII) polarografski indiferentan. Nadalje, da analogno građeni s i n t r o m [3-(α -acetonil-4'-nitrobenzil) -4-hidroksikuma-

rin] (IX), pokazuje samo potencijal redukcije nitro skupine (PPS = -0,61 V). Njihovi apsorpcioni spektri takođe se znatno razlikuju od spektara kumarina i 4-hidroksikumarina, jer nemaju više karakteristične apsorpcije u području nakon 300 mμ. Možemo pretpostaviti da varfarin i sintrom imaju u čvrstom stanju strukturu benzo-α-pirona, koja u otopini prelazi djelomično u benzo-γ-piron. Međutim, ovo je stanje ravnoteže manje vjerojatno, pošto ovdje dolazi jače do izražaja utjecaj supstituenata u položaju 3, pa postoji mogućnost stvaranja sin-anionskih rezonantnih hibrida i proširenja konjugiranih π-veza na pobočni lanac. Ovdje napose vrši utjecaj polarna keto-skupina, kao i elektrodonorna fenilna grupa, pa dolazi do stvaranja dvostruke π-veze između C^{1'} i C^{2'} atoma. Tom prilikom dolazi do prekrivanja elektronskog oblaka π-veza koje se prostiru od kumarinskog sistema na pobočni niz. Ovakvo uzajamno djelovanje π-elektrona utječe na stvaranje zajedničke potencijalne jame u kojoj se elektroni mogu slobodno kretati.¹¹⁾ Prema tome ovdje ne može doći do lokalizacije dvostruke veze u laktonskom prstenu. (Formula X i XI).

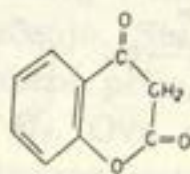


Medusobno djelovanje π-elektrona moguće je samo u jednoj ravnini, pa odatle slijedi da je u molekuli varfarina pobočni lanac, koji sudjeluje u stvaranju π-elektronskog sistema, takođe u istoj ravnini sa kumarinskim sistemom. Ujedno je poznato da postojanost sistema konjugiranih dvostrukih veza raste sa dužinom lanca. U skladu sa tim shvatanjem varfarin je mnogo stabilniji od 4-hidroksikumarina, što takođe potvrđuju i polarografska istraživanja. Napominjemo da je već J. Kovač¹²⁾ našao da je varfarin polarografski indiferentan, ali nije zato dao nikakvo tumačenje.

Slično građeni sintrom ima u benzolovoj jezgri pobočnog lanca u p-položaju jednu nitro grupu, koja vrši jak utjecaj na cijeli sistem. Proširenje π -elektronskog oblaka benzolove jezgre i na nitro-grupu u pobočnom lancu uzrokuje povećanje intenziteta apsorpcije u poređenju spram varfarina. Oštri maksimum pri 285 m μ i to da nema više apsorpcije nakon 300 m μ govore za delokaciju dvostruke veze u laktonskom prstenu i još jaču stabilizaciju čitavog sistema. Na osnovu toga zaključujemo da u ovim spojevima dolazi do aromatizacije laktonskog prstena.

Do potpune stabilizacije, odnosno aromatizacije kumarinskog sistema, dolazi samo onda kada se može proširiti sistem konjugiranih dvostrukih π -veza na pobočni lanac. U molekulama varfarina i sintroma takova mogućnost postoji, pa u izgradnji ovih sistema aromatske strukture imaju značajnu ulogu. Ako pak posmatramo molekulu 4-hidroksikumarina, vidimo da tu ne postoji teoretska mogućnost za proširenje sistema konjugiranih π -veza, pa prema tome ne može doći niti do potpune aromatizacije laktonskog prstena.

U daljnjem našem radu istraživali smo niz 3-acil-4-hidroksikumarina, koje je priredio J. Kloss¹³⁾ a koje smo jednim dijelom i mi sintetizirali iz 4-hidroksikumarina i karbonskih kiselina, uz fosforoksiklorid kao kondenzaciono sredstvo. Kod tih reakcija Klossa je primijetio da C=O-skupine karboksila prelazi u keto-funkciju, što je dokazao i reakcijama na ketone. Klossa je pokušao da protumači mehanizam ove reakcije sa β -ketonskim oblikom 4-hidroksikumarina (XII).



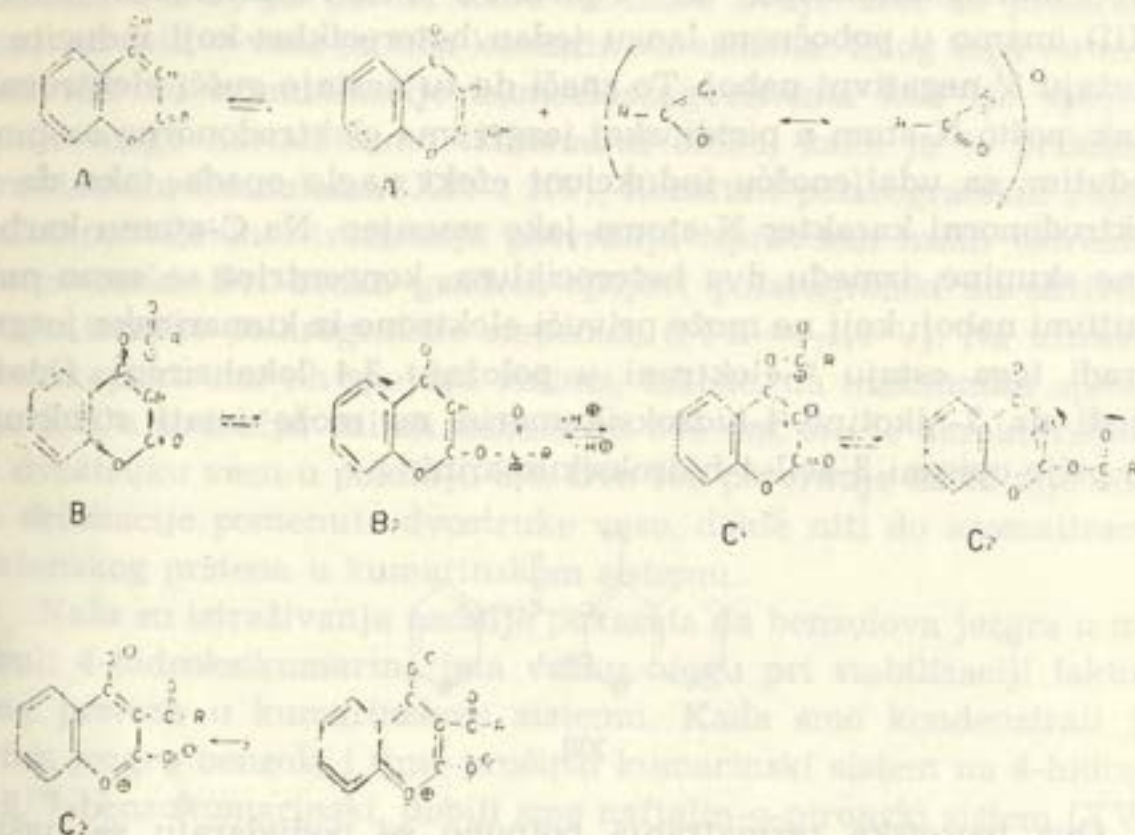
XII

Međutim, već su C. Huebner i K. P. Link⁵⁾ dokazali titracijom sa bromom da taj oblik u otopini ne dolazi, nego da dolazi 4-hidroksikumarin 100% u enolskom obliku. F. Arndt⁴⁾ smatra, takođe, da β -keto-laktonski oblik nije energetski opravdan, jer uslijed dobijanja na energiji i zbog aromatske rezonancije ovi sistemi nastupaju samo u enolskim oblicima, tj. kao α -benzopironi odnosno γ -benzopironi.

Svi 3-alkil-acil-4-hidroksikumarini daju familiju vrlo sličnih apsopcionihih spekara. Svi oni imaju oštar maksimum apsorpcije pri 300 m μ , a u području između 312 i 322 m μ pokazuju konstantnu ekstinkciju bez maksimuma na krivulji apsorpcije, što govori upravo

za delokaciju dvostruke veze u laktonskoj jezgri kumarinskog sistema.

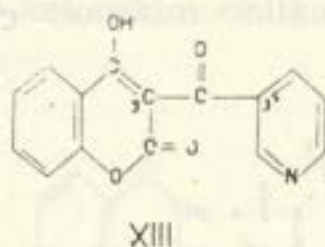
Nadalje smo našli da se 3-acil-4-hidroksikumarini polarografski reduciraju u području potencijala redukcije alifatsko aromatskih ketona (acetofenon ima PPS = -1,33 V pri pH 4,9, a 3-acil-4-hidroksikumarini imaju PPS u području između -1,27 do -1,37 V). Pema tome možemo pretpostaviti da je ovdje dvostruka C=C-veza u položaju 3,4 delocirana. Ova naša istraživanja govore u prilog stabilizaciji odnosno aromatizaciji kumarinskog sistema kod 3-acil-derivata 4-hidroksikumarina, a ujedno potvrđuju nalaze J. Klose da je tu došlo do stvaranja alifatsko-aromatskih ketona. Mehanizam reakcije možemo prikazati na slijedeći način:



U otopini se nalaze obje tautomerne forme (A₁ i A₂). Dakako, kumarinska prevladava. Djelovanjem kiselina na 4-hidroksikumarin, u prisustvu fosforoksiklorida, dolazi do izdvajanja vode i vezivanja kiselinskog ostatka na hidroksilne grupe u položaju 4 i 2 (formule B₁ i B₂). Uslijed elektrodonornog karaktera alkil-grupe, kao i utjecaja polarne strukture keto-skupine, koja se nalazi u položaju 2, odnosno 4, nastaje veća gustoća elektronskog oblaka oko ugljikovog atoma u položaju 3, jer u tom slučaju indukcioni i rezonantni efekat djeluju u istom smjeru. Uslijed djelovanja fosforoksiklorida dolazi do otcjepljenja protona (formule C₁ i C₂) i do prelaza kiselinskog

ostatka na C-atom u položaju 3 (formule C₃ i C₄). Ovaj prelaz omogućava stabilizaciju, odnosno aromatizaciju, kumarinskog sistema, jer sada postoje uvjeti da se stvori sistem konjugiranih π -veza u molekuli 3-acil-4-hidroksikumarina. Proširenjem sistema konjugiranih π -veza na čitav kumarinski sistem nastaje delokacija π -elektrona, koji obrazuju dvostruku vezu u položaju 3,4 kao i ostalih π -elektrona u čitavom sistemu. Na taj se način stvaraju aromatske strukture (formule C₃ i C₄). Prema tome, u izgradnji ovih spojeva aromatske strukture imaju bitnu ulogu. Na ovaj se način može objasniti stabilnost kumarinskog sistema kod ovih spojeva, kao i stvaranje keto funkcije.

Kod spoja nikotinske kiseline sa 4-hidroksikumarinom: 3-nikotinil-4-hidroksikumarina ili 3-piridil-3'-4-hidroksikumarin-ketona (XIII) imamo u pobočnom lancu jedan heterociklus koji inducira u položaju 3' negativni naboj. To znači da tu nastaje gušći elektronski oblak, pošto N-atom u piridinskoj jezgri ima elektrodonorne osobine. Međutim, sa udaljenošću indukcioni efekt naglo opada, tako da je elektrodonorni karakter N-atoma jako smanjen. Na C-atomu karbonylne skupine, između dva heterociklusa, koncentrira se samo mali pozitivni naboj, koji ne može privući elektrone iz kumarinske jezgre. Poradi toga ostaju π -elektroni u položaju 3,4 lokalizirani. Odatle slijedi da 3-nikotinil-4-hidroksikumarin ne može imati strukturu kao prije opisani 3-acil-4-hidroksikumarini.



Ova teoretska razmatranja potpuno se podudaraju sa našim eksperimentalnim rezultatima. Oštar maksimum na krivulji apsorpcije kod 3-nikotinil-4-hidroksikumarina pri 275 m μ , a također jedan zaobljeni maksimum u području nakon 300 m μ , govore u prilog lokalizirane dvostruke veze u položaju 3,4. Ultravioletni spektar ovog spoja veoma je sličan spektru samog kumarina.

Na polarogramu 3-nikotinil-4-hidroksikumarina vide se dvije stepenice. Prva (PPS = -1,36 V) odgovara potencijalu redukcije keto-skupine (potencijal redukcije piridina je vrlo bliz PPS keto-grupi, pa se obje polustepenice vjerojatno prekrivaju). Druga stepenica (PPS = -1,68 V) izazvana je dvostrukom vezom u laktonskom prstenu kumarina.

Istražili smo također niz kondenzacionih derivata 4-hidroksikumarina sa aldehidima, koji su građeni po tipu dikumarola, a to su 3,3'-alkiliden-bis-4-hidroksikumarini i 3,3'-ariliden-bis-4-hidroksikumarini (formule XIV i XV).



Teoretskim razmatranjem konstitucije ovih spojeva dolazimo do zaključka da se kod njih ne mogu stvoriti dvostruke veze između položaja 3 i 3', pa prema tome ne može ovdje doći do proširenja konjugiranih π -veza na oba kumarinska sistema. Zbog toga ne može doći niti do aromatizacije kumarinskog sistema kod tih spojeva. Ovdje mogu nastati samo tautomerni oblici, kako je to prikazano strukturnim formulama (XIV i XV). Rezultati polarografskih i spektrofotometrijskih istraživanja potvrđuju ispravnost naših teoretskih pretpostavki. Svi ovako građeni spojevi polarografski su aktivni i imaju izrazite polarografske stepenice (PPS = -1,6 V). Na ultravioletnim spektrima tih spojeva vidimo, također, da maksimum apsorpcije leži u području valnih dužina iza 300 m μ , što je karakteristično za dvostruku vezu u položaju 3,4. Ovo sve potvrđuje da tu nije došlo do delokacije pomenute dvostruke veze, dakle niti do aromatizacije laktorskog prstena u kumarinskom sistemu.

Naša su istraživanja nadalje pokazala da benzolova jezgra u molekuli 4-hidroksikumarina ima važnu ulogu pri stabilizaciji laktorskog prstena u kumarinskom sistemu. Kada smo kondenzirali još jednu jezgru benzola i time proširili kumarinski sistem na 4-hidroksi-6, 7-benzokumarinski, dobili smo naftalin- α -pironski sistem (XVI). Na taj način došlo je do znatne promjene u unutrašnjoj strukturi, a također i do promjene svojstava, ovih spojeva.



Na primjer, octena kiselina u prisutnosti fosforoksiklorida reagira sa 4-hidroksi-6, 7-benzokumarinom tako da nastaje 3-acetil-4-acetoksi-6, 7benzokumarin (XVII), a ne 3-acetil-4-hidroksi-6, 7-ben-

zokumarin, analogno reakciji samog 4-hidroksikumarina. Ustvari, u 4-hidroksi-6, 7-benzokumarinu imamo naftalinski sistem, a ne ben-zolovu jezgru uz laktonski prsten, pa otuda potječu i razlike u pona-šanju ovih spojeva. U benzolovom dijelu molekule 4-hidroksikuma-rina vlada potpuna simetrija veza i delokacija π -elektrona. U naftalinskom dijelu ovoga spoja ne vlada potpuna simetrija veza i opće-nito naftalinski sistem ima slabije izražene aromatske osobine od benzola.¹⁴⁾ Uslijed nedovoljno aromatskog utjecaja naftalinskog dijela ne može doći do proširenja sistema konjugiranih π -veza na pobočni lanac. Zbog toga ne može doći niti do stabilizacije lakton-skog prstena, npr. u 3-acetil-4-acetoksi-6, 7-benzokumarinu (XVII).

Ovo potvrđuju i naša polarografska i spektrofotometrijska odre-đivanja. Na apsorpcionoj krivulji 3-acetil-4-acetoksi-6, 7-benzoku-marina vidi se intenzivan maksimum apsorpcije u području valnih dužina iza 300 m μ . Veliku sličnost u apsorpcionom spektru pokazuje i 4-acetoksi-6, 7-benzokumarin. Ovo jasno dokazuje da ta dva spoja imaju veliku sličnost u unutrašnjoj građi čitavog sistema. Na osnovu svega toga možemo zaključiti da su π -elektroni u ovim spojevima lokalizirani između položaja 3 i 4 kao i kod ostalih 4-acetoksi-kuma-rina.

ZAKLJUČAK

Na osnovu istraživanja velikog broja derivata 4-hidroksikuma-rina, koje smo istražili polarografski i spektrofotometrijski u pod-ručju između 200 i 400 m μ , mogli smo dobiti bolji uvid u finu struk-turu kumarinskog sistema. Ujedno smo došli do zaključka da poje-dini supstituenti vrše znatan utjecaj na tu strukturu.

Svi derivati kumarina i 4-hidroksikumarina, koji imaju lokali-zirane π -elektrone u položaju 3,4, bili su polarografski aktivni sa potencijalom redukcije između -1,5 do -1,7 V. Ovi spojevi imali su, takođe, karakteristične UV-apsorpcione spektre. Izraziti razvučeni maksimum na krivulji apsorpcije u području valnih dužina nakon 300 m μ odgovara dvostrukoj vezi u položaju 3,4 kumarinskog sistema. Naprotiv, oni derivati kumarina kod kojih je na dvostruku vezu u položaju 3,4 adiran vodik ili halogen, polarografski su indiferentni i kod njih nestaje karakteristična apsorpcija nakon 300 m μ . Na os-novu velikog eksperimentalnog materijala uvjerali smo se da poten-cijal redukcije između -1,5 i -1,7 V, kao i karakteristična apsorpcija nakon 300 m μ , ovise o pomenutoj dvostrukoj vezi.

Uvođenjem hidroksilne grupe u položaj 4 kumarinskog sistema znatno se mijenja fina struktura tog sistema. 4-hidroksikumarin ima tri maksimuma na UV-apsorpcionoj krivulji, kod 280 m μ , 288 m μ i

305 m μ . Karakteristični razvučeni maksimum kumarina ovdje je pomaknut kraćim valnim dužinama. Na polarogramu 4-hidroksikumarina potencijal redukcije je negativniji nego kod samog kumarina. Ove pojave možemo protumačiti slabom delokacijom π -elektrona iz položaja 3,4, što je, po našem mišljenju, u vezi sa kumarin-kromonskom tautomerijom. Već su ranije F. Arndt i suradnici zapazili pojavu tautomerije kod 4-hidroksikumarina kada su djelovali na taj spoj sa diazometanom i uspjeli da izoliraju dva tautomerna spoja 4-metoksikumarin i 2-metoksikromon. Kao rezultat rezonantnih stanja tautomernih oblika nastaje i nešto veća stabilnost 4-hidroksikumarina u odnosu na sam kumarin.

Kod derivata 4-hidroksikumarina sa supstituentima u položaju 3, koji omogućavaju proširenje konjugiranih dvostrukih veza i delokaciju π -elektrona na pobočni lanac, dolazi do aromatizacije laktonskog prstena i do stabilizacije čitavog sistema. Takvi spojevi nemaju više karakterističnu apsorpciju nakon 300 m μ , niti polarografsku redukciju koja odgovara dvostrukoj vezi u položaju 3,4 kumarinskog sistema. Ovakve primjere zapazili smo kod 3-acil-derivata 4-hidroksikumarina, kao i kod poznatih antikoagulacionih sredstava varfarina i sintroma. Kod svih pomenutih spojeva postoje uslovi da se sistem dvostrukih veza proširi na pobočni niz u položaju 3, te da se stvori aromatski sistem sa mnogo većom stabilnošću. Do toga zaključka došli smo teoretskim razmatranjem. Na primjer, kod varfarina i sintroma dolazi do proširenja potencijalne jame na čitav sistem. Energija sistema se umanjuje i apsorpcija nakon 300 m μ kod sintroma potpuno iščezava. Jako povećanje intenziteta apsorpcije kod sintroma može se protumačiti jedino proširenjem potencijalne jame i na nitrogrupu. Ovo sve dovodi do jače stabilizacije čitavog sistema. Naši eksperimenti su to i potvrdili.

Kod 3-nikotinil-4-hidroksikumarina nalazi se u pobočnom lancu heterocikulus, koji u položaju 3' inducira negativan naboj, pošto je N-atom u piridinu elektrodonoran. Međutim, indukcioni efekt naglo opada sa udaljenosti. Na C-atomu karbonilne grupe između 3,3'-položaja može da se stvori samo vrlo slabi pozitivni naboj, koji ne može da privuče elektrone iz kumarinskog sistema. Poradi toga ostaju π -elektroni u položaju 3,4 lokalizirani. Odatle slijedi da kod 3-nikotinil-4-hidroksikumarina ne može doći do aromatizacije kumarinskog sistema. Ovo teoretsko razmatranje podudara se sa našim eksperimentalnim rezultatima. Na polarogramu tog spoja vide se dvije stepenice. Prva odgovara redukciji keto grupe i piridina (obje imaju vrlo blize potencijale redukcije koji se prekrivaju), a druga

stepenica potječe od dvostruke veze u 3,4-položaju. Na UV-apsorpcionoj krivulji vidi se tipičan maksimum nakon 300 m μ . Spektar ovog spoja je vrlo sličan spektru kumarina. Sve to dokazuje da ovdje nije došlo do stabilizacije čitavog sistema.

Kondenzacioni derivati 4-hidroksikumarina sa raznim aldehidima, koji su građeni prema tipu dikumarola, a to su 3,3'-alkiliden-bis-4-hidroksikumarini i 3,3'-ariliden-bis-4-hidroksikumarini, imaju svi tipične maksimume na UV-apsorpcionim krivuljama. Ovi spojevi imaju, takođe, na polarogramima izrazitu stepenicu karakterističnu za lokaliziranu dvostruku vezu u 3,4-položaju. Teoretskim razmatranjem dolazimo do zaključka da kod ovih spojeva nema mogućnosti za proširenje π -elektrona između položaja 3i 3', pa prema tome ne može ovdje doći niti do proširenja konjugiranih dvostrukih veza na oba kumarinska sistema. Odatle slijedi da kod ovih spojeva ne može doći do stabilizacije odnosno aromatizacije kumarinskog sistema.

Naša istraživanja pokazala su nadalje da benzolova jezgra u molekulu 4-hidroksikumarina vrši važnu ulogu pri stabilizaciji laktonskog prstena. Kada smo kumarinski sistem proširili sa još jednom benzolovom jezgrom i sintetizirali naftalin- α -pironski derivat, uslijed nedovoljno aromatskog utjecaja naftalinskog dijela, nije došlo do proširenja sistema konjugiranih dvostrukih veza na pobočni lanac. Zbog slabijeg aromatskog karaktera naftalinskog sistema, u odnosu na benzolski, nije moglo doći do aromatske strukture u laktonskom dijelu 4-hidroksi-6, 7-benzokumarina, a prema tome niti do stabilizacije čitavog sistema.

Na osnovu polarografskih i spektrofotometrijskih istraživanja došli smo do zaključka da kod derivata 4-hidroksikumarina dolazi do aromatizacije laktonskog prstena samo onda kada se sistem konjugiranih dvostrukih veza može proširiti na pobočni lanac koji je supstituiran u položaju 3 kumarinskog sistema.

Ovaj je rad izrađen zahvaljujući materijalnoj pripomoći Saveznog fonda za naučni rad.

HEMIJSKI INSTITUT
PRIRODNO - MATEMATIČKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U SARAJEVU

LITERATURA

- 1) H. A. Campbell, W. L. Roberts, W. K. Smith, K. P. Link, J. Biol. Chem. **136** (1940) 47; **138** (1941) 21.
- 2) M. A. Stahmann, C. F. Huebner, K. P. Link, J. Biol. Chem. **138** (1941) 513.
- 3) R. Anschütz, Ber. chem. Ges. **36** (1903) 465.
- 4) F. Arndt, L. Loewe, R. Ün, E. Ayca, Chem. Ber. **84** (1951) 219.
- 5) C. Huebner, K. P. Link, J. Amer. Chem. Soc. **67** (1945) 99.

- 6) V. C. Farmer, *Spectrochim. Acta* **10** (1959) 870.
- 7) F. Arndt und Mitarbeiter, *Ber. chem. Ges.* **57** (1924) 1903; **58** (1925) 1612, 1633; **63** (1930) 2393.
- 8) R. Patzak, L. Neugebauer, *Mh. Chem.* **82** (1951) 662.
- 9) R. Patzak, L. Neugebauer, *Mh. Chem.* **83** (1952) 776.
- 10) R. H. Goodwin, B. M. Pollock, *Arch. Biochem. and Biophys.* **49** (1954) 1.
- 11) M. V. Volkenštajn, *Stroenie i fizičeskie svojstva molekul*, Izdanje Akad. Nauk SSSR, Moskva-Leningrad 1955 star. 186—207.
- 12) J. Kovač, *Chem. Zvesti* **8** (1954) 342, cf. Leybolds Polarograph, *Ber.* **3** (1955) 101 (ref. 267).
- 13) J. Klossa, *Arch. Pharm., Ber. dtsch. pharm. Ges.* **286** (1952) 37; **288** (1955) 356; **289** (1955) 71, 104.
- 14) F. Arndt, *Angew. Chem.* **61** (1949) 397.

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Frage der Stabilisierung des 4-Hydroxycumarinsystems

von M. Deželić und M. Trkovnik

Eine grössere Anzahl von 4-Hydroxycumarinderivaten wurde polarographisch und spektrophotometrisch untersucht. Auf Grund dieser Untersuchungen konnten wir bessere Einsicht in die Feinstruktur dieser Verbindungen bekommen.

Alle Cumarinderivate die lokalisierte π -Elektronen in 3,4-Stellung besitzen, sind polarographisch aktiv (Halbstufenpotential, HSP = -1,5 bis -1,7 V), sie haben auch eine charakteristische Absorptionsbande im UV-Absorptionsspektrum nach 300 m μ .

Wenn im Cumarin oder 4-Hydroxycumarin an die C = C-Doppelbindung in 3,4-Stellung Wasserstoff oder Halogen addiert wird, verschwindet die charakteristische Absorptionsbande nach 300 m μ , und am Polarogramm die Stufe zwischen -1,5 und -1,7 V.

Auf dem UV-Absorptionsspektrum vom 4-Hydroxycumarin sind drei Maxima zu sehen: bei 280 m μ , 288 m μ und 305 m μ . Durch die Substitution der Hydroxylgruppe in 4-Stellung des Cumarinsystems tritt auffallende Änderung des Spektrums ein. Das charakteristische ausgedehnte Maximum des Cumarins nach 300 m μ ist hier ausgeprägter und zum Bereich der kürzeren Wellen verschoben. Auch spricht ein negativeres Halbstufenpotential als dasjenige des Cumarins für eine schwache Delokalisierung von den π -Elektronen der genannten Doppelbindung. Diese Erscheinungen deuten auch auf eine Änderung der Feinstruktur des Cumarinsystems hin, was man mit Cumarin-Chromon Tautomerie erklären könnte. Dies spricht auch für die etwas grössere Stabilität des 4-Hydroxycumarins. Schon früher haben F. Arndt und Mitarbeiter die tautomeren Formen beim 4-Hydroxycumarin beobachtet. Durch Behandlung des 4-Hydroxycumarins mit Diazomethan bekamen sie 4-Hydroxycumarin und 2-Methoxychromon.

Bei einigen Derivaten des 4-Hydroxycumarins, die eine Seitenkette in 3-Stellung substituiert haben, verschwindet auch die obengenannte charakteristische Absorptionsbande bzw. die Stufe am Polarogramm. Das geschieht nur wenn die entsprechenden Substituenten in 3-Stellung eine Verbreiterung der Potentialmulde auf das ganze System, in welchen sich die π -Elektronen frei bewegen, ermöglichen. In diesem Falle kommt es zur Stabilisierung des ganzen Systems und zur Verbreiterung der konjugierten Doppelbindungen auf die Seitenkette. Solche Beispiele haben wir bei 3-Acylderivaten des 4-Hydroxycumarins, sowie bei den bekannten Anticoagulationsmitteln Warfarin und Sintrom gefunden. Bei allen genannten Verbindungen besteht die Möglichkeit, dass sich das System der Doppelbindungen auf die Seitenkette verbreitet.

Bei den zwei letztgenannten Verbindungen Warfarin und Sintrom kommt es zur Verbreiterung der Potentialmulde auf das ganze System, die Energie

des Systems vermindert sich und die Absorptionsbande nach 300 m μ verschwindet beim Sintrom vollkommen. Eine starke Vergrößerung der Intensität der Absorption kann sich nur mit Verbreiterung der Potentialmulde auf die Nitrogruppe erklären. Diese führt zur noch grösseren Stabilisierung des ganzen Systems. Für diese Auffassung haben uns die polarographischen Untersuchungen von Warfarin und Sintrom wertvolle Bestätigung gegeben. Das Warfarin ist polarographisch indifferent. Das Sintrom hat zwar eine polarographische Stufe die aber von der Nitrogruppe stammt (HSP = -0,61 V). Die charakteristische polarographische Stufe die von der C=C-Doppelbindung in 3,4-Stellung herrührt, fehlt auch beim Sintrom.

Das 3-Nikotiny-4-hydroxycumarin (3-Pyridyl-3'-4-hydroxycumarin-keton) hat in der Seitenkette ein Heterocyclus, welcher in 3'-Stellung eine negative Ladung induziert, d. h. hier entsteht eine dichtere Elektronenwolke, weil das Stickstoffatom im Pyridinkern elektrodonore Eigenschaften hat. Da sich der Induktionseffekt aber mit der Entfernung schnell vermindert, ist der elektrodonore Charakter des Stickstoffatoms sehr geschwächt. Am Kohlenstoff der Carbonylgruppe (zwischen 3,3'-Stellung) ist nur eine sehr schwache positive Ladung konzentriert, die keine Elektronen aus dem Cumarinsystem anziehen kann. Desswegen bleiben die π -Elektronen in der 3,4-Stellung lokalisiert. Daraus folgt, dass es hier nicht zur Aromatisierung des Cumarinsystems kommen kann. Diese theoretische Betrachtung stimmt mit unseren experimentellen Resultaten vollkommen überein. Auf dem Polarogramm sind zwei Stufen zu sehen. Die erste Stufe entspricht der Reduktion der Ketogruppe und des Pyridins (beide haben sehr nahe Halbstufenpotentiale die sich überlagern), während die zweite Stufe von der Doppelbindung des Laktanringes hervorgerufen wird. Das Maximum an dem UV-Absorptionsspektrum liegt hier im Bereich der Wellenlängen nach 300 m μ . Das Spektrum dieser Verbindung ähnelt sehr demjenigen des Cumarins, was auch für die Lokalisierung der π -Elektronen in 3,4-Stellung spricht.

Die Kondensationsprodukte des 4-Hydroxycumarins mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Aldehyden die nach dem Typ des Dicumarols gebaut sind, d. h. 3,3'-Alkylden-bis-4-hydroxycumarine und 3,3'-Arylden-bis-4-hydroxycumarine, haben alle sehr ähnliche UV-Absorptionsspektren mit zwei Maxima. Das zweite Maximum befindet sich bei 305 m μ . Auch auf allen Polarogrammen dieser Substanzen ist eine für die lokalisierte Doppelbindung charakteristische Stufe zu sehen. Theoretisch betrachtet, besteht hier keine Möglichkeit zur Verbreiterung der Doppelbindung zwischen der 3 und 3' Stelle. Das heisst, hier kann es nicht zur Verbreiterung der konjugierten Doppelbindungen auf beide Cumarinsysteme kommen, also auch nicht zur Stabilisierung des ganzen Systems.

Als wir das Cumarinsystem durch noch einen Benzolkern verbreiterten entstand ein Naphtalin- α -pyronsystem. Hier ist es auch zu einer grösseren Veränderung der inneren Struktur gekommen. Im Naphtalinsystem herrscht keine vollständige Symmetrie der Bindungen. Wie bekannt hat Naphtalin weniger ausgeprägte aromatische Eigenschaften als Benzol, deswegen bleibt beim 4-Hydroxy-6,7-benzocumarin die Doppelbindung in 3,4-Stellung lokalisiert. Der Benzolkern spielt also bei der Stabilisierung eine wichtige Rolle. Das konnten wir auch experimentell beweisen. Auf der Absorptionskurve dieser Verbindungen ist ein ausgeprägtes Maximum nach 300 m μ zu sehen, weil es hier nicht zur Aromatisierung des Laktanringes bzw. zur Stabilisierung des Systems kommen kann.

Auf Grund dieser Betrachtungen kommt es zur Aromatisierung des Cumarinsystems nur bei solchen 4-Hydroxycumarinderivaten, bei welchen die Möglichkeit besteht, dass sich das System der konjugierten Doppelbindungen auf die Seitenkette in 3-Stellung verbreitern kann.

Primljeno 1. septembra 1960

CHEMISCHES INSTITUT
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT
UNIVERSITÄT — SARAJEVO

PRELAZ BETA SILIKOMOLIBDENSKE KISELINE U ALFA OBLIK U ČVRSTOM STANJU*)

T. Škerlak i B. Škundrić

UVOD

U našem prvom saopštenju¹⁾ pretpostavljeno je da u razlici između alfa i beta silikomolibdenske kiseline (SMK) bitnu ulogu igra voda. Izolacija čvrste beta SMK omogućila je da izvršimo eksperimente sušenja alfa i beta SMK. Oni bi s jedne strane trebali da pokažu postoji li razlika u čvrstoći kojom je vezana voda u obje kiseline, a s druge strane, htjeli smo provjeriti utiče li sadržaj vode čvrste SMK na oblik u kome je SMK prisutna. Zato smo, paralelno sa vlagom koja je preostala poslije sušenja na određenoj temperaturi, spektrofotometrijski kontrolisali koji oblik kiseline je prisutan.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kao polazne supstance koristili smo alfa i beta SMK koje su nakon sinteze izdvojene iz vodene otopine taloženjem sa koncentrovanom dušičnom kiselinom. Ovako izolovane čvrste kiseline sadrže tragove dušične kiseline. Međutim, ova kiselina već nakon prvog sušenja (kod 130°) potpuno iščezava, pa prema tome ne smeta kod naših eksperimenata.

Različiti »afinitet« alfa i beta SMK prema vodi može se uočiti već na prvi pogled. Beta SMK je bitno higroskopnija.

Za eksperimenat sušenja uzimali smo po dvije probe za alfa i beta kiselinu u posudi za vaganje (od svake po cca 3g) i držali, u regulisanoj sušnici na sukcesivno rastućim temperaturama, do po-

*) Referirano na I Kongresu za čistu i primijenjenu kemiju Jugoslavije u Zagrebu 1960.

stizanja konstantne težine. Za ustaljivanje težine bilo je potrebno jedan do dva dana, a na nižim temperaturama i više (do 6 dana). Vaganje smo vršili nakon 20 minuta hlađenja nad kalcijum kloridom u eksikatoru. Za sve vrijeme eksperimenta pritisak vodene pare u vazduhu varirao je od 6,6 do 10,7 mm Hg, a relativna vlaga između 48 i 95%. Eksperimenti sušenja alfa i beta SMK vršeni su uvijek istovremeno.

Kad se kod proba uspostavi stalna težina u granicama eksperimentalnih grešaka (0,1—0,2 mg), računali smo, iz razlike u težini, postotak vode i uzimali porcije potrebne za određivanje ekstinkcije. Nakon ovoga smo ponovo ustaljivali težinu i tek onda išli na sljedeću temperaturu. Dobiveni rezultati se vide u tabeli 1. Vrijednost za ukupnu vodu smo dobili sušenjem supstance na 450° C u električnoj peći.

Tabela 1

Sadržaj vode u alfa i beta SMK u zavisnosti od temperature sušenja

Temperatura	alfa		beta	
	%H ₂ O paralelke	%H ₂ O srednja vrijednost	%H ₂ O paralelke	%H ₂ O srednja vrijednost
sobna	9.69	9.73	14.90	15.09
	9.77		15.24	
130° C	2.09	2.12	3.08	3.10
	2.14		3.11	
150° C	2.05	2.04	2.59	2.59
	2.03		2.58	
170° C	1.97	1.97	2.26	2.26
	1.96		2.25	
190° C	1.95	1.95	2.3	2.4
	1.94		2.14	

Iz tabele 2 se razabire promjena ekstinkcije pomenutih kiselina u zavisnosti od temperature sušenja. Proba za priređivanje otopine za spektrofotometriju je uzimana takođe nakon hlađenja od 20 minuta u eksikatoru. Mjerenje je vršeno na spektrofotometru »Unicam SP 500« u jednocentimetarskim staklenim kivetama kod 400, 420 i 440 milimikrona za žutu i kod 650 milimikrona za plavu boju, koja se dobije redukcijom sa stano-kloridom. Za vrijednosti ekstinkcije supstanci sušenih na višim temperaturama moguće su nešto veće eksperimentalne greške zbog pojave sasvim slabe mutnoće, izazvane sada već i slabim raspadom kiseline.

Tabela 2

Promjena ekstinkcije u zavisnosti od temperature sušenja alfa i beta SMK

Temp. sušenja	alfa				beta			
	ekst. na 400 m μ	ekst. na 420 m μ	ekst. na 440 m μ	ekst. na 650 m μ	ekst. na 400 m μ	ekst. na 420 m μ	ekst. na 440 m μ	ekst. na 650 m μ
sobna	0.180	0.075	0.019	0.494	0.309	0.161	0.064	0.351
130° C	0.206	0.085	0.022	0.583	0.320	0.168	0.064	0.399
	0.213	0.091	0.032	0.572	0.323	0.166	0.069	0.393
	0.210	0.088	0.027	0.578	0.322	0.167	0.067	0.396
150° C	0.200	0.083	0.020	0.560	0.293	0.147	0.054	0.426
	0.204	0.087	0.024	0.561	0.293	0.145	0.055	0.419
	0.202	0.085	0.022	0.561	0.293	0.146	0.055	0.423
170° C	0.211	0.094	0.030	0.545	0.284	0.144	0.061	0.479
	0.204	0.087	0.023	0.551	0.273	0.136	0.051	0.470
	0.208	0.091	0.027	0.548	0.279	0.140	0.056	0.475
190° C	0.211	0.094	0.030	0.558	0.244	0.117	0.046	0.509
	0.221	0.103	0.036	0.561	0.237	0.116	0.045	0.521
	0.216	0.099	0.033	0.560	0.241	0.117	0.046	0.515

DISKUSIJA

Eksperimenti sušenja su pokazali da i alfa i beta kiselina sušenjem do 130° C gube gotovo svu vodu, s tim što alfa zadržava samo dvije molekule vode, a beta, za razliku od alfe, zadrži još jednu molekulu. Odatle proizlazi da za egzistenciju čvrste alfa SMK osim 2 molekula konstitucione vode nikakva daljnja voda nije potrebna, a za egzistenciju beta oblika u čvrstom stanju nije potrebno više od 3 molekula vode, od kojih su bar 2 molekule konstitucionalna voda.

Rezultati dobiveni mjerenjem ekstinkcije poslije sušenja na toj temperaturi pokazuju vrijednosti karakteristične za alfa, odnosno za beta kiselinu. Nešto više vrijednosti kod svih talasnih dužina posljedica su veće koncentracije SMK (odvaga je ista, ali sadržaj vode u suhoj supstanci je sada manji).

Pri daljnjem zagrijavanju alfa kiselina se bitno ne mijenja sve do početka raspada molekule, dok beta kiselina na temperaturama iznad 130° C polako počinje gubiti onu jednu molekulu vode kojom se na 130° C razlikuje od alfa kiseline. Paralelno s tim, ekstinkcija žute boje opada i približava se ekstinkciji koja je karakteristična za alfa formu, a analogno tome ekstinkcija plavo obojenog redukcionog produkta raste. Što na kraju ne dobivamo potpuno istu vrijednost, objašnjavamo već slabim raspadom i pojavom slabe mutnoće koja je kod beta kiseline izraženija.

Eksperimenti sušenja su, dakle, pokazali da postoji razlika u čvrstoći zadržavanja vode između alfa i beta kiseline. Međutim, razlika je upravo suprotna od očekivane. U vodenom rastvoru beta oblik spontano prelazi u alfa oblik, dok razblaživanje vode sa drugim ra-

stvaračima, ili njena supstitucija sa drugim rastvaračima, zaustavlja prelaz beta u alfu. U prvom saopštenju¹⁾, kada je već bio poznat »stabilizirajući uticaj« etanola, postavljena je radna hipoteza da beta oblik sadrži manje vode od alfa oblika i da prelaz beta u alfu (u vodenom rastvoru — jer tada drugi oblik tog prelaza još nije bio poznat) predstavlja hidrataciju »sa eventualnim promjenama u strukturi aniona«. Sada vidimo da je prelaz čvrstog beta u alfa oblik između 130° i 190° u pogledu bruto sastava dehidratacija ili se barem odvija paralelno sa dehidratacijom.

Mi mislimo da ovim našim eksperimentima naša prvobitna radna hipoteza u pogledu na vodene rastvore nije diskreditirana. Stabilitet čvrste prostorske rešetke je jedna, a vodenog i (svakog drugog) rastvora druga stvar. Mi smatramo da je mehanizam prelaza beta SMK u alfa SMK u čvrstom stanju bitno drugačiji od prelaza u rastvoru. Eksperimenti, koji treba da osvijetle taj mehanizam u rastvoru su u toku.

ZAKLJUČAK

Eksperimenti sušenja alfa i beta SMK su pokazali da kod 130°C sušena alfa SMK sadrži ukupno dvije, a beta tri molekule vode. Daljnje sušenje beta SMK u intervalu do 190°C prouzrokuje gubitak jedne molekule vode, koja predstavlja razliku njenog bruto sastava u odnosu na alfa kiselinu i prelaz beta SMK, u čvrstom stanju, u alfa kiselinu.

Ovaj je rad izvršen uz materijalnu pomoć Saveznog fonda za naučni rad. Za ovu pomoć najljepše se zahvaljujemo.

HEMIJSKI INSTITUT
PRIRODNO - MATEMATIČKOG FAKULTETA
SARAJEVO

LITERATURA

- 1) T. Škerlak, Glasnik Društva hemičara NR BiH, 5 (1956) 27.

ZUSAMMENFASSUNG

Übergang der beta Silikomolybdänsäure in die alpha Form im festen Zustande

Von T. Škerlak und B. Škundrić

Die bei 130°C getrocknete Alpha Silikomolybdänsäure enthält insgesamt 2, die Beta aber 3 Moleküle Wasser. Bei weiterer Trocknung bis 190°C verschwindet das dritte Wassermolekül der Beta Säure und sie geht im festen Zustande in die Alpha Silikomolybdänsäure über.

Primljeno 15. aprila 1961.

CHEMISCHES INSTITUT
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT
IN SARAJEVO

SINTEZA ČVRSTE BETA SILIKOMOLIBDENSKE KISELINE*)

T. Škerlak i T. Ribar

Kada je Strickland¹⁾ otkrio postojanje dva oblika silikomolibdenske kiseline (SMK) u vodenom rastvoru, koje je nazvao alfa i beta SMK, ispitao je i mogućnost njihovog izolovanja u čvrstom stanju. Ovo mu je uspjelo samo kod alfa oblika. Štaviše i kad je želio izolovati beta kiselinu, u čvrstom stanju je dobio alfa kiselinu. Odatle je zaključio da u čvrstom stanju postoji samo alfa SMK.

Mi smo odlučili da ispitamo pravilnost ovog Stricklandovog zaključka, polazeći iz analize Stricklandovog načina rada kod izolacije čvrste SMK. Njegov postupak je modifikacija jedne moderne varijante (koju su dali North i Haney²⁾ starog Drechsel³⁾ — ovog postupka za dobijanje heteropoli-kiselina. Taj postupak sadrži ove glavne faze: sinteza SMK u vodenom rastvoru reakcijom između zakiseljenog molibdata i silikata, ekstrakcija SMK prevođenjem u eterat, predvođenje SMK iz eterata u vodeni rastvor otparavanjem etera u prisutnosti vode i, konačno, kristalizacija iz vodenog rastvora. Pošto su za naša dalja izlaganja važni detalji ove sinteze prema Stricklandu, donosimo njegov postupak u cjelini.

Rastvori 24.5 gr čistog, fino spraćenog molibden trioksida u 20% rastvoru natrijumhidroksida, do upravo alkalne reakcije na fenoltalein. Pažljivo zakiselj sa 5 n hlorovodičnom kiselinom i onda dodaj višak od 75 ml. Rastvor razblaži vodom do 250 ml. Rastvori 3,2 gr kristalnog natrijumsilikata ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) dobrog kvaliteta u 50 ml hladne vode i ovaj rastvor dodaj zakiseljenom molibdatu uz jako miješanje molibdatnog rastvora. Pusti smjesu da stoji bar 15 minuta. Stavi porcije od 50 ml ovako dobijenog vodenog rastvora u lijevak za odvajanje, dodaj svakoj porciji 15 ml konc. hlorovodonične kiseline i snažno ekstrahiraj 1 minut sa 35 ml čistog di'etiletera. Lijevak ostavi da stoji cca 10 minuta. Ispusti donji sloj silikomolibdatno-etarskog kompleksa u menzuru (lijevak treba da ima što kraći nastavak) i sjedinjenim etarskim ekstraktima dodaj 0,2 dijela njegove ukupne zpremine vode. Tečnost promiješaj i prenesi u veliku zdjelu za isparavanje. Ako u bilo kojoj fazi rastvor postane zelen, dodaj par kapi razblažene bromne vode, da se vrati čisto žuta boja. Glavni dio etera ukloni zagrijavanjem zdjele na temperaturi koja ne smije preći 35° C. Zdjelu stavi u vakum eksikator iznad kalijum karbonata. Uspostavi najviši vakum koji se može postići vodenom pumpom i održavaj ga sve

*) Referirano na I Kongresu za čistu i primijenjenu kemiju Jugoslavije u Zagrebu 1960.

dok se potpuno ne izdvoje kristali 29 hidrata. Umjesto potaše sada stavi koncentrovanu sumpornu kiselinu i drži vakum još 12 do 18 časova nakon toga. Dobijenu čvrstu supstancu odstrani pomoću spatule od kosti ili plastične mase, izmrvi je u fini prašak i stavi ga nazad u eksikator za par sati, dok se ne uspostavi približno konstantna težina. Čvrstu supstancu čuvaj u dobro začep-
ljenoj posudi.

Nama su se kod ovog postupka učinile važne dvije činjenice.

U prvoj etapi, tj. kod stvaranja SMK u rastvoru, odnos koncentracije H^+ prema koncentraciji molibdena (računatog kao MoO_4^{2-}) iznosi 375 : 170, dakle oko 2,2. Iz Strickland-ovih radova proizlazi, međutim, da se uz ovakav odnos koncentracija stvara β -oblik. Kako je Strickland u čvrstom stanju dobio α -kiselinu, jasno je da je β -stvorena u prvoj fazi, u toku daljih faza rada prešla u α .

Radovi u našem laboratoriju su pokazali da je za prelaz β u α uz običnu temperaturu nužna prisutnost vode.

Mi smo, dakle, zaključili da izolacija β -oblika Stricklandu zato nije uspjela jer je dozvolio da u rastvoru dobijena β kod obične temperature stoji duže vremena u dodiru sa vodom i da se izolacija može izvesti ako duži dodir sa vodom kod obične temperature spriječimo. Ovo možemo postići tako da dodir sa viškom vode vremenski što više ograničimo, ili tako da prelaz praktično zaustavimo uz primjenu niskih temperatura ili dodavanjem takvih tvari kod obične temperature, koje sprečavaju prelaz β u α . Sve ove mogućnosti smo praktično ispitali i razradili više postupaka za izolaciju β SMK.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kemikalije: Kod svih eksperimenata umjesto $MoO_3 + NaOH$ primjenjivali smo ekvivalentnu količinu natrijum molibdata ($Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$ p. a. »Merck« ili »Chinoin«), umjesto »natrijum silikata dobrog kvaliteta ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$)« primjenjivali smo različite »natrijum silikate« čistoće »purum« (»Merck«, »Brocades i Staenan«), a katkad i vodeno staklo (tehničko), u količinama koje su, obzirom na Si, odgovarale Stricklandovoj količini $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$. Sve primjenjivane kiseline (HCl i HNO_3) bile su p. a. (»Merck«, »Pliva« i dr.). Eter je bio čistoće »za farmaceutsku primjenu«, amilalkohol »Merck« puriss, etilacetat »analar«.

Kod svih postupaka, vodeni rastvor β SMK dobili smo prema Strickland-u, uz već pomenutu izmjenu kemikalija, a kod postupka 1 do 4) dobijenu β SMK preveli smo u eterat i odvojili eterat prema Strickland-u.

1) Sušenje eterata. — Nakraći postupak sastoji se u tome da eterat osušimo. U tu svrhu na tanak sloj eterata u Petrijevoj šolji duvamo kroz vatu hladni filtrirani vazduh pomoću kompresora tako dugo, dok eterat prelazi u gotovo čvrsto stanje (obično 5—10 min. Višak hlapivih tečnosti (eter, tragovi vode i HCl) otklonimo sušenjem u vakuum eksikatoru, koji sadrži malu šolju sa par kapi konc. HNO_3 za oksidaciju delimično redukovane SMK do približno konstantne težine.

Prinos je 95—100%. Dobijena SMK je mikrokristalinična i sadrži cca 10 molekula H_2O . Ovaj veoma jednostavni postupak preporučljiv je samo tada ako zahtjevi za čistoću produkta nisu visoki, jer produkt sadrži ostatak HNO_3 i etera.

2) Taloženje sa HNO_3 . — Kod ovog postupka SMK iz eterata prevodimo u što koncentrovaniji vodeni rastvor i taložimo je dodatkom konc. HNO_3 .

Iz eterata u Petrijevoj šolji istjeramo po mogućnosti sav etar duvanjem hladnog vazduha, kao gore, ali kroz duže vremena. Otopimo čvrsti eterat u što manje vode i rastvoru dodamo dvostruku zapreminu konc. HNO_3 . Ostavimo oko 30 minuta da se istaloži SMK. Dekantiramo preostalu tečnost, a talog sušimo hladnim filtriranim vazduhom iz kompresora. Nakon toga se talog suši u vakuum eksikatoru do približno konstantne težine.

Prinos je cca 35—40%; produkt mikrokristaliničan i sadrži tragove HNO_3 i oko 10 H_2O . Tragovi HNO_3 mogu se odstraniti opreznim sušenjem kod $130^\circ C$ do konstantne težine. Tako sušena kiselina odgovara formuli $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot H_2O^4$.

3) Sušenje uz nisko hlađenje. — Najčistiji produkt dobija se brzim smrzavanjem vodenog rastvora SMK i otsublimiranjem vode u vakuumu. Iz eterata prevodimo SMK u vodeni rastvor dodavanjem na 1 vol. eterata 0,2 vol. H_2O . Eter se brzo istjera provođenjem filtriranog hladnog vazduha kroz tečnost. Dobijeni rastvor nisko ohladimo i primjenimo bilo koji od poznatih postupaka vakuumske sublimacije («deep freeze drying»). Vakuumska sublimacija naših uzoraka vršena je u aparaturi «Kryochem». Otopina SMK se stavi u porcijama od cca 0,5 ml u ampule od debelog stakla i ampule ohlade. Mi smo ih hladili pomoću etanola, koji smo tekućim vazduhom ohladili na $-100^\circ C$, ali vjerovatno ovako intenzivno hlađenje nije bilo potrebno. Ampule se onda stave u vakumski aparat pritiska cca 200 μb ; sublimacija leda traje cca 2 sata. Ampule se na kraju zatale.

Iskorišćenje je 95—100%; produkt je mikrokristaliničan i naročito čist. Sadrži ukupno cca 7 molekula H_2O .

Napomena: U toku štampanja našeg saopštenja izradili smo postupak za vakuumsku sublimaciju većih količina rastvora SMK. Koncentrovani rastvor β -SMK (na. pr. 40 ml) prenesemo u stakleni balon i zamrznemo ga stavljanjem balona u aceton sa čvrstim CO_2 . Sublimaciju leda vršimo pomoću vakuumske pumpe (10^{-5} mm Hg) uz hlađenje smjesom leda i soli (od cca -18° do $-20^\circ C$). Kod rada sa cca 40 ml rastvora vauum sublimacija traje 3—4 sata.

4) Kristalizacija kod niske temperature. — Kod ovog postupka otopimo SMK iz eterata u tako malo vode da je njena ukupna količina manja od cca 30% težine SMK, tj. one količine vode, koju SMK može vezati kao kristalnu vodu. Hlađenjem ovakvog rastvora na -15 do $-20^\circ C$ rastvor smrzava kao kompaktni hidrat SMK, koji onda još sušimo u vakuum eksikatoru.

Eterat otopimo u cca. 0,07 njegove zapremine vode, hladnim filtriranim vazduhom naglo otjeramo eter (dok ukupna zapremina

ne padne na $1/3$ prvobitne zapremine tečnosti). Stavimo u frižider koji ima cca -15 do -20° i ostavimo da smrzne. Prenosimo u vakuum-eksikator i dalje sušimo kao kod postupka 1) ili 2).

Iskorišćenje je $95-100\%$. Supstancija je mikrokristalinična. Sadrži tragove etera.

5) Primjena stabilizatora. — Kako su naši eksperimenti pokazali, mnoge organske tvari, npr. različiti alkoholi, zaustavljaju prelaz β u α SMK. Čini se da bi se ova činjenica mogla koristiti kod izolacije čvrste β SMK. Smatramo da dolazi u obzir prije svega mogućnost da se SMK iz eterata prenosi u stabilizator i taj onda otpari, ili se može eter kod ekstrakcije odmah zamijeniti podesnim, u vodi malo topivim stabilizatorom. Sa tačke gledišta prve varijante vršili smo eksperimente sa etanolom, ali smo ih prekinuli, jer se pokazalo da se u jednom dijelu etanola rastvara više dijelova SMK, pa kod otparavanja etanola umjesto očekivanih lijepih kristala SMK nastaje gusta viskozna, vjerovatno amorfn masa. Pokušali smo zamijeniti eter sa izoamilalkoholom; ekstrakcija ide dobro, ali je SMK opet suviše rastvorljiva u amilalkoholu, pa se i tu dobija gusta, viskozna masa. Momentano vršimo eksperimente uz primjenu etilacetata umjesto etera. Iako naši eksperimenti u ovoj varijanti još nisu završeni, mi smo ih spomenuli kao potencijalnu mogućnost. Jedna od poteškoća na ovom sektoru je da SMK u prisutnosti organskih tvari pokazuje veliku tendenciju da se redukuje.

OSOBINE ČVRSTE BETA SMK

Beta SMK sa oko 10 molekula kristalne vode je narančasto-žute boje i higroskopnija je od žute alfa SMK istog sadržaja vode, iako je i ova higroskopna. Obje kiseline imaju sastav koji odgovara formuli $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot n H_2O$. Upotrebljavali smo isti analitički postupak kao u 2. saopštenju ⁵⁾. Odnos $MoO_3 : SiO_2$ je varirao praktično u istim granicama kao kod alfa ⁵⁾ ($11,95-12,05$). Beta SMK dobijena sušenjem eterata pokazivala je kod elementarne mikroanalize do $3,15\%$ N_2 i do $1,89\%$ C. Svi ostali preparati — onaj dobijen taloženjem sa HNO_3 tek poslije sušenja do 130° — ne sadrže niti N, niti C.

Čvrsta β SMK ponašala se kao što se na osnovu Stricklandovih ispitivanja moglo i očekivati. Njihove otopine imaju praktično isti pH kao otopine α SMK, kod potenciometrijske titracije pokazuju skok kod 4 i 24 ekvivalenta. Rastvor dobijen rastvaranjem SMK, izolovanih na sve pomenute načine, pokazuje prelaz, što se odražava na opadanju žute boje rastvora i povećanju ekstinkcije plave boje redukcionog produkta. Rastvori na različite načine izolovanih β SMK, koji sadrže istu koncentraciju suhe silikomolibdenske kiseline, pokazuju kvantitativno jednake apsorpcione spektre žute i plave boje. I poslije kompletnog prelaza njihovi se spektri međusobno kvantitativno slažu, a istovremeno se kvantitativno slažu sa spektrom koji se dobije rastvaranjem iste količine — računato na suhu supstanciju

— čvrste α SMK. (Unutar tačnosti mjerenja ekstinkcije koja za žutu boju iznosi od $\pm 0,2$ do $\pm 1\%$, a kod plave boje unutar cca $\pm 2\%$, koji su uvjetovani uglavnom manjom mogućnošću precizne reprodukcije same redukcije SMK, koju smo vršili sa stanokloridom). Izuzetak su preparati dobijeni u prisutnosti HNO_3 (bez istjerivanja te kiseline), koji imaju ekstinkciju žute boje nešto povišenu, ali jedva nešto iznad granica mjerskih grešaka.

O ostalim osobinama čvrste β SMK referisaćemo na drugom mjestu.

Na kraju, treba napomenuti slijedeće. Pošto β SMK sintetiziramo iz vodenog rastvora, moglo bi se pretpostaviti da i najbolji preparati sadrže nešto alfa SMK usljed prelaza u vodenj sredini. Ova mogućnost se sa sigurnošću ne može isključiti, ali je sigurno da je onečišćenje β SMK sa alfom uz naše uvjete rada u najmanju ruku maleno i sigurno ne iznosi više od nekoliko procenata (najviše 5%). Kod sinteze beta SMK rastvor je naime cca 1 n s obzirom na HCl . Uz ovakve uvjete beta veoma sporo prelazi u alfa kiselinu. Dalje, mi smo ispitivali samu čvrstu beta SMK na prisutnost alfe (pomoću diferencijalne termičke analize), a i rastvore ovako izolovane beta kiseline u rastvaračima, u kojima prelaz ne ide, odnosno u vodenom rastvoru uz tako jako zakiseljavanje, da prelaz opet ne ide (spektrofotometrijski, naročito pomoću metode plave boje). Razlike između α i β , nažalost, ni kod jedne od ovih metoda nisu tako markantne, da bismo mogli isključiti prisutnost kojeg postotka alfa oblika, ali većih količina (iznad nekoliko posto) sigurno u našim produktima nema.

Mikroanalize naših preparata vršene su u Laboratoriju za organsku kemiju ovog Fakulteta, pa njegovom šefu prof. dr M. Deželiću, kao i asistentima Anici Gašparević—Repaš i Krunoslavi Grom—Dursum najljepše zahvaljujemo. Isto tako zahvaljujemo Saveznom fondu za naučni rad na materijalnoj pomoći.

ZAKLJUČAK

Izolovali smo od Strickland-a u vodenom rastvoru definisanu beta silikomolibdensku kiselinu u čvrstom stanju na različite načine. Svim tim načinima zajedničko je da se u fazi izolacije spriječi prelaz u vodenom rastvoru nastale beta kiseline u alfa SMK.

HEMIJSKI INSTITUT PRIRODNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA U
SARAJEVU

LITERATURA

- 1) Strickland, J. D. H., J. Amer. chem. Soc. **74** (1952), 862, 868, 872.
- 2) H. S. Booth, Editor in Chief, Inorganic Synthesis, Vol. I, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, N. Y., 1946, p. 127.
- 3) Drechsel, E. Ber. **20** (1887), 1452
- 4) T. Škerlak i B. Škundrić, Glasnik Društva hemičara NRBiH, **9** (1960/61).
- 5) T. Škerlak, M. Glavaš i T. Ribar, Glasnik Društva hemičara NRBiH, Sarajevo, **5** (1956), 43—54.

ZUSAMMENFASSUNG

Synthese der festen β -Silikomolybdänsäure

Von T. Škerlak und T. Ribar

Wir haben die von Strickland in wässriger Lösung definierte β -Silikomolybdänsäure (SMS) im festen Zustande durch vier verschiedene Verfahren isoliert. Allen diesen Verfahren ist die Verhinderung des Überganges der in der wässrigen Lösung entstandenen β -Form in die α -SMS während ihrer Isolierung gemeinsam.

Primljeno 15. aprila 1961.

CHEMISCHES INSTITUT
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT
SARAJEVO

MEĐUSOBNO TALOŽNO DJELOVANJE ALUMINIJUMHIDROKSID-SOLA I SOLA SILICIJSKE KISELINE*)

(Prilog poznavanju taložnih pojava boksitnih komponenata)

F. Krleža, V. Durkin, J. Radojković i O. Mastilović

Fotonefelometrijskim putem ispitane su taložne krivulje sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—HCl}$, dok su ranije određene taložne krivulje sistema $\text{Al/NO}_3\text{—NaOH}$. Nakon toga su vršena mjerenja taložnih efekata do kojih dolazi međusobnim djelovanjem aluminijum klorida odnosno nitrata i natrijum silikata u različitim koncentracijama komponenata. U svim slučajevima promatran je tok pH-vrijednosti i određen je naboj čestica. Utvrđen je vremenski interval u kojem nastaju najveće mutnoće i ustanovljeno je da se one mijenjaju sa koncentracijom komponenata. Uz promjenu pH-vrijednosti dolazi i do promjene naboja čestica. Ispitivanja su vršena sa svrhom da bi se dobio uvid u taložne pojave kod postanka boksita.

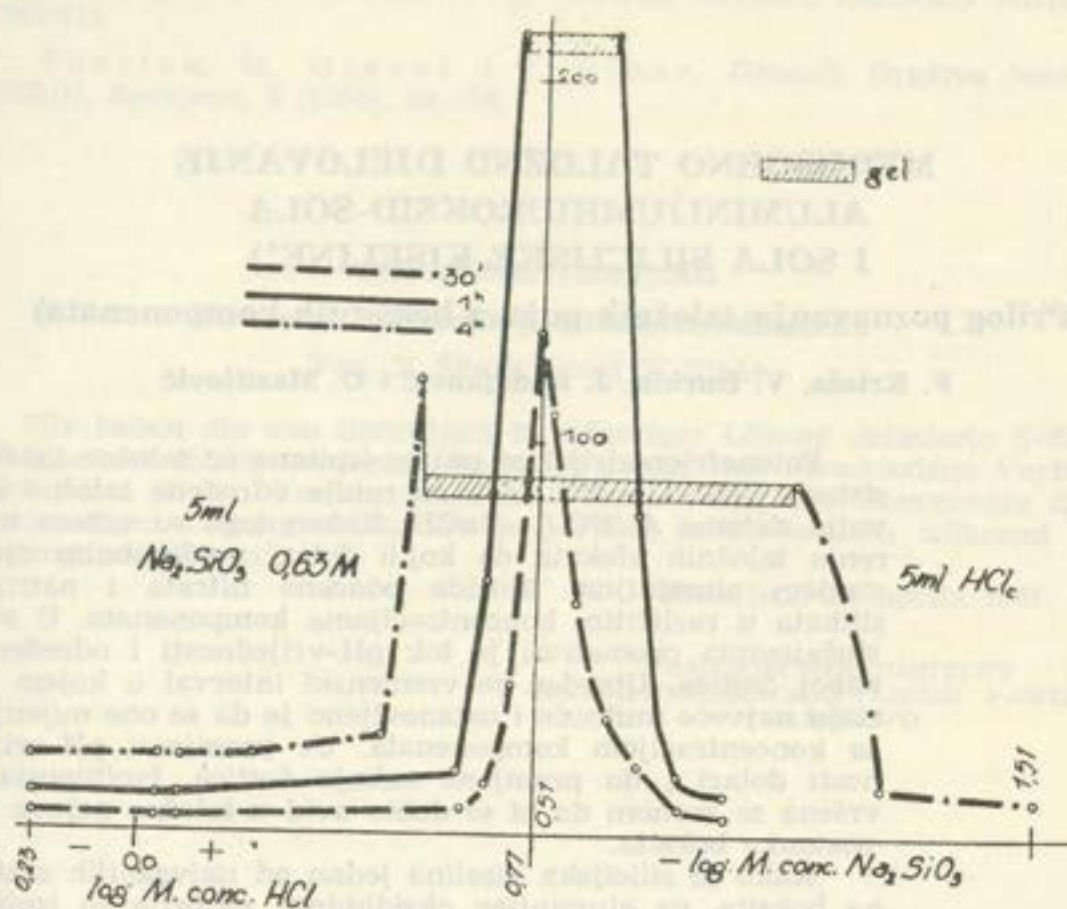
Kako je silicijska kiselina jedna od najvažnijih sastojina boksita, uz aluminijev oksidhidrat, najprije su ispitana međusobna djelovanja ovih komponenata. Utvrđeno je da aluminijum hidroksid sol i sol silicijske kiseline međusobno flokuliraju i da maksimalne flokulacije nastaju uz određene koncentracije ovih solova.

UVOD

Kako je jedan od glavnih sastojina boksita — uz aluminijev oksidhidrat — silicijska kiselina, potrebno je bilo ispitati međusobno djelovanje ovih komponenata, da bi na taj način dobili uvid u taložne pojave kod postanka boksita. U tu svrhu smo fotonefelometrijskim putem određivanjem mutnoća na Kolemanovom fotonefelometru, primjenom nul-metode, ispitali taložnu krivulju sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{HCl}$, dok smo već ranije odredili taložnu krivulju sistema $\text{Al/NO}_3\text{+KOH}$.¹⁾ Nakon toga su istom metodom određeni međusobni taložni efekti aluminijumhidroksid-sola i sola silicijske kiseline in statu nascendi u različitim koncentracijama uz praćenje pH-vrijednosti sistema kao i naboja nastalih čestica.

*) Referirano na I kongresu za čistu i primijenjenu kemiju Jugoslavije u Zagrebu, juna 1960.

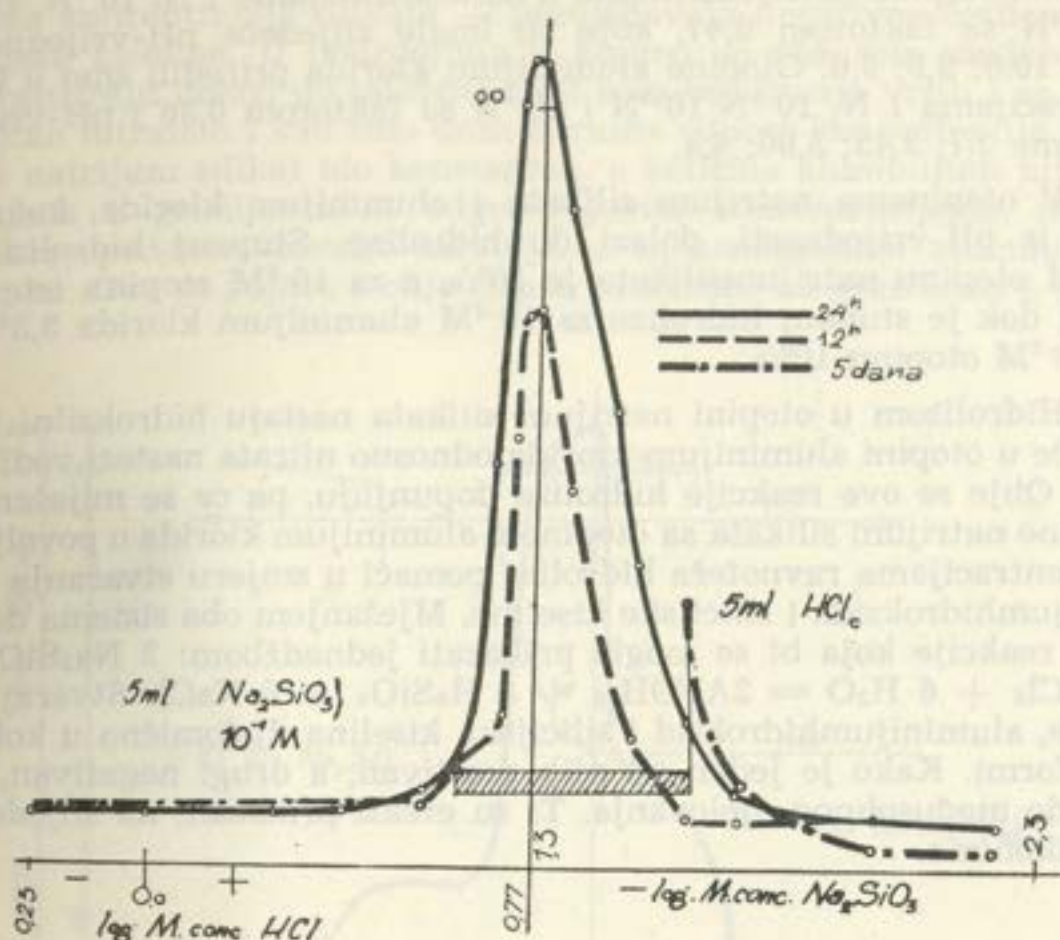
Taložne krivulje silicijske kiseline prikazane su u grafikonima 1 i 2 u koncentracijama $3,15 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ i $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ natrijum silikata sa HCl u gradijentu od 0,6 N do 6 N odnosno 6 N HCl sa natrijum silikatom u gradijentu od $3,15 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ do $3,15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, odnosno od $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ do $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.



Grafikon 1.

Na grafikonu 1 vidi se koliko vremenom dolazi do gelatiniranja u tom čitavom području. Ovaj grafikon prikazuje 30 i 60-minutnu i 4-satnu taložnu krivulju kod početnih koncentracija silikata $3,15 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ do $3,15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, uz koncentraciju HCl u intervalu gore navedenom, sa 19 sistema u cijelom području. Čestice nakon 30 minuta zamjetljive su u ultramikroskopu uz koncentraciju 2,4 N, odnosno 3,6 N HCl na više, vrlo slabo su negativne, dok je pH-vrijednost u prva 3 sistema bila 0,65, 0,3 i 0,05, a dalje izvan skale. Nakon 24 sata dolazi do gelatiniranja u svim tim sistemima osim 1. do 4. i 18. i 19. (koncentracija kiseline u 4. kiveti je 2,4 N, a koncentracija silikata u 18. odn. 19. kiveti iznosi 0,63 i 0,0315 M). Nakon 48 sati gelatinirali su svi sistemi osim 1. i 19. (koncentracija HCl u 1. je 0,6 N, mutnoća 13, a u zadnjem mutnoća 73). Naboj čestica u 1. i 19. kiveti slabo negativan. Nakon 72 sata počelo je gelatiniranje i u 19. kiveti, dok je mutnoća u 1. kiveti narasla na 20,5. Sistemi su priređeni tako da je stalno uzimano 5 ml Na_2SiO_3 , dok je HCl dodavan u 1. kiveti 0,5, a u daljim kivetama po 0,5 ml više nego u prijašnjoj kiveti, sve do 5 ml.

Konačno je u 10. kiveti bilo 5 ml. Na_2SiO_3 i 5 ml. HCl . Sada je ostala količina HCl konstantna, a od kivete do kivete dodavali smo po 0,5 ml. Na_2SiO_3 manje. U svaki sistem dodavano je toliko vode da je ukupni volumen bio 10 ml.



Grafikon 2.

U grafikonu 2 prikazane su taložne krivulje sistema nakon 12 i 24 sata, te nakon 5 dana sa početnom koncentracijom silikata $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ i sa HCl u istoj koncentraciji kao i u sistemima grafikona 1. Tu se gel pojavljuje nakon 24 sata u sistemu Na_2SiO_3 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ sa 6 N HCl , nakon 26 sati i u sistemu 4,5 ml. Na_2SiO_3 sa 5 ml. 6 N HCl , a nakon 48 sati gelatinirali su svi sistemi od $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ Na_2SiO_3 sa 5,4 N HCl do $3,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ Na_2SiO_3 sa 6 N HCl . Nakon 5 dana gelatiniranje je primjećeno u sistemima od $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ Na_2SiO_3 sa 4,2 N HCl do $3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ Na_2SiO_3 sa 6 N HCl . Naboj čestica je negativan, pH-vrijednosti u prva tri sistema bile su 0,65, 0,45 i 0,15, a dalje izvan skale. Mutnoće su znatno manje nego li u sistemima grafikona 1.

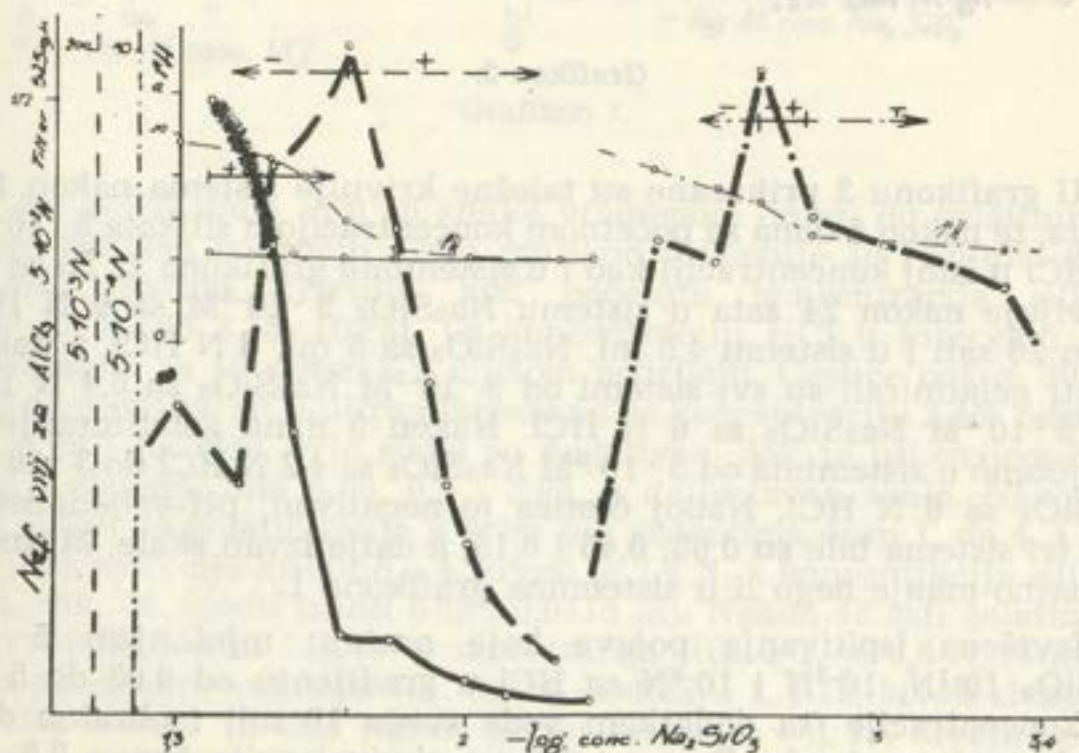
Izvršena ispitivanja pojava koje nastaju mješanjem 5 ml. Na_2SiO_3 10^{-1}N , 10^{-2}N i 10^{-3}N sa HCl u gradijentu od 0,05 do 5 ml iste koncentracije (sa dodatkom vode svega 10 ml) i obratno dala su vrlo male mutnoće. One u tačkama ekvivalencije iznose 7,5, 6 i 5,5, naboj čestica je negativan, a pH-vrijednost kretala se iz alkalij-skog u kiselo područje od 10—1,5, 9,5—2,5 i 7,1—2,5. Nastaje djelo-

mično koloidno otopljena silicijska kiselina sa negativnim česticama i u kiselom i u alkalnom području.

Nakon toga smo pristupili određivanju međusobnih taložnih efekata sola aluminijum hidroksida i sola silicijske kiseline. Priredili smo otopine natrijumsilikata u koncentracijama 1 N, 10^{-1} N, 10^{-2} N i 10^{-3} N sa faktorom 0,47, koje su imale slijedeće pH-vrijednosti: 11,1; 10,8; 9,9; 9,6. Otopine aluminijum klorida priredili smo u koncentracijama 1 N, 10^{-1} N, 10^{-2} N i 10^{-3} N sa faktorom 0,36 i pH-vrijednostima 2,7; 3,45; 3,90; 4,4.

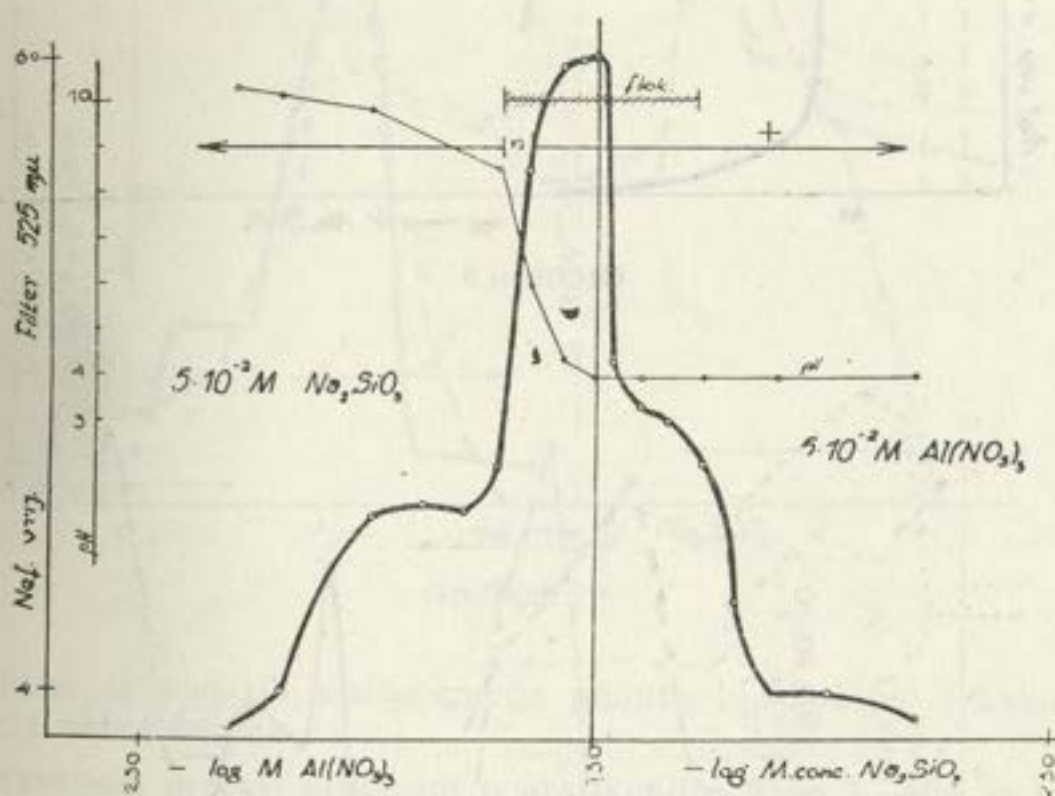
U otopinama natrijum silikata i aluminijum klorida, kako se vidi iz pH-vrijednosti, dolazi do hidrolize. Stupanj hidrolize za 10^{-2} M otopinu natrijumsilikata je 10%, a za 10^{-3} M otopinu iste soli 30%, dok je stupanj hidrolize za 10^{-2} M aluminijum klorida 3,3%, a za 10^{-3} M otopinu 10%.

Hidrolizom u otopini natrijum silikata nastaju hidroksilni ioni, dok će u otopini aluminijum klorida odnosno nitrata nastati vodikovi ioni. Obje se ove reakcije hidrolize dopunjuju, pa će se miješanjem otopine natrijum silikata sa otopinom aluminijum klorida u povoljnim koncentracijama ravnoteža hidrolize pomaći u smjeru stvaranja aluminijumhidroksida i silicijske kiseline. Miješanjem oba sistema dolazi i do reakcije koja bi se mogla prikazati jednadžbom: $3 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{AlCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Al(OH)}_3 + 3 \text{H}_2\text{SiO}_3 + 6 \text{NaCl}$. Stvaraju se dakle, aluminijumhidroksid i silicijska kiselina djelomično u koloidnoj formi. Kako je jedan od njih pozitivan, a drugi negativan, dolazi do međusobnog djelovanja. Ti su efekti prikazani na slijedećim grafikonima.



Grafikon 3.

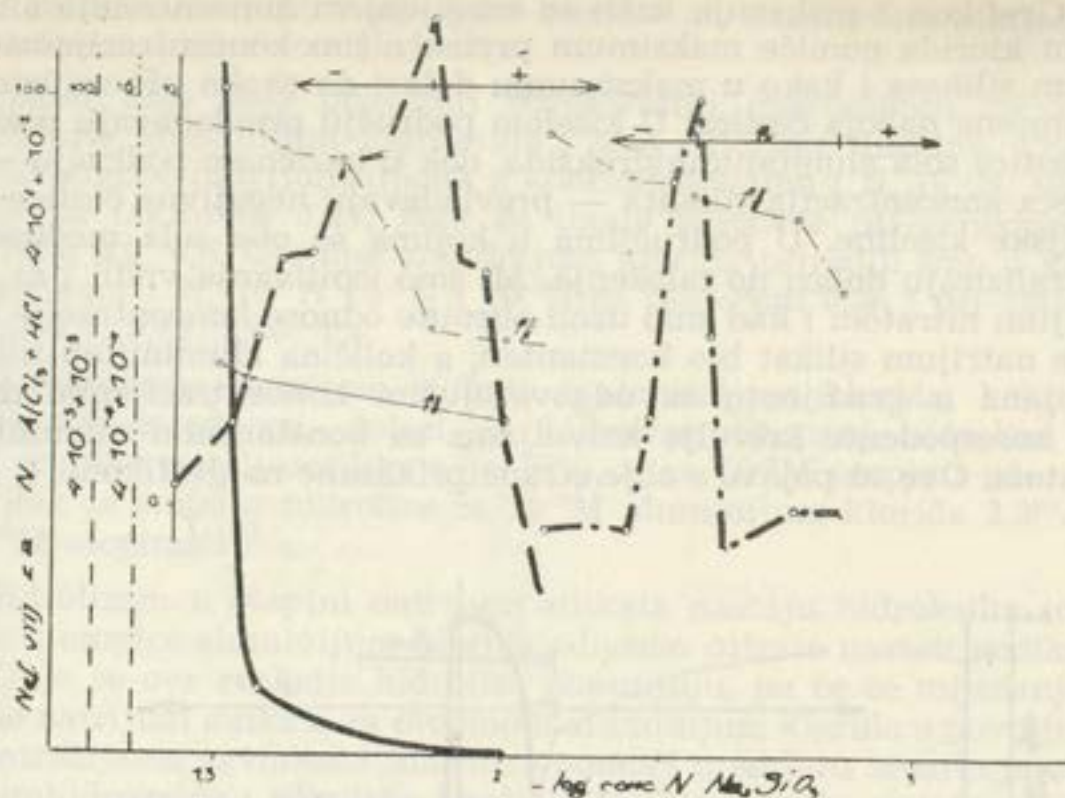
Grafikon 3 prikazuje kako se smanjenjem koncentracije aluminijum klorida pomiče maksimum prema nižim koncentracijama natrijum silikata i kako u maksimumu dolazi do skoka pH-vrijednosti i promjene naboja čestica. U kiselom području prevladavaju pozitivne čestice sola aluminiumhidroksida, dok u bazičnom području — tu je veća koncentracija silikata — prevladavaju negativne čestice sola silicijske kiseline. U područjima u kojima se oba sola međusobno neutraliziraju dolazi do taloženja. Mi smo ispitivanja vršili i sa aluminijum nitratom i kad smo uzeli obrnute odnose koncentracije tako da je natrijum silikat bio konstantan, a količina aluminijum nitrata mijenjana u gradijentu sa odgovarajućim koncentracijama, dobili smo korespondente krivulje krivuljama sa konstantnim aluminijum nitratom. Ove su pojave s obje strane prikazane na grafikonu 4, gdje



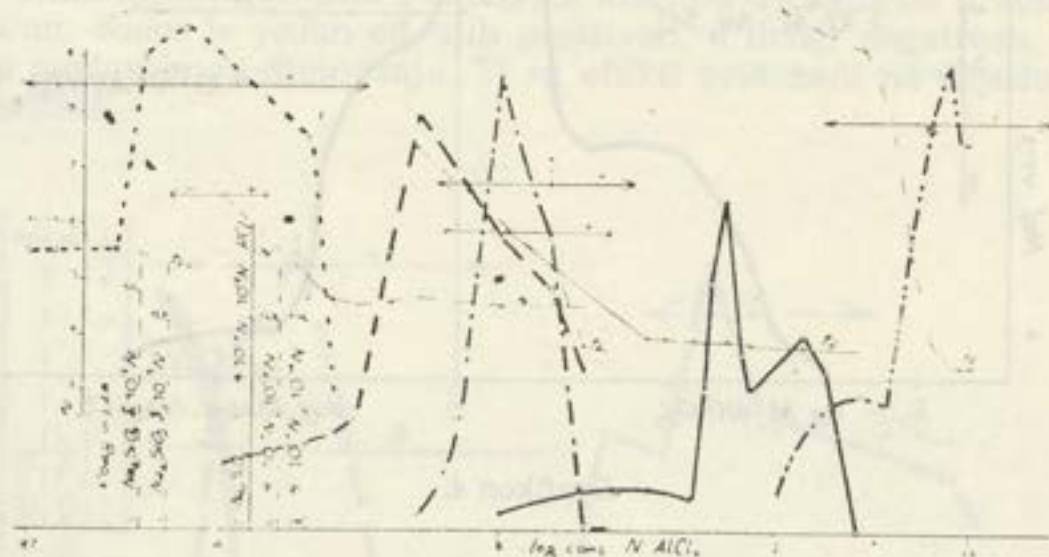
Grafikon 4.

su predočeni efekti komponenata u koncentracijama: Na_2SiO_3 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ sa $\text{Al/NO}_3/3$ u gradijentu od $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ do $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ s jedne strane i $\text{Al/NO}_3/3$ $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ sa Na_2SiO_3 u gradijentu od $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ do $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ s druge strane. Čestice u području maksimuma mijenjaju svoj predznak, a pH-vrijednost pada od 8,5 na 4.

Sada smo ispitali kako na ove pojave djeluje povećanje kiselosti, pa smo u tu svrhu dodavali solnu kiselinu. Priredili smo sisteme koji sadrže: 4 ml AlCl_3 10^{-2}N + 1 ml HCl 10^{-2}N , ili 4 ml AlCl_3 10^{-3}N + 1 ml HCl 10^{-3}N , ili 4 ml AlCl_3 10^{-4}N + 1 ml HCl 10^{-4}N , kao jednu komponentu, a kao drugu komponentu Na_2SiO_3 u gradijentu od $5 \cdot 10^{-2}\text{N}$ na niže. Ovo je prikazano u grafikonu 5.



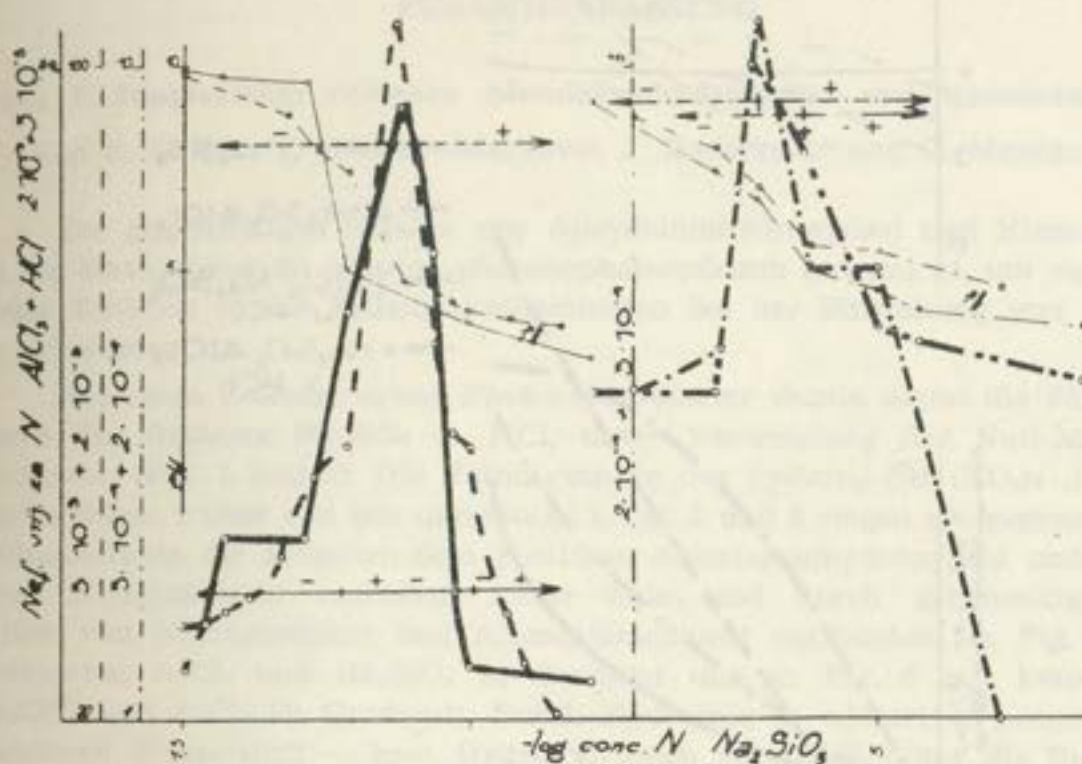
Grafikon 5.



Grafikon 6.

Grafikon 6 donosi odnose uz stalnu koncentraciju Na_2SiO_3 10^{-2}N i 10^{-3}N sa AlCl_3 u gradijentu kao i pojave u sistemima gdje je prva komponenta 4 ml Na_2SiO_3 10^{-2}N - odnosno 4 ml Na_2SiO_3 10^{-3}N , ili 4 ml Na_2SiO_3 10^{-1}N , a 1 ml HCl 10^{-2}N , odnosno 1 ml HCl 10^{-3}N , ili 1 ml HCl 10^{-1}N sa AlCl_3 u gradijentu od $2 \cdot 10^{-2}\text{N}$ na niže kao druga komponenta. Dakle, ovdje smo uzeli natrijum silikat u stalnim koncentracijama, a mijenjali smo koncentraciju aluminijum klorida. Oba grafikona, 5 i 6, pokazuju da dodatkom HCl u količini od 1 ml iste koncentracije i smanjenjem koncentracije aluminij-

jum klorida odnosno natrijum silikata dolazi do promjene apsolutnih vrijednosti mutnoća, dok se naboj čestica i ovdje mijenja promjenom pH-vrijednosti. Kada smo imali sisteme koji sadrže: $3 \cdot 10^{-3} \text{N AlCl}_3 + 2 \cdot 10^{-3} \text{N HCl}$, ili $3 \cdot 10^{-4} \text{N AlCl}_3 + 2 \cdot 10^{-4} \text{N HCl}$ sa gradijentom natrijum silikata od $5 \cdot 10^{-2} \text{N}$ do $5 \cdot 10^{-4} \text{N}$, kao i sisteme koji sadrže 2 ml aluminijum klorida sa 3 ml HCl, dakle $2 \cdot 10^{-3} \text{N AlCl}_3 + 3 \cdot 10^{-3} \text{N HCl}$ i $2 \cdot 10^{-4} \text{N AlCl}_3 + 3 \cdot 10^{-4} \text{N HCl}$ sa natrijum silikatom u gradijentu, nastaju pojave koje su prikazane na grafikonu 7, iz kojeg se



Grafikon 7.

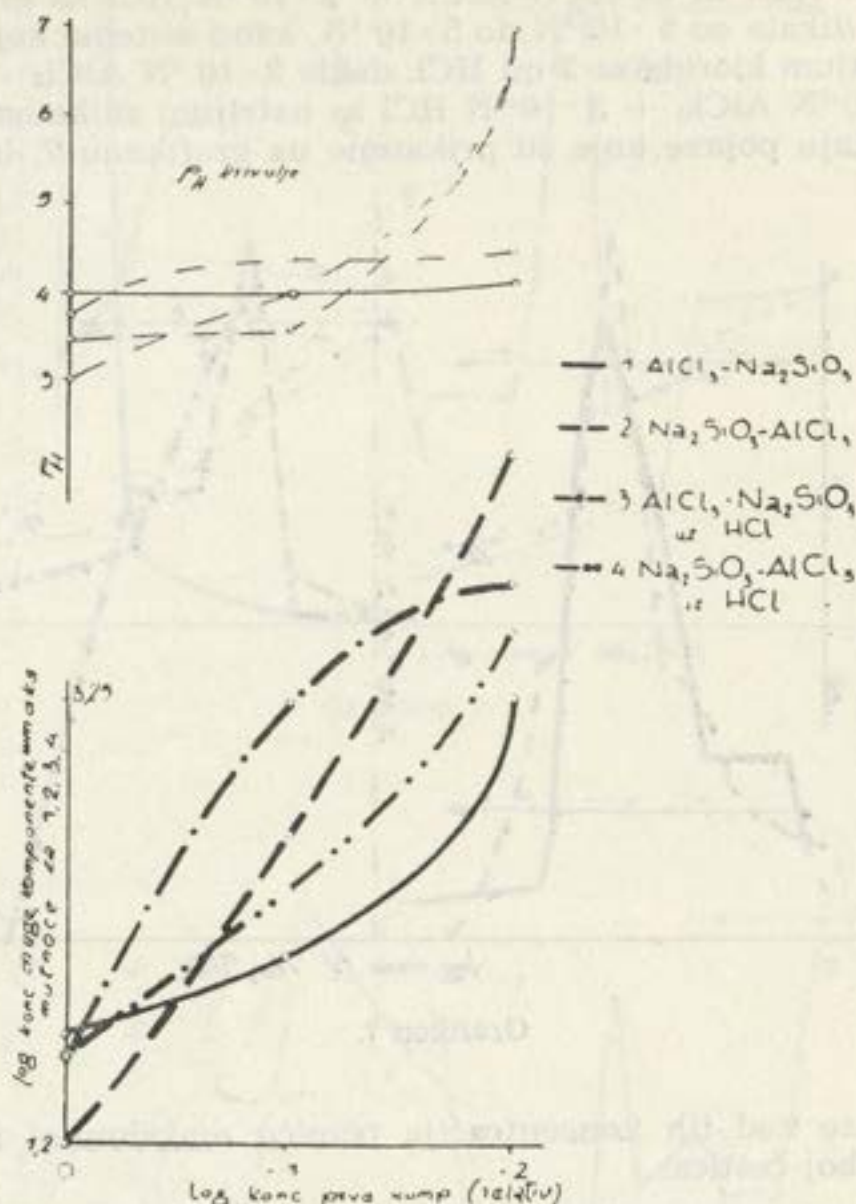
vidi kako se kod tih koncentracija pomiču maksimumi i kako se mijenja naboj čestica.

Kemijski procesi prikazani u grafikonima 5 do 7, gdje je u sistemu prisutna i solna kiselina, idu prema shemi: $\text{AlCl}_3 + 3 \text{HCl} + 3 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{SiO}_3 + 6 \text{NaCl}$. U grafikonima od 3 do 7 prikazani su 10-minutni nefelogrami. U grafikonu 8 prikazane su promjene koncentracije druge komponente u odnosu na promjene koncentracije prve komponente u maksimumima mutnoće, te krivulje pripadnih pH-vrijednosti na osnovu podataka iz grafikona 3—7, uzevši u obzir i faktore otopine AlCl_3 , odnosno Na_2SiO_3 .

ZAKLJUČAK

Apsolutne mutnoće maksimuma mjenjaju se sa koncentracijom reaktanata, a maksimumi se pomiču padom koncentracije jedne komponente prema nižim koncentracijama druge komponente. Koncentracije negativne dvovalentne silicijske kiseline za pozitivan sol

aluminium hidroksida u taložnom maksimumu veće su od odgovarajućih koncentracija pozitivnog aluminium hidroksid sola za negativan sol silicijske kiseline.



Grafikon 8.

To pokazuje da su gustoće naboja na pozitivnom aluminium-hidroksid solu različite od gustoća naboja na negativnom solu silicijske kiseline. Potvrđena je važnost stanja naboja na česticama solova.²⁾

Aluminijum hidroksid sol i sol silicijske kiseline međusobno flokuliraju. Maksimalna flokulacija nastaje uz koncentraciju natrijum silikata od $0,94 \cdot 10^{-2}\text{N}$ do $2,35 \cdot 10^{-2}\text{N}$ dotično uz koncentraciju aluminijum klorida od $0,72 \cdot 10^{-2}\text{N}$ do $1,80 \cdot 10^{-2}\text{N}$. Kvalitativna analiza nastalih flokuliranih sistema pokazuje da se u flokulama nalaze obje komponente.

LABORATORIJ ZA ANALITIČKU KEMIJU
PRIRODNO - MATEMATIČKOG FAKULTETA
UNIVERZITET U SARAJEVU

1. F. Krleža, Kolloid. Z. 169 (1961) 131.
2. B. Težak, E. Matijević, K. Schulz, J. Phys. Chem. 55 (1951) 1967.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Fällungseffekte zwischen Aluminiumhydroxydsol und Kieselsäuresol

Von F. Krleža, V. Đurkin—Marković, J. Radojković und O. Mastilović

Die gegenseitigen Effekte von Aluminiumhydroxydsol und Kieselsäuresol »in statu nascendi« wurden photonephelometrisch untersucht, um auf diese Weise Einblick in die Fällungserscheinungen bei der Entstehung von Bauxit zu bekommen.

Mit einem Coleman-schen Photonephelometer wurde zuerst die Fällungskurve des Systems $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{HCl}$, unter Verwendung der Null-Methode bestimmt. (Fig. 1 und 2). Die Fällungskurve des Systems $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{KOH})$ wurde schon früher von uns untersucht¹). Fig. 3 und 6 zeigen die gegenseitigen Fällungseffekte die zwischen dem positiven Aluminiumhydroxydsol und negativen Kieselsäuresol entstehen (diese Sole sind durch gegenseitige Reaktion von Natriumsilikat und Aluminiumchlorid entstanden; in Fig. 3 mit konstanten AlCl_3 und Na_2SiO_3 im Gradient und in Fig. 6 mit konstanten Na_2SiO_3 und AlCl_3 im Gradient). Durch Hydrolyse in wässriger Lösung entstandenen Wasserstoff — bzw. Hydroxyl-Ionen vervollständigen die Reaktion so, dass sich beim Mischen von Natriumsilikatlösung mit Aluminiumchloridlösung, in günstigen Konzentrationen, das Hydrolysegleichgewicht zu Gunsten von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und H_2SiO_3 verschiebt.

Weiterhin wurde der Einfluss der Acidität auf diese Erscheinungen untersucht. In Fig. 5 und 7 sind die Ergebnisse der Messungen, die wir bei den konstanten Konzentrationen von $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ mit Na_2SiO_3 im Gradient und in Fig. 6 die bei der konstanten Konzentration von Na_2SiO_3 und HCl mit AlCl_3 im Gradient bekamen, dargestellt. Auf den Zeichnungen (Graphikonen) sind alle Konzentrationen, der Verlauf der pH-Kurven, sowie Ladungen der Teilchen, dargestellt. Das sind die 10-Minuten Nephelogramme.

Fig. 4 zeigt die Fällungseffekte in folgenden Konzentrationen der Komponenten:

$5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ - Na_2SiO_3 mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ im Gradient von $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ bis $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ einerseits und,

$5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit Na_2SiO_3 im Gradient vom $5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ andererseits.

Fig. 8 zeigt Änderungen der Konzentrationen der zweiten Komponente im Verhältnis zu den Änderungen der Konzentrationen der ersten Komponente in Trübungsmaxima sowie die entsprechenden pH-Kurven, die wir auf Grund der aus Fig. 3 bis 7 entnommenen Resultate unter Berücksichtigung der Lösungsfaktoren: AlCl_3 (0,36) und Na_2SiO_3 (0,47) bekamen.

Das positive Aluminiumhydroxydsol und das negative Kieselsäuresol flokkulieren miteinander. Die maximale Flokkulation entsteht bei der Konzentration von $0,94 \cdot 10^{-2} \text{N}$ bis $2,35 \cdot 10^{-2} \text{N}$ Natriumsilikat und $0,72 \cdot 10^{-2} \text{N}$ bis $1,80 \cdot 10^{-2} \text{N}$ Aluminiumchlorid.

Durch qualitative Bestimmung des Flokulationssystems wurde gezeigt, dass in den Flocken tatsächlich beide Komponenten vorkommen.

Primlieno 18. januara 1961.

LABORATORIUM FÜR ANALYTISCHE CHEMIE
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT
SARAJEVO

ODREĐIVANJE TALOŽNE KRIVULJE FERUM (3) HIDROKSIDA FOTONEFELOMETRIJSKIM PUTEM*)

F. Krleža i V. Durkin—Marković

Fotonefelometrijskim putem određene su taložne krivulje ferrum (3) hidroksida, koji je dobiven međusobnom reakcijom ferrum (3) nitrata i kalijumhidroksida u različitim koncentracijama reakcionih komponenata uz praćenje pH vrijednosti i naboja nastalih čestica sola.

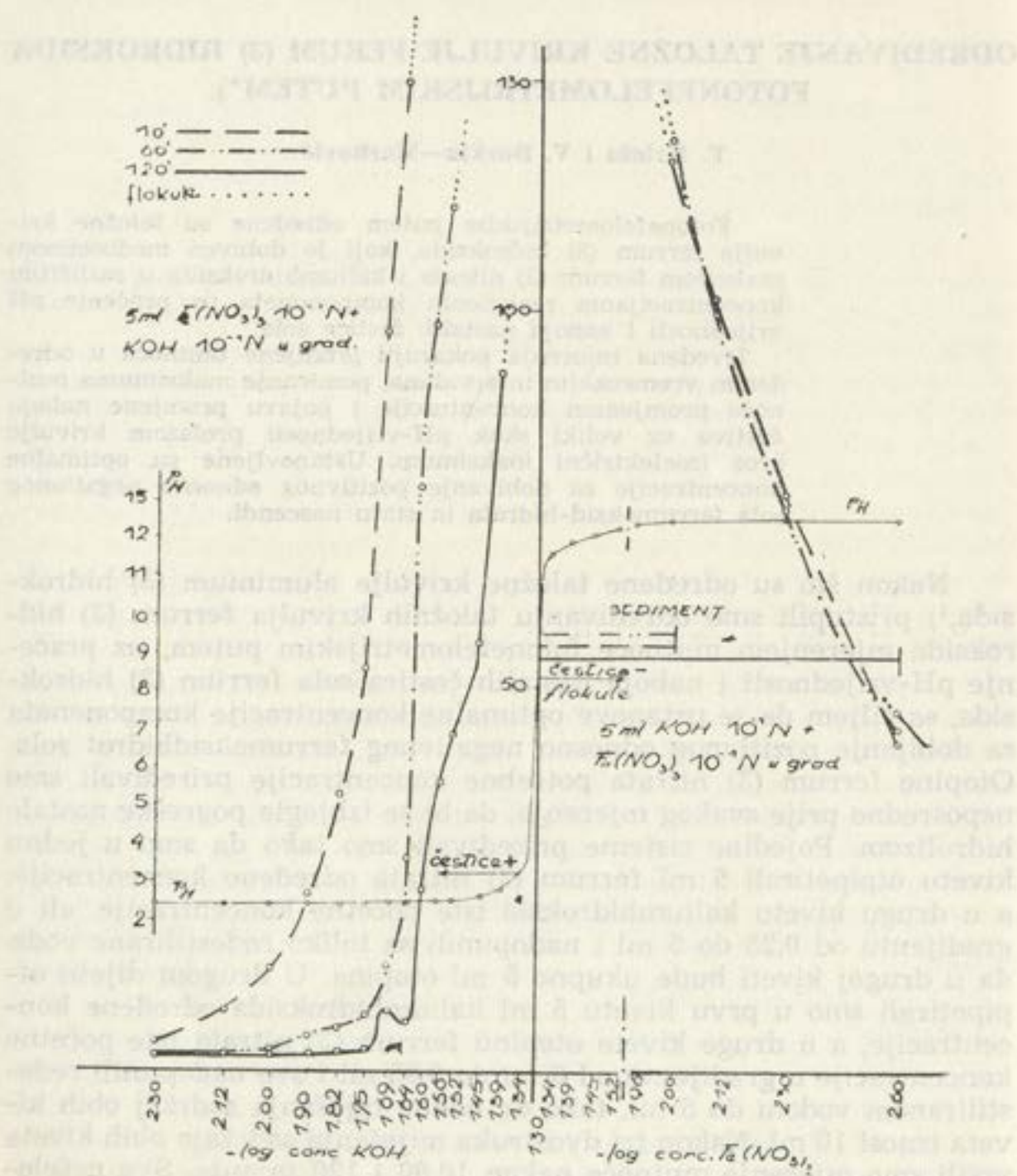
Izvedena mjerenja pokazuju promjene mutnoća u određenim vremenskim intervalima, pomicanje maksimuma mutnoće promjenom koncentracije i pojavu promjene naboja čestica uz veliki skok pH-vrijednosti prolazom krivulje kroz izoelektrični maksimum. Ustanovljene su optimalne koncentracije za dobivanje pozitivnog odnosno negativnog sola ferrumoksid-hidrata in statu nascendi.

Nakon što su određene taložne krivulje aluminium (3) hidroksida,¹⁾ pristupili smo određivanju taložnih krivulja ferrum (3) hidroksida mjerenjem mutnoće fotonefelometrijskim putem, uz praćenje pH-vrijednosti i naboja nastalih čestica sola ferrum (3) hidroksida, sa ciljem da se ustanove optimalne koncentracije komponenata za dobijanje pozitivnog odnosno negativnog ferrumoksidhidrat sola. Otopine ferrum (3) nitrata potrebne koncentracije priređivali smo neposredno prije svakog mjerenja, da bi se izbjegle pogreške nastale hidrolizom. Pojedine sisteme priređivali smo tako da smo u jednu kivetu otpipetirali 5 ml ferrum (3) nitrata određene koncentracije, a u drugu kivetu kalijumhidroksid iste početne koncentracije, ali u gradijentu od 0,25 do 5 ml i nadopunili sa toliko redestilirane vode da u drugoj kiveti bude ukupno 5 ml otopine. U drugom dijelu otpipetirali smo u prvu kivetu 5 ml kalijumhidroksida određene koncentracije, a u druge kivete otopinu ferrum (3) nitrata iste početne koncentracije u gradijentu od 5 ml do 0,25 ml i sve nadopunili redestiliranom vodom do 5 ml, tako da nakon mješanja sadržaj obih kiveta iznosi 10 ml. Nakon tri dvostruka miješanja sadržaja obih kiveta vršili smo mjerenje mutnoće nakon 10,60 i 120 minuta. Sva nefelo-

*) Referirano na I kongresu za čistu i primjenjenu kemiju FNRJ u Zagrebu, u junu 1960.

metrijska mjerenja vršena su na Koleman-ovom fotonefelometru M 7, primjenom nulmetode. Pri tome su veličine mutnoća izražene Kolemmanovim jedinicama mutnoće, a aparat je kalibriran prije mjerenja prikladnim Kolemmanovim standartom mutnoće. Mutnoće su uvijek izražavane prema standartu 78. Naboj čestica određen je elektroforetski na ultramikroskopu, a pH-vrijednosti mjerene su sa potencimetrom »Radiometer«, Kopenhagen IM 22.

Iz podataka dobivenih nefelometrijskih vrijednosti konstruirane su taložne krivulje sistema ferrum (3) nitrat-kaliumhidroksid i prikazane na grafikonima 1. do 6. na koje smo unijeli i pripadne pH-

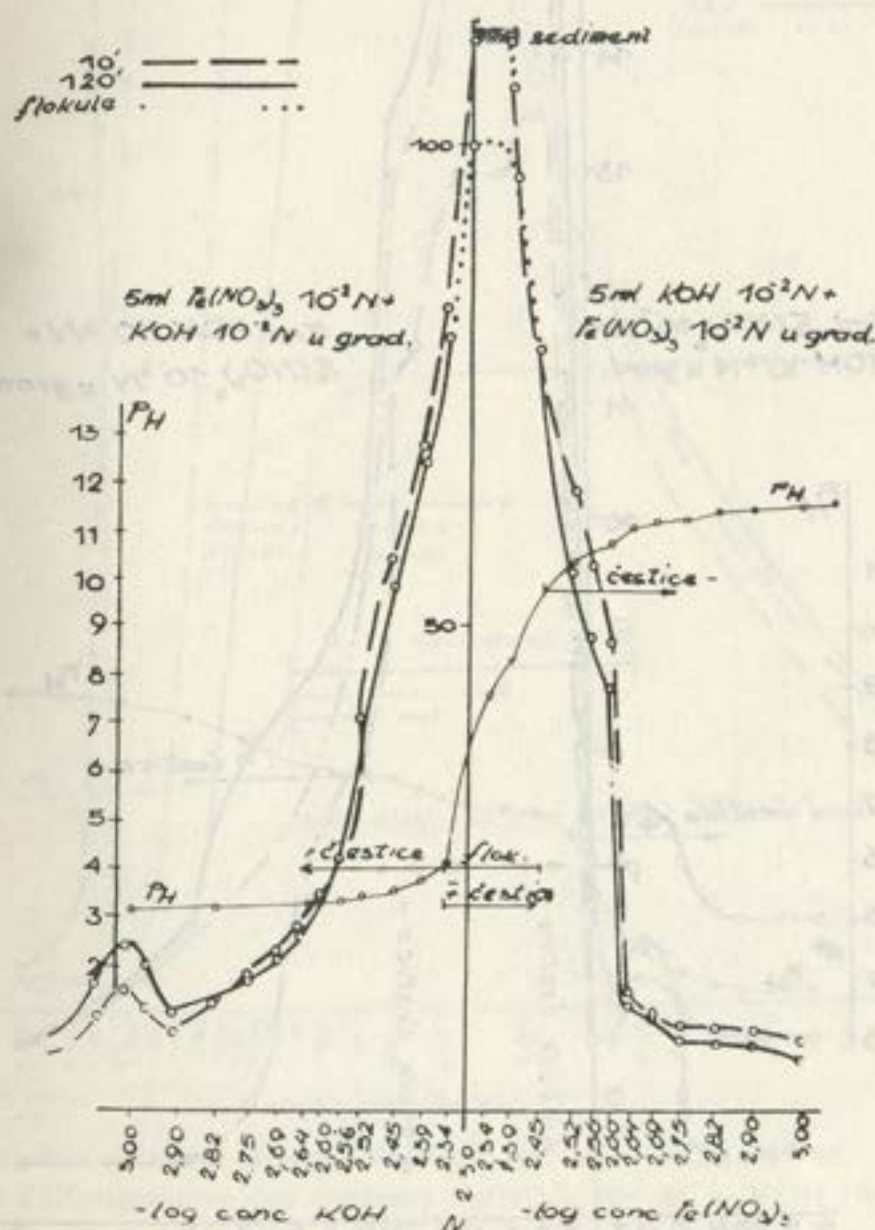


Graf. 1. Taložna krivulja sistema Fe(NO₃)₃ 10⁻¹ N + KOH 10⁻¹ N.

Fig. 1. Die Fällungskurve des Systems Fe(NO₃)₃ 10⁻¹ N + KOH 10⁻¹ N.

vrijednosti za ove sisteme kao i naboj čestica. Na apscisnu os grafikona nanesen je negativni logaritam koncentracije otopine kaliumhidroksida odnosno ferrum (3) nitrata, a na ordinatnu os pripadna nefelometrijska vrijednost.

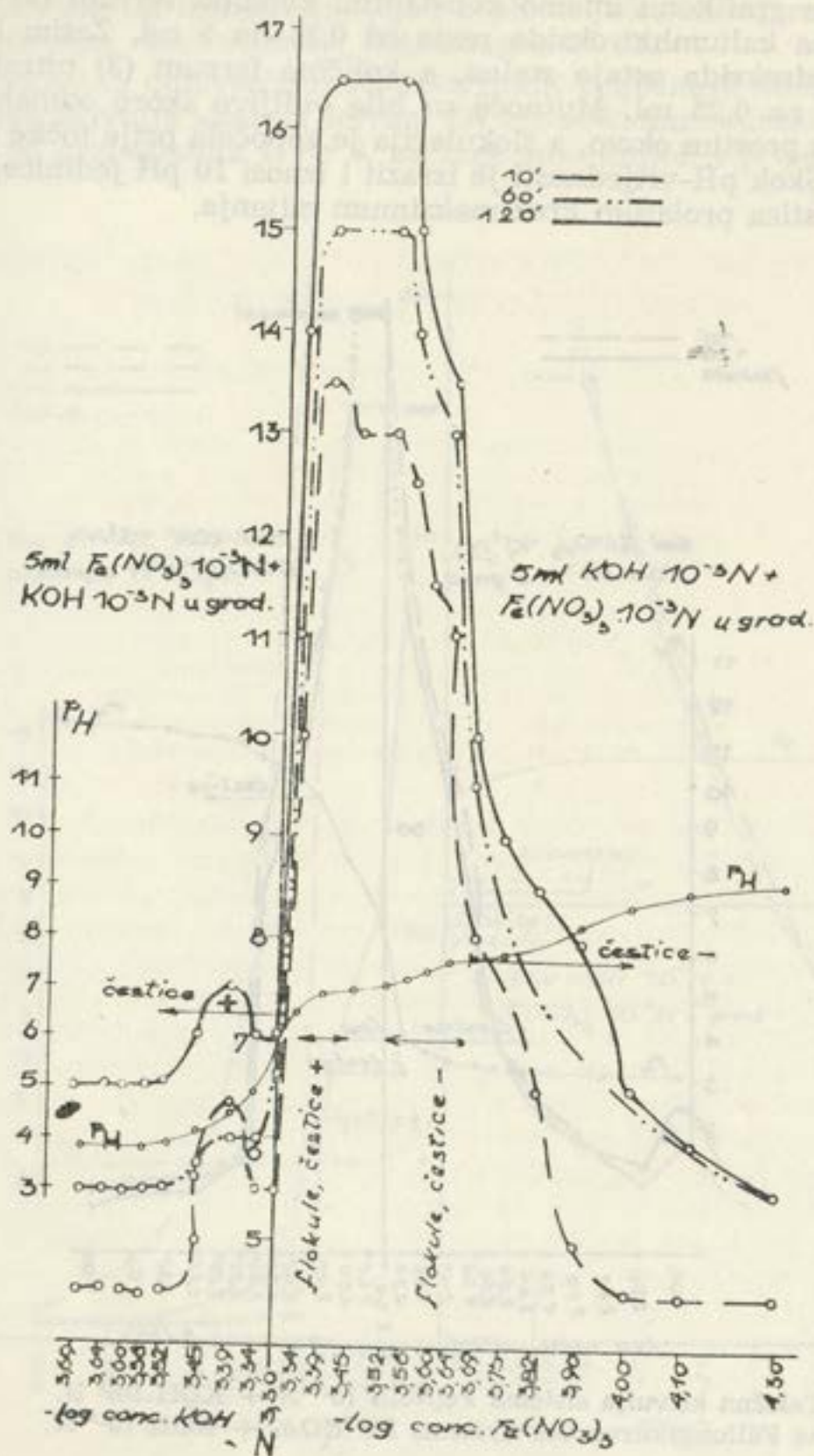
U grafikonu 1. bila je početna koncentracija 10^{-1} N. S lijeve strane na grafikonu imamo konstantnu količinu ferrum (3) nitrata, a količina kaliumhidroksida raste od 0,25 do 5 ml. Zatim količina kaliumhidroksida ostaje stalna, a količina ferrum (3) nitrata pada od 5 ml na 0,25 ml. Mutnoće su bile vidljive skoro odmah nakon mješanja prostim okom, a flokulacija je započela prije točke ekvivalencije. Skok pH-vrijednosti je izrazit i iznosi 10 pH jedinica, dok se naboj čestica prolazom kroz maksimum mijenja.



Graf. 2. Taložna krivulja sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-3} N + KOH 10^{-2} N.
Fig. 2. Die Fällungskurve des Systems $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + KOH 10^{-2} N.

Grafikon 2. predstavlja krivulju čiji maksimum leži takođe malo u stranu od tačke ekvivalencije, ali prema nižim koncentra-

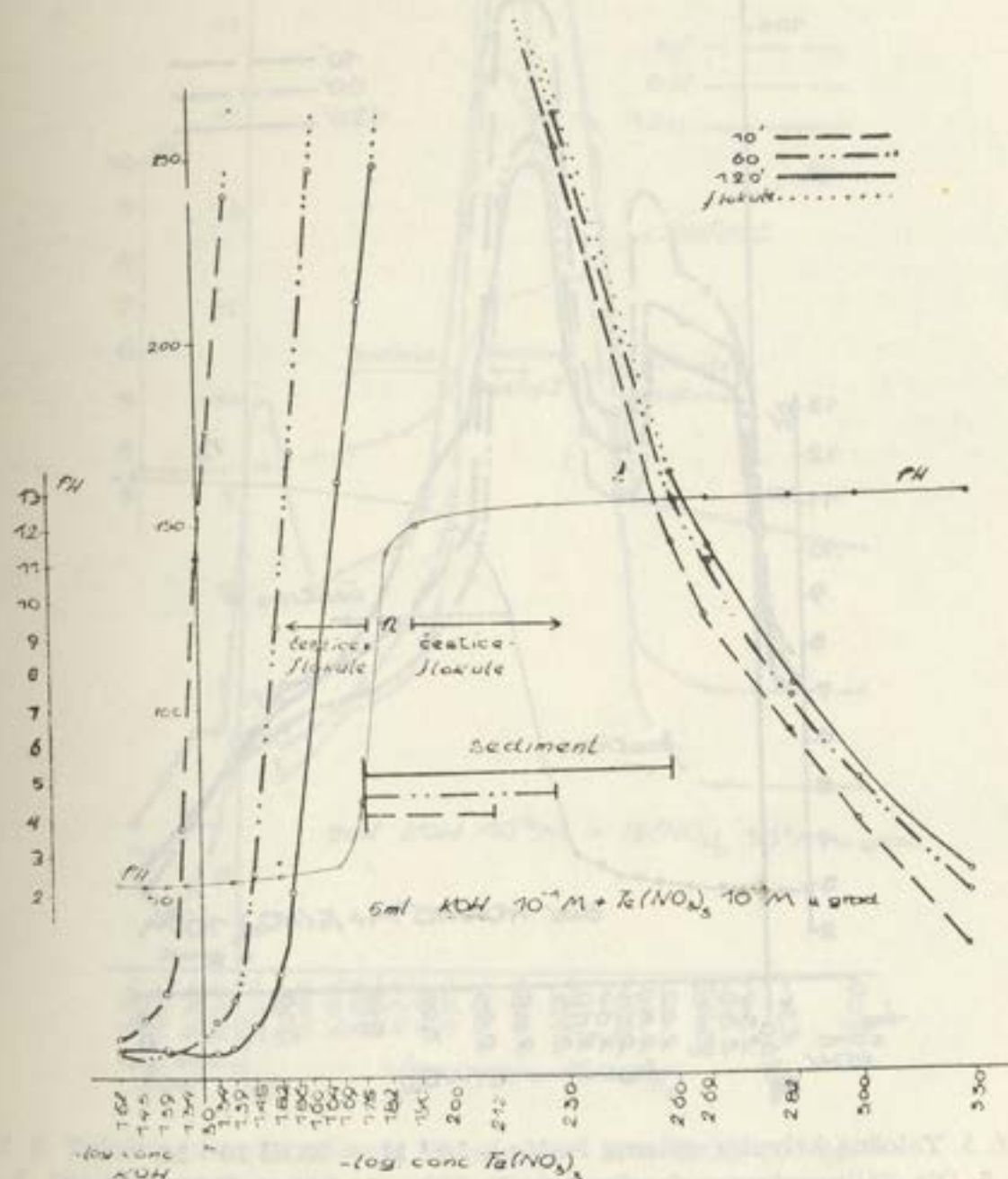
cijama ferrum (3) nitrata. Mutnoće u blizini tačke ekvivalencije su velike, ali ipak sve leže unutar normalne skale instrumenta. Skok pH- vrijednosti iznosi 7 pH-jedinica. Čestice u intervalu od $\text{pH} = 4$ do $\text{pH} = 9$ mijenjaju svoj predznak. Ovdje su takođe vršena mje-



Graf. 3. Taložna krivulja sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 10^{-3} \text{N} + \text{KOH } 10^{-3} \text{N}$.
Fig. 3. Die Fällungskurve des Systems $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 10^{-3} \text{N} + \text{KOH } 10^{-3} \text{N}$.

renja nakon 10,60 i 120 minuta, ali smo 60-minutni nefelogram izostavili radi bolje preglednosti grafikona, jer su vrijednosti za sva tri vremenska intervala vrlo bliske.

Grafikon 3. prikazuje taložnu krivulju početnih koncentracija 10^{-3} N. Maksimum je razvučen i pomaknut još više prema nižim koncentracijama ferrum (3) nitrata. Linija pH-vrijednosti polagano se uzdiže i skok pH-vrijednosti u maksimumu iznosi svega 2 pH-jedinice, a mijenja se i naboj čestica.

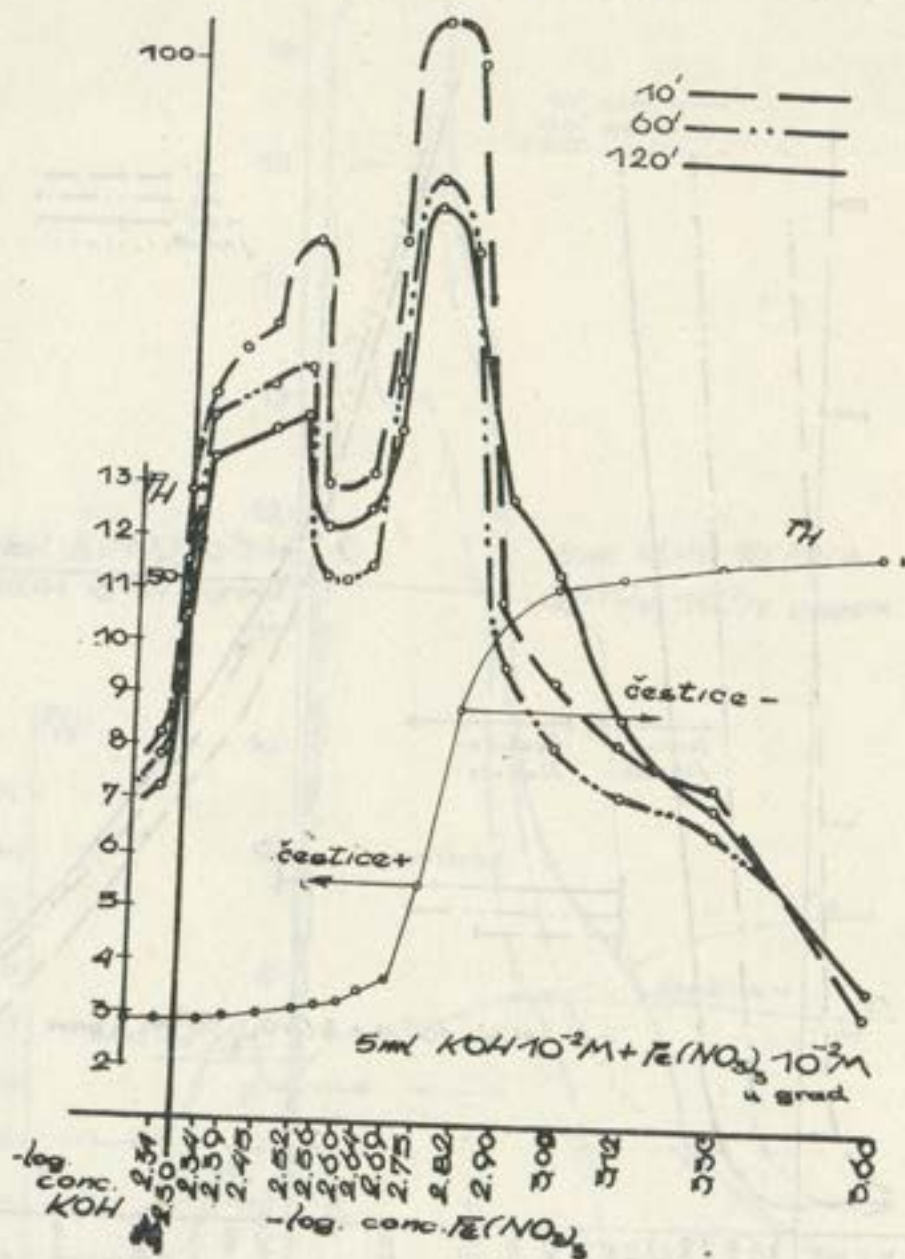


Graf. 4. Taložna krivulja sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-1} M + KOH 10^{-1} M.

Fig. 4. Die Fällungskurve des Systems $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-1} M + KOH 10^{-1} M.

Grafikon 4. predstavlja taložnu krivulju ferrum (3) hidroksida koja je dobijena mješanjem 5 ml 10^{-1} M otopine ferrum (3) nitrata i 10^{-1} M otopine kaliumhidroksida u gradijentu s jedne strane, odnosno 5 ml kaliumhidroksida 10^{-1} M i ferrum (3) nitrata 10^{-1} M u gradijentu od 5 ml do 0,05 ml s druge strane. Maksimum leži sasvim

u blizini tačke ekvivalencije, pomaknut prema nižim koncentracijama ferrum (3) nitrata. Najveće se mutnoće dobijaju nakon 10 minuta. Što smo se više približavali tački ekvivalencije, sistem je brže flokulirao. Skok pH-vrijednosti i ovdje je izražen (7 pH-jedinica). Čestice su bile do $\text{pH} = 4,5$ pozitivne, kod $\text{pH} = 4,5$ pojavile su se i neutralne flokule, a iznad $\text{pH} = 12$ i čestice i flokule su negativne.



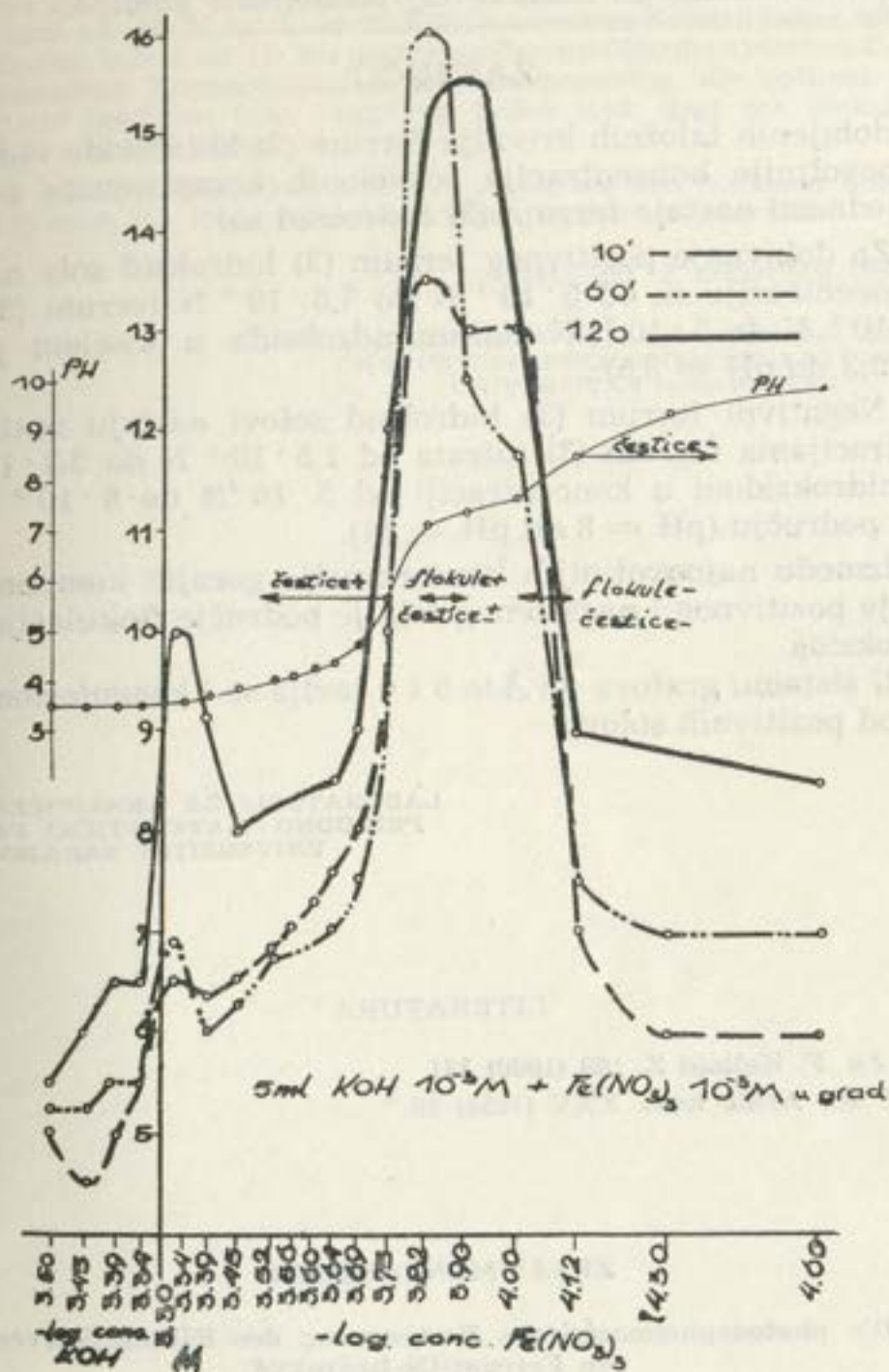
Graf. 5. Taložna krivulja sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{KOH } 10^{-2} \text{ M}$.

Fig. 5. Die Fällungskurve des Systems $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{KOH } 10^{-2} \text{ M}$.

Grafikon 5. prikazuje taložnu krivulju ferrum (3) hidroksida sa početnim koncentracijama 10^{-2} M . Skok pH-vrijednosti iznosi 4,5 jedinica, a prolazom kroz maksimum mijenja se i naboj čestica.

U grafikonu 6. sistem sa koncentracijom otopina 10^{-3} M i gradientima kao u grafikonu 4. i 5. Maksimalnu vrijednost mutnoće ovdje pokazuje 60-minutni nefelogram. Maksimalum leži skoro u tački ekvi-

valencije kod 10 i 60 minuta, dok je kod 120-minutnog nefelograma nešto više pomaknut prema nižim koncentracijama ferrum (3) nitrata.



Graf. 6. Taložna krivulja sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{KOH } 10^{-3} \text{ M}$.

Fig. 6. Die Fällungskurve des Systems $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{KOH } 10^{-3} \text{ M}$.

Svi ovi grafikoni pokazuju da se maksimum nalazi u području tačke ekvivalencije i da se pomiče razrjeđenjem prema nižim koncentracijama ferrum (3) nitrata. Vrijednosti mutnoća padom koncentracije reaktanata sve se više smanjuju i skok pH-vrijednosti sve je manje naglašen. Znači, ove su pojave oko izoelektričnog maksimuma slične pojavama kakve je utvrdio u svojem radu Wolf², koji

je radio samo sa normalnim koncentracijama i uz koncentraciju stalne komponente $4 \cdot 10^{-3}$ N, s tim da se s našim ispitivanjima, gdje su promatrane i molarne koncentracije i razne koncentracije stalne komponente, ustanovilo kako se taj maksimum pomiče.

ZAKJUČCI:

Iz dobijenih taložnih krivulja ferrum (3) hidroksida vidi se koje su najpovoljnije koncentracije reakcionih komponenata i uz koje pH-vrijednosti nastaje ferrum (3) hidroksid sol:

a) Za dobivanje pozitivnog ferrum (3) hidroksid sola najpovoljnije koncentracije su od $5 \cdot 10^{-4}$ N do $7,5 \cdot 10^{-3}$ N ferrum (3) nitrata sa $4,8 \cdot 10^{-4}$ N do $5 \cdot 10^{-3}$ N kaliumhidroksida u kiselom području ($\text{pH} = 3,3$ do $\text{pH} = 5,5$).

b) Negativni ferrum (3) hidroksid solovi nastaju optimalno u koncentracijama ferrum (3) nitrata od $1,5 \cdot 10^{-4}$ N do $2,3 \cdot 10^{-3}$ N sa kaliumhidroksidom u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-4}$ N do $5 \cdot 10^{-3}$ N u alkalnom području ($\text{pH} = 8$ do $\text{pH} = 11$).

c) Između najpovoljnijih koncentracija gornjih komponenata za dobijanje pozitivnog i negativnog sola je područje flokulacije ferrum (3) hidroksida.

d) U sistemu grafova 2 i 3 te 5 i 6 javlja se i koagulacioni maksimum kod pozitivnih solova.

LABORATORIJ ZA ANALITICKU KEMIJU
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET
UNIVERZITET SARAJEVO

LITERATURA

1. Krleža F. Kolloid Z. 169 (1960) 131.
2. Wolf R., Arhiv kem. XXV (1953) 39.

ZUSAMMENFASSUNG

Die photonephelometrische Bestimmung der Fällungskurven von Ferrum-(3)-hydroxyd

Von F. Krleža und V. Durkin—Marković

Die Fällungskurven von Ferrum-(3)-hydroxyd wurden photonephelometrisch, unter gleichzeitiger Beobachtung von pH und der entstandenen Sol-Teilchenladung, untersucht. Das Ferrum-(3)-hydroxyd wurde aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und KOH dargestellt (in den Fig. 1—6 sind die Konzentrationen der Komponenten eingetragen). Die Messungen zeigen in bestimmten Zeitintervallen Änderungen der Trübung, sowie die Verschiebung des Trübungsmaximums zu niedrigeren Konzentrationen von Ferrum-(3)-nitrat, entsprechend den Konzentrationsänderungen und Änderungen der Teilchenladung beim Übergang der Fällungskurve durch das isoelektrische Maximum.

Es wurde festgestellt, dass für die Darstellung von positiven Ferrum-(3)-hydroxydsolen die günstigsten Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-4} \text{N}$ bis $7,5 \cdot 10^{-3} \text{N}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und $4,8 \cdot 10^{-4} \text{N}$ bis $5 \cdot 10^{-3} \text{N}$ KOH im saueren Bereich liegen (pH 3,3 bis 5,5). Dagegen entstehen optimal bei Konzentrationen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ zwischen $1,5 \cdot 10^{-4} \text{N}$ bis $2,3 \cdot 10^{-3} \text{N}$ und von KOH zwischen $5 \cdot 10^{-4} \text{N}$ bis $5 \cdot 10^{-3} \text{N}$, im alkalischen Bereich (pH 8 bis 11) die negativen Ferrum(3)hydroxydsolen. Zwischen den obengenannten Konzentrationen der Komponenten, die optimal für die Gewinnung der positiven bzw. negativen Solen sind, liegt der Flokulationsbereich von Ferrum(3)hydroxyd.

Ausser einen isoelektrischen Maximum ist bei den positiven Solen (Fig. 2, 3, 5 und 6) auch ein Koagulationsmaximum beobachtet worden.

Primljeno 12. decembra 1960.

LABORATORIUM FÜR ANALYTISCHE CHEMIE
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT
UNIVERSITÄT — SARAJEVO

FORMILIRANJE SUPSTITUIRANIH PIROLA DIMETILFORMAMIDOM UZ FOSFOROKSIKLORID*)

Mladen Deželić i Krunoslava Grom—Dursun

Modificiranom metodom, koju je predložio G. F. Smith za formiliranje indola, uspjeli smo uvesti aldehidsku grupu u alfa odnosno beta položaj raznih supstituiranih pirola. U beta položaj može se uvesti formil kada su oba alfa položaja zauzeta supstituentima. Aldehidi su dobiveni čisti sa vrlo dobrim prinosima (90 do 96%).

Postoje razne metode za priređivanje pirolaldehida¹⁾ ali su njihovi prinosi često slabi. Općenito je lakše uvesti aldehidsku grupu u α -položaj nego u β -položaj, što se može protumačiti rezonantnim strukturama pirola. Prema L. Pauling-u²⁾ i C. K. Ingold-u³⁾ možemo pirol prikazati u pet graničnih rezonantnih struktura od kojih imaju prednost one strukture sa većom gustoćom elektrona na drugom i petom C-atomu (α i α' položaji). Stabilizacija rezonancije u ovom sistemu je slabije izražena nego kod benzola. Na taj način možemo shvatiti zašto prema Reimer-Tiemanovoj reakciji ide aldehidaska skupina u α -položaj, ali ujedno, zašto su prinosi pirol-2-aldehida po toj metodi vrlo slabi. Ovu su metodu prvi put primijenili za dobivanje pirol-2-aldehida E. Bamberger i saradnici⁴⁾ a kasnije su je poboljšali H. Fischer i saradnici⁵⁾. Međutim i prema toj poboljšanoj modifikaciji prinosi su vrlo slabi i iznose ispod 20%. Da se pomoću pirol-magnezium-halogenida uvede aldehidaska skupina u pirolovu jezgru nije također naročito podesno i daje dosta slabe prinose.

Vrlo podesnom metodom smatramo formiliranje pirola sa dimetilformamidom uz POCl_3 . Ovu je metodu primijenio G. F. Smith⁶⁾ za formiliranje indola i pirola, poboljšavši postupak Tyson-a i Shaw-a⁷⁾. R. M. Silverstein i saradnici^{8, 9, 10)} dobili su na sličan način pirol-2-aldehid u iskorištenju od 89%.

Mi smo pomenutu metodu primijenili za sintetsko dobivanje raznih aldehid-pirola. Na taj način uspjelo je uvesti aldehidsku skupinu ne samo u α nego i u β položaj. U literaturi je opisano dobivanje

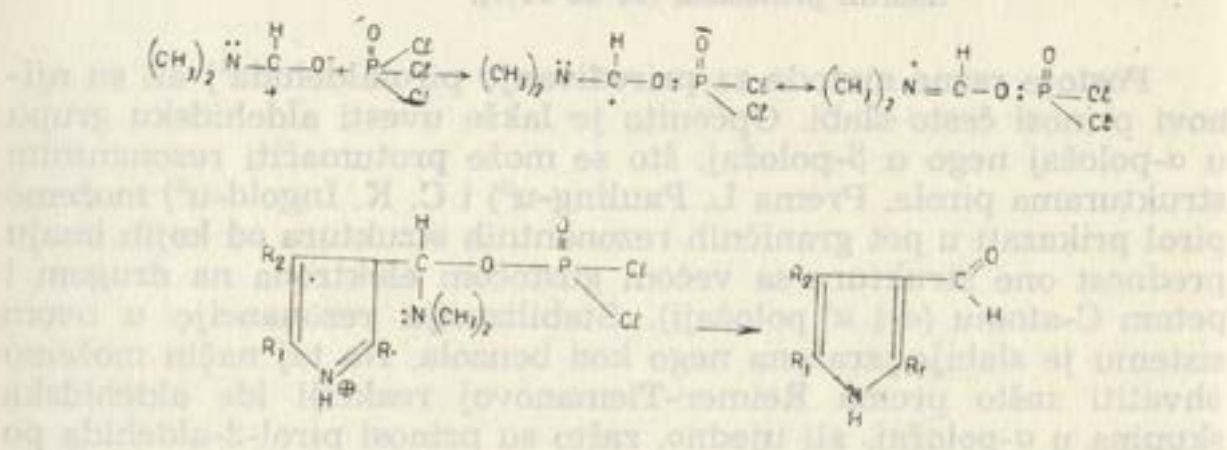
*) Referirano na I kongresu za čistu i primijenjenu kemiju Jugoslavije u Zagrebu 1960.

samo pirol-2-aldehida (α -pirolaldehida) pomoću dimetilformamida i fosforoksiklorida.

Aldehidsku skupinu može se ovom metodom uvesti i u β -položaj pirollove jezgre. Ranije se u β -položaj supstituiranih pirola uvodila aldehidna skupina prvenstveno pomoću Gattermann-Fischer-Zerweckove metode¹¹⁾ sa cijanovodičnom kiselinom, ali taj postupak nije najpodesniji, zbog otrovnosti HCN i jer dugo traje.

Modificiranom metodom prema Smithu izbjegli smo rad sa otrovnom cijanovodičnom kiselinom, postigli smo znatno bolje prinose, uz kraći i jednostavniji postupak. Cijeli tok rada traje manje od tri sata a prinosi su iznosili 90% do 96% računajući na ishodni pirol.

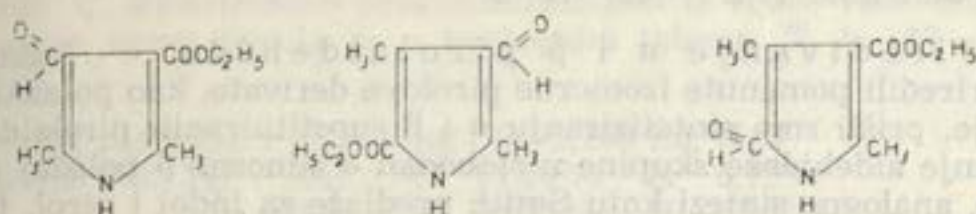
Ishodni materijal za ovu sintezu su, uz derivate pirola koji imaju slobodan H-atom u α -odnosno β -položaju, još dimetilformamid i fosforoksiklorid. Prema Silversteinu¹⁰⁾ stvaraju komponente u ekvivalentnom odnosu najprije kompleksni kation sa funkcijom Lewisove kiseline koji se zatim supstituira u α -položaj pirollove jezgre. Nama je uspjelo dokazati, da ovaj kompleksni kation može da zamijeni i H-atom u β -položaju pirollove jezgre, ako su α -položaji zauzeti supstituentima. Mehanizam ove reakcije možemo prikazati na slijedeći način:



Najprije se stvara, djelovanjem pomenutog kompleksnog kationa, intermedijarni kompleksni spoj, koji se hidrolitički razlaže i prelazi u odgovarajući α — ili β -aldehid. Pri tome se za hidrolitičko razlaganje po Smithu uzima vodena otopina NaOH, a prema Silversteinu i suradnicima Na-acetat. Nastala reakciona smjesa kasnije se neutralizira razblaženom solnom kiselinom. Naša su istraživanja pokazala da i bez dodatka lužine, samim stajanjem, djelimično dolazi do razlaganja ovog kompleksa, jer smo ekstrakcijom sa eterom iz reakcione smjese i prije dodavanja alkalija dobili β -aldehid (npr. 2,4-dimetil-5-karbetoksipirrol-3-aldehid), koji je dobro topljiv u eteru. Poslije dodavanja alkalija prelazi crvena viskozna smjesa u gustu kašu izdvojenih kristala. Toj se kaši doda razblažene solne kiseline do slabo kisele reakcije (pH oko 4) da bi taloženje bilo potpunije.

Na osnovu naših eksperimenata došli smo do zaključka, da se aldehidna skupina može uvesti sa dimetilformamidom uz fosforoksiklorid u α i u β -položaj, ako su ostali položaji u pirollovoj jezgri

zauzeti supstituentima. Na taj način smo do sada uspjeli sintetizirati: 2,5-dimetil-3-karbetoksipirrol-4-aldehid (I), zatim 2,4-dimetil-5-karbetoksipirrol-3-aldehid (II) i 2,4-dimetil-3-karbetoksipirrol-5-aldehid (III).



Dalja naša ispitivanja će pokazati da li se pomenuta metoda može upotrebiti kao opća metoda za dobivanje raznih pirolaldehida.

Identitet dobivenih spojeva utvrdili smo određivanjem tačke tališta i mješovitog tališta smjesa sa istim aldehydima koji su dobiveni na druge načine. Polarografskim određivanjem potencijala redukcije dobivene su iste vrijednosti za potencijalne polustepenice novo sintetiziranih pirolaldehida kao što ih je našao M. Deželić¹²⁾ za iste pirolaldehide već ranije, pa je i na taj način utvrđen njihov identitet.

Pomenuta metoda ima prednosti pred ostalim poznatim metodama, jer je jednostavnija i brža, daje čiste produkte u vrlo dobrim prinosima i utrošak kemikalija nije velik.

EKSPERIMENTALNI DIO

Polazne supstancije: dimetilformamid priredili smo prema metodi Mitchell-a i Reid-a^{13, 14)} iz dimetilamina i mravlje kiseline, dok smo supstituirane pirole priredili prema literaturnim podacima.

2,5-Dimetil-3-etilesterkarbonske kiseline. — Ovu supstanciju sintetizirali smo iz estera acetsirćetne kiseline (1 mol) i monokloracetona (2 mola) uz dodatak 20% -tnog amonijaka.^{15, 16)} Dobiveni kristali imali su talište 116—117° C.

2,4-Dimetilpirol-5-etilesterkarbonske kiseline. — Za sintezu ovog spoja potrebno je prethodno prirediti nekoliko međuprodukata. Prvo smo sintetizirali 2,4-dimetilpirol-3-dietilester-dikarbonske kiseline prema metodi L. Knorra¹⁷⁾. Saponifikacijom sa konc. sumpornom kiselinom uklanja se karbetoksilna skupina u β -položaju dok ona u α -položaju ostaje nedirnuta. Dekarboksilacija se provodi zagrijavanjem kod običnog pritiska. Dobivena kristalizirana supstancija ima talište pri 125° C.

2,4-Dimetilpirol-3-etilesterkarbonske kiseline. — Ishodna supstancija za priređivanje ovoga spoja je gore pomenuti Knorrov pirol-2,4-dimetilpirol-3-dietilester dikarbonske kiseline. Saponifikacija karbetoksi skupine u α -položaju provodi se kuhanjem diestera sa alkalnom kalijevom lužinom.¹⁷⁾ Najbolji prinosi su postignuti kada se uzme na svaki mol diestera jedan i po mola kalijevog hidroksida. Poslije završene saponifikacije taloži se

slobodna 2,4-dimetilpirol-3-karbetoksi-5-karbonska kiselina iz kalijeve soli dodatkom solne kiseline. Dekarboksilacija se provodi destilacijom kiseline. Spoj dobiven na taj način dovoljno je čist da se bez prekristalizacije može upotrebiti kao ishodna supstancija za pripremanje aldehida. T. t. = 75—76° C.

Priredivanje α i β pirolaldehida. — Nakon što smo priredili pomenute izomerne pirolove derivate, kao polazne supstancije, prišli smo sintetiziranju α i β supstituiranih pirolaldehida. Uvođenje aldehidske skupine u slobodan α odnosno β položaj išlo je glatko, analogno sintezi koju Smith predlaže za indol i pirol, takođe i kod pirolovih derivata. Pošto smo u sva tri slučaja postupali na isti način dajemo najprije općenito metodiku rada.

Smjesi od 15 g dimetilformamida (0,2 mola) i 5 ml fosforoksiklorida (0,055 mola), koja se dobiva postepenim dokapavanjem fosforoksiklorida dimetilformamidu uz hlađenje ledom i stalno miješanje, dodaje se 8,35 g (0,05 mola) pirolovog derivata. Miješanje se nastavlja i neprestano se kontrolira temperatura koja treba da se održava između 10 do 15° C. Naročitu pažnju treba obratiti na to da cijela aparatura bude dobro zaštićena od vlage i da pirolu budu potpuno suhi i dobro sprášeni. Kada se unese cijela količina pirolova derivata u smjesu, temperatura se povisi na 35 do 40° C, tada počinje glavni dio reakcije, što se može zapaziti po izdvajanju topline. Na temperaturi od 35—45° podržava se reakciona smjesa 30 minuta. Nastala mrkocrvena viskozna smjesa prelije se na led. Ekstrakciju neizreagovane supstancije, sa eterom ili nekim drugim odgovarajućim otapalom, nije potrebno vršiti jer se ekstrakcijom dobivala samo manja količina onečišćenog pirolaldehida. Nakon što se izvršilo hidrolitičko razlaganje intermedijarnog kompleksnog spoja sa otopinom natrijeva hidroksida (10 g = 0,25 mola NaOH u 20 ml H₂O) ostavi se reakciona smjesa da stoji 20 minuta kod 15° C. Već prilikom dodavanja natrijeva hidroksida dolazi do izdvajanja pirolaldehida. Potpunije taloženje se postizava dodavanjem razblažene solne kiseline do slabo kisele reakcije (pH oko 4). Gusta kaša izdvojenih kristala pirolaldehida se filtrira i ispire vodom. Ovako priređeni α odnosno β aldehydpirol dosta je čist što se moglo zaključiti na osnovu tališta sirovog produkta.

2,5-Dimetil-3-karbetoksi-4-aldehid (I)

Iz 8,35 g (0,05 mola) 2,5-dimetil-3-karbetoksi-4-aldehida dobiveno je na gore opisani način 8,8 g (91%) sirovog produkta 2,4-dimetil-3-karbetoksi-4-aldehida (I) sa talištem 146° C. Poslije višestruke prekristalizacije iz vode i iz sirćetne kiseline dobivena supstancija kristalizirala je u bezbojnim igličastim kristalima. T. t. 151—152° (Kofler).

Anal. 4,368 mg supst.: 9,816 mg CO₂, 2,592 mg H₂O

C₁₀H₁₃O₃N (195,21) Rač.: C 61,56%, H 6,72%

Nađ.: C 61,33%, H 6,64%

2,4-Dimetil-5-karbetoksipirrol-3-aldehid (II)

Iz 8,35 g (0,05 mola) 2,4-Dimetil-5-karbetoksipirola dobiveno je 8,7 g (90%) sirovog 2,4-dimetil-5-karbetoksipirrol-3-aldehida sa talištem 140° C. Višestrukom prekrizalizacijom iz vruće vode dobivena supstancija kristalizirala je u bezbojnim iglama. T. t. 143—145° C (Kofler).

Anal. 5,186 mg supst.: 11,670 mg CO₂ 3,198 mg H₂O
C₁₀H₁₃O₃N (195,21) Rač.: C 61,56%, H 6,72%
Nađ.: C 61,41%, H 6,90%

2,4-Dimetil-3-karbetoksipirrol-5-aldehid (III)

Iz 8,35 g (0,05 mola) 2,4-Dimetil-5-karbetoksipirola dobiveno je na opisani način 9,3 g (96%) sirovog 2,4-dimetil-3-karbetoksipirrol-5-aldehida sa talištem 162° C. Poslije višestruke kristalizacije dobiven je za analizu produkt koji je kristalizirao iz alkohola ili mnogo vode u bezbojnim iglama, T. t. 164—165° (Kofler).

Anal. 5,215 mg supst.: 11,775 mg CO₂, 3,104 mg H₂O
C₁₀H₁₃O₃N (195,21) Rač.: C 61,56%, H 6,72%
Nađ.: C 61,62%, H 6,66%

HEMIJSKI INSTITUT
PRIRODNO - MATEMATICKOG FAKULTETA
SARAJEVO

LITERATURA

- 1) H. Fischer, H. Orth: Die Chemie des Pyrrols, Bd. I. S. 145—153. Leipzig 1936.
- 2) L. Pauling, J. Sherman, J. chem. Phys. I. (1933) 606.
- 3) C. K. Ingold, J. Chem. Soc. (London) 1933, 1120.
- 4) E. Bamberger, G. Dierdian, B. 33 (1900) 536.
- 5) H. Fischer, H. Beller, A. Stern, B. 61 (1928) 1078.
- 6) G. F. Smith, J. Chem. Soc. (London) 9 (1954) 3842.
- 7) F. T. Tyson, J. T. Shaw, J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 2273.
- 8) R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz, S. W. Chain, J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 4485.
- 9) E. E. Ryskiewicz, R. M. Silverstein, J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 5802.
- 10) R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz, C. Willard, R. C. Kochler J. Org. Chemistry 20 (1955) 668.
- 11) H. Fischer, W. Zerweck, B. 55 (1922) 1942.
- 12) M. Deželić, Rad Jug. Akad. 271 (1940) 21.
- 13) J. Mitchell, E. E. Reid, J. Chem. Soc. 53 (1931) 1879.
- 14) J. R. Ruhoff, E. E. Reid, J. Chem. Soc. 59 (1937) 401.
- 15) A. Hantsch, B. 23 (1890) 1474.
- 16) H. Fischer, Heyse, A. 439 (1924) 254.
- 17) L. Knorr, A. 236 (1886) 318.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Formylierung von substituierten Pyrrolen mittels Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid

Von Mladen Deželić und Krunoslova Grom—Dursun

Für die Einführung einer Aldehydgruppe in α — bzw. β -Stellung der verschiedenen Pyrrolderivate wird die modifizierte Formylierungsmethode nach G. F. Smith (vgl. J. Chem. Soc., London 9 (1954) 3842) vorgeschlagen. Allerdings verläuft die Formylierung nur unter der Bedingung glatt, wenn eine α — bzw. β -Stelle im Pyrrolkern frei ist.

Versuche: In eine Mischung die durch tropfenweise Zugabe von 5 ml POCl_3 (0,055 Mol) zu 15 g Dimethylformamid (0,2 Mol) entsteht, wird bei 15–20° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss langsam das fein pulverisierte Pyrrolderivat zugegeben. Dabei steigt die Temperatur und die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei 35–45° belassen. Dann wird die Mischung auf Eis gegossen und mit Natronlauge (10 g NaOH in 20 ml H_2O) 20 Minuten stehen gelassen. Durch Ansäuern mit verd. Salzsäure bis pH 4, bekommt man den Pyrrolaldehyd im Kristallbrei-Form. Durch Abnutschen und Auswaschen mit Wasser, bekommt man das fast reine Produkt in guter Ausbeute.

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol-4-aldehyd (I) Rohausbeute 91%, F. 151–152° (Kofler), umkristallisiert aus Wasser-Essigsäure F. 151–152°.—
2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd (II) Rohausbeute 90%, F. 140°.
Nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Wasser, F. 143–145° (Kofler).—
2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol-5-aldehyd (III), Rohausbeute 96%, F. 162°.
Nach mehrmaliger Umkristallisation F. 164–165° (Kofler).

Primljeno 15. decembra 1960

CHEMISCHES INSTITUT
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT
UNIVERSITÄT — SARAJEVO

SPEKTROFOTOMETRIJSKO ISPITIVANJE OBLIKA INDIKATORA BROM-FENOL-PLAVO U VODENOM I HLOROFORMNOM RASTVORU

Momir M. Savić

Indikator brom-fenol-plavo (BFP), čiji bi se sastav mogao predstaviti i sa formulom H_2BFP , jer pri disocijaciji odaje dva H^+ — jona, postoji u vodenom rastvoru u šest stabilnih oblika. U oblasti od 18 do 14M H_2SO_4 (slika 1) imamo crveni katjon $H_{(2+n)}BFP^{n+}$ ($n = 1$ ili više), sa $\lambda_{max} = 540 m\mu$, od 14 do 10 M H_2SO_4 stabilan je drugi crveni oblik, verovatno hibridni jon $H_2^+BFP^-$ sa $\lambda_{max} = 530 m\mu$. Od 10 do 6 M H_2SO_4 preovlađuje bezbojni molekulski oblik H_2BFP , koji nastaje prilično sporo i koji se relativno malo rastvara u vodi, tj. rastvori su pomalo mutni. Od 6 M H_2SO_4 do $pH = 3,5$ stabilan je jednovalentni žuti anjon $HBFP^-$ sa $\lambda_{max} = 440 m\mu$, a od $pH = 3,5$ do $pH = 9$ imamo ljubičasto plavi dvovalentni anjon BFP^{2-} , $\lambda_{max} = 590 m\mu$. Iznad $pH = 9$ ljubičasto plavi oblik postepeno prelazi u jedan bezbojni oblik i taj je prelaz sve brži što je sredina alkalnija. Jonsko stanje ovog bezbojnog oblika nije potpuno utvrđeno. Pretpostavljamo, međutim, da je to trovalentni anjon karbinolnog tipa, jer stoji u ravnoteži sa ostalim oblicima BFP u vodi i obeležavamo ga sa $BFPOH^{3-}$.

U HCl i $HClO_4$ ponaša se BFP kao i u sumpornoj kiselini i vodi. U azotnoj kiselini dolazi odmah do obezbojavanja usled oksidacije i taj bezbojni oblik nije u ravnoteži sa ostalim oblicima BFP u vodi.

U hloroformnom rastvoru molekulski oblik H_2BFP je lako rastvoran i bezbojan. Iz koncentrovanog rastvora BFP u 14 do 18 M H_2SO_4 , u prisustvu perhloratnog jona, može se ekstrahovati sa hloroformom jedinjenje sastava $H_{(2+n)}BFP(ClO_4)_n$ obojeno crveno, koje je stabilno relativno kratko vreme. Isto se tako mogu ekstrahovati sa hloroformom kompleksi katjona tetra-fenil-arsonijuma: $R_4AsHBFP$ i $(R_4As)_2BFP$, obojeni žuto, odnosno plavo u $CHCl_3$. Žuti kompleksi u hloroformu mogu se dobiti takođe ekstrakcijom žutog anjona $HBFP^-$ pomoću hloroforma u prisustvu izvesnih amina.

*) Referisano na I Kongresu za čistu i primjenjenu kemiju Jugoslavije u Zagrebu, juna 1960. godine.

Ova ekstrakcija dokazana je kvalitativno sa tri-metil-aminom, benzil-aminom, dietil-aminom, difenil-aminom, fenil-hidrazinom, piridinom i nikotinom.

EKSPERIMENTALNI DEO

Koristili smo tetra-brom-fenol-sulfon-ftalein proizvodnje Merck, sa molekulskom težinom 670,01 (prema teorijskoj bruto-formuli: $C_{19}H_{10}O_5Br_4S$).

Vodeni rastvor BFP. Poznata količina BFP rastvori se neposrednim mućkanjem u željenoj zapremini vode. Standardni rastvor BFP bio je $10^{-4}M$. Rastvor je tamno-crvene boje.

Rastvor BFP u sumpornoj kiselini dobijen je direktnim rastvaranjem poznate količine BFP u 18 M H_2SO_4 . Rastvaranje teče nego u vodi. Standardni rastvor bio je $10^{-4} M$, crvenoružičaste boje.

Rastvor određenog aciditeta. Za oglede u jako kiselostoj sredini koristili smo rastvore H_2SO_4 različitog molariteta, a aciditet ovih rastvora ocenjivali smo sa $pC_H +$, tj. negativnim logaritmom koncentracije H^+ — jona, koju smo uzimali kao jednaku molaritetu sumporne kiseline, zanemarujući pri tome drugu disocijaciju sumporne kiseline kao suviše slabu u odnosu na prvu.

Za rad od slabo kisele do slabo alkalne oblasti pH koristili smo odgovarajuće tamponske smeše: fosforna kiselina / primarni fosfat, sirćetna kiselina / acetat, primarni fosfat / sekundarni fosfat, dok smo ispitivanja u alkalnoj oblasti vršili sa rastvorima NaOH raznih koncentracija.

Tehnika rada

Ispitivanja BFP u vodi i hloroformu izvodili smo tako da smo uvek istu zapreminu standardnog rastvora indikatora stavljali u rastvor određenog aciditeta i razblaživali vodom do željene zapremine u normalnom sudu, tako, da je radna koncentracija BFP bila $2 \cdot 10^{-5}M$. Zatim smo merili optičku gustinu ovih rastvora. Po 10 ml vodenog rastvora ekstrahovali smo sa istom zapreminom hloroforma, mućkajući po 40 minuta, što se pokazalo kao dovoljno za postizanje ekstrakcione ravnoteže. Budući da je hloroformni sloj kod ovih ogleada bio bezbojan i posle ekstrakcije, merili smo samo optičku gustinu vodenog sloja, a ekstrahovani BFP u hloroformnom sloju određivali smo tako što smo BFP reekstrahovali pomoću vodenog rastvora sekundarnog natrijum-fosfata i merili optičku gustinu reekstrahovanog BFP u vodi. Reekstrakciju smo vršili sa rastvorom sekundarnog natrijum-fosfata zato što on daje $pH = 8 - 9$, gde je ljubičasti oblik još potpuno stabilan, a istovremeno je BFP u toj oblasti pH potpuno nerastvoran u hloroformu, tj. potpuno se reekstrahuje.

Aparati. Optičke gustine merene su na spektrofotometru UNICAM SP 500, a pH, gde je to bilo moguće, sa pH-metrom Radiometer M 22.

I. Spektri apsorpcije

Spektri apsorpcije obojenih oblika BFP u vodenom rastvoru za oblast talasnih dužina od 400 do 1000 m μ prikazani su na sl. 2. Kriva 1 predstavlja spektar apsorpcije crvenog katjona $H_{(2+n)}BFP^{n+}$ sa $\lambda_{max} = 540$ m μ . Kriva 2 predstavlja spektar apsorpcije drugog crvenog oblika, za koga pretpostavljamo da je bipolarni molekul $H_2^+BFP^-$ sa $\lambda_{max} = 530$ m μ . Kriva 3 daje apsorpcioni spektar žutog anjona $HBFP^-$ sa $\lambda_{max} = 440$ m μ , a kriva 4 apsorpcioni spektar ljubičasto-plavog anjona BFP^{2-} , sa $\lambda_{max} = 590$ m μ .

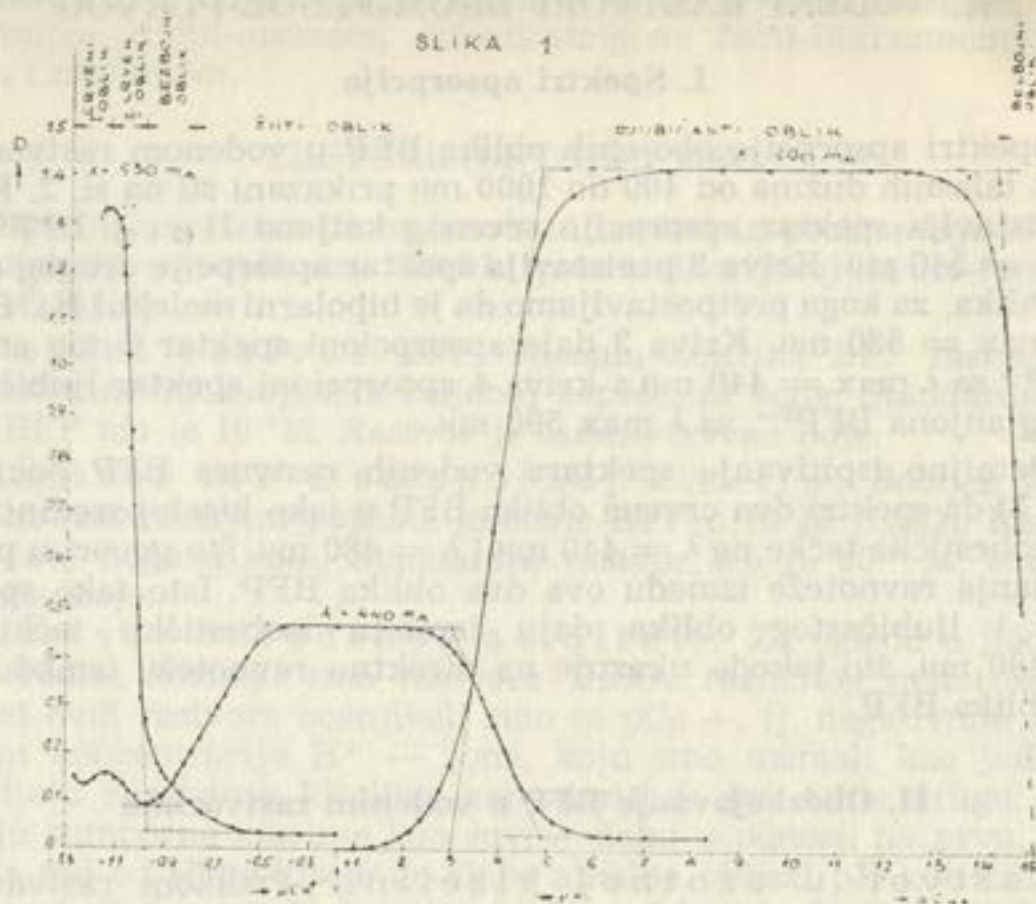
Detaljno ispitivanje spektara vodenih rastvora BFP pokazuje (slika 3) da spektri dva crvena oblika BFP u jako kiseloj sredini daju dve izobestičke tačke na $\lambda = 440$ m μ i $\lambda = 480$ m μ , što govori u prilog postojanja ravnoteže između ova dva oblika BFP. Isto tako spektri žutog i ljubičastog oblika daju izrazitu izobestičku tačku na $\lambda = 490$ m μ , što takođe ukazuje na direktnu ravnotežu između ova dva oblika BFP.

II. Obezbojavanje BFP u vodenim rastvorima

Rastvor u azotnoj kiselini. Prilikom rastvaranja BFP u azotnoj kiselini odmah dolazi do njegovog obezbojavanja, verovatno usled oksidacije. Dokazali smo, naime, neutralizacijom ovih rastvora sa NaOH, da ovaj bezbojni oblik nije u ravnoteži sa ostalim oblicima BFP u vodi kao što je to slučaj u sumpornoj kiselini, jer neutralizacijom daje jedan žuti oblik koji je stabilan i u alkalnoj oblasti dok tu normalno treba da postoji ljubičasto-plavi oblik BFP. Pošto ne učestvuje u ravnoteži sa ostalim oblicima BFP, nismo se bavili detaljnijim ispitivanjem ovih oblika BFP u azotnoj kiselini.

Obezbojavanje crvenog oblika BFP. U rastvorima u perhlornoj i hlorovodoničkoj kiselini BFP daje iste oblike kao i u sumporno-kiselim rastvorima. Ispitivanja smo vršili, međutim, uglavnom u sumporno-kiselim rastvorima, jer sa napred navedenim kiselinama nismo mogli postići dovoljno kiselu sredinu kao sa H_2SO_4 (raspolagali smo sa 11 M $HClO_4$ i 12 M HCl).

Oblast preovlađivanja bezbojnog oblika u sumporno-kiselim rastvorima najbolje je prikazana krivom $D = f(pC_H +)$ snimljenom na $\lambda = 440$ m μ (slika 1). Taj oblik prilično sporo nastaje pa do potpunog obezbojavanja odgovarajućih proba dolazi tek posle dužeg stajanja. Detaljnije ispitivanje ove pojave pokazuje da se proces obezbojavanja sastoji, u stvari, u pretvaranju drugog crvenog oblika, za koji pretpostavljamo da je hibridni jon $H_2^+BFP^-$, u bezbojni molekularski oblik H_2BFP . To se lepo vidi iz slike 4 na kojoj je prikazana kriva $D = f(pC_H +)$ za oba crvena oblika, snimljena na $\lambda = 530$ m μ odmah po spravljanju proba i posle dva meseca stajanja. Optička gustina crvenog katjona ostala je praktično konstantna dok se optička gustina drugog crvenog oblika jako smanjila.



Slika 1. — Oblasti preovlađivanja pojedinih oblika BFP u vodenom rastvoru u funkciji aciditeta sredine. Oblici koji preovlađuju u pojedinim oblastima aciditeta označeni su iznad crteža

Figure 1. — Les domaines de la prédomination des formes particulières du BFP dans la solution aqueuse, en fonction d'acidité du milieu. Les formes qui prédominent dans les domaines diversés d'acidité, ont citées au-dessus de la figure

III. Ispitivanje ravnoteža u vodenim rastvorima.

Kvantitativno ispitivanje postojećih ravnoteža BFP zasnivali smo na sledećim principima.

Ako imamo jedan indikator-kiselinu HnI , za njega važe sledeće postavke: $\text{HnI} \rightleftharpoons \text{I} + \text{nH}^+$ i

$K_{\text{HnI}} = \frac{(\text{I}) \cdot (\text{H}^+)^n}{(\text{HnI})}$ Naboj anjona ostavili smo bez oznake radi veće jednostavnosti jednačina.

Dalje dobijamo:

$$\text{pK} = \log \frac{(\text{HnI})}{(\text{I})} + \text{npH} \quad (1)$$

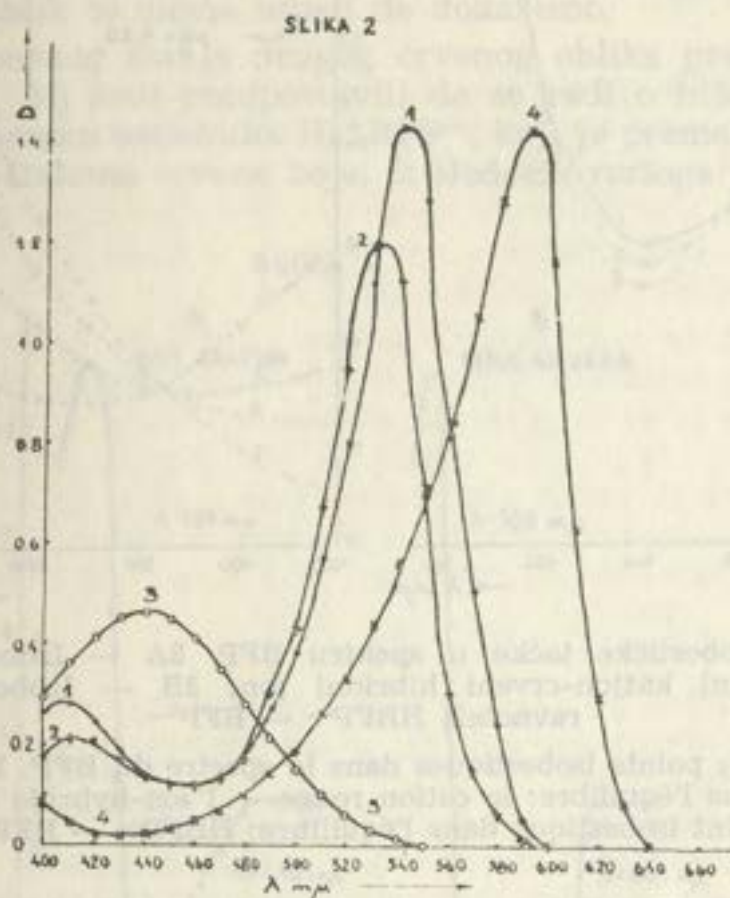
ili, kada je $(\text{HnI}) = (\text{I})$: $\text{pK} = \text{npH}$ (2)

Jednačinu (1) možemo napisati i u sledećem obliku:

$$\log \frac{(\text{HnI})}{(\text{I})} = -\text{npH} + \text{pK} \quad (3)$$

Iz izvedenih jednačina možemo zaključiti sledeće.

Ako nacrtamo krivu: $\log \frac{(HnI)}{(I)} = f(pH)$, dobićemo pravu čiji nagib daje broj protona razmenjenih u posmatranoj ravnoteži (n), a otsečak na ordinati za $pH = 0$ i samu vrednost za pK posmatrane ravnoteže pod datim uslovima. Kada znamo n, vrednost pK možemo izračunati i pomoću jednačine (2).



Slika 2. — Spektri apsorpcije pojedinih oblika BFP u vodenom rastvoru. Kriva 1 crveni katjon; 2 crveni hibridni jon; 3 žuti anjon; 4 ljubičasto plavi²⁻.
Figure 2. — Les spectres d'absorption des formes particulières du BFP dans la solution aqueuse. La courbe 1— le cation rouge; 2— l'ion-hybride rouge; 3— l'anion jaune HBFP⁻; 4— l'anion violet-bleuâtre BFP²⁻.

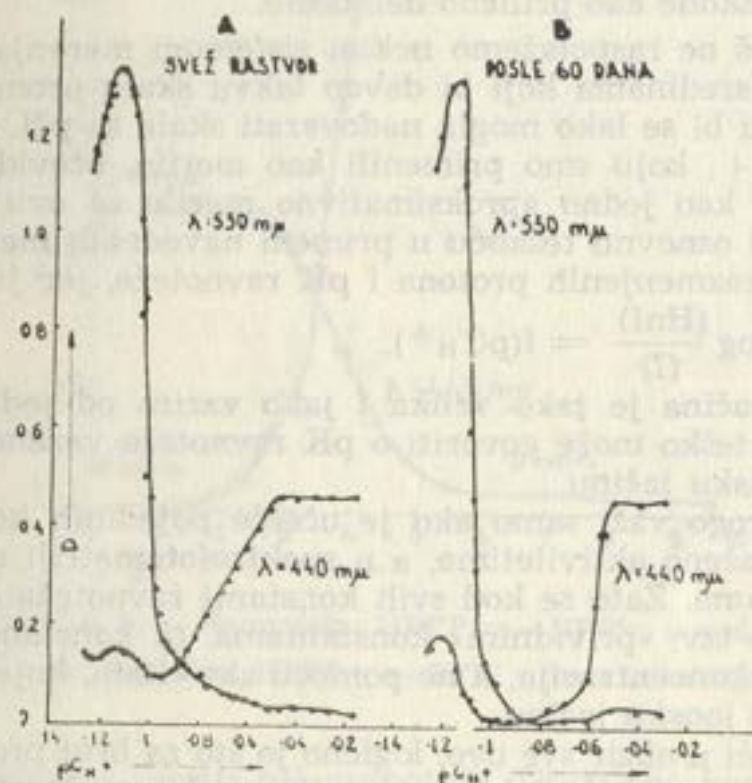
Iz krive $D = f(pH)$, gde je D = optička gustina rastvora u toku posmatrane ravnoteže, nalazimo pH koji odgovara slučaju kada je $(HnI) = (I)$, tj. slučaju kada optička gustina rastvora, snimana na λ_{max} jednog od oblika koji učestvuju u ravnoteži, predstavlja polovinu od maksimalne optičke gustine na toj talasnoj dužini u posmatranoj ravnoteži. Pomoću tog pH možemo zatim naći pK ravnoteže na osnovu jednačine (2).

Odnos (HnI) prema (I) za jedan bojeni indikator može se odrediti spektrofotometrijski. Za ovu svrhu koristimo se opet krivom $D = f(pH)$ (slika 5). Ako je kriva snimana na λ_{max} za HnI -oblik, onda maksimalna optička gustina, D_{max} , odgovara slučaju kada je sav indikator u obliku HnI . Obratno, kada je sav indikator u obliku anjona I , imamo na ovoj talasnoj dužini optičku gustinu D_{min} .

Na slici 4A levi gornji krak krive $D = f(pC_H +)$ snimljene na $\lambda = 530 m\mu$ prikazuje ovu ravnotežu. Vizuelno gledano radi se o ravnoteži dva crvena oblika, koji su praktično iste boje. Tek spektrofotometrijskim merenjima konstatuje se da ova dva oblika imaju maksimalne apsorpcije na raznim, mada bliskim, talasnim dužinama ($540 m\mu$ za prvi i $530 m\mu$ za drugi crveni oblik). Pored toga, za prvi crveni oblik uspeli smo da dokažemo da je to katjon na taj način što smo ga ekstrahovali u obliku soli sa perhlorat-jonom, dok za drugi crveni oblik to nismo uspeli da dokažemo.

Pitanje jonskog stanja drugog crvenog oblika predstavlja priličan problem. Mi smo prepostavili da se radi o hibridnom jonu, odnosno bipolarnom molekulu $H_2^+BFP^-$, koji je prema KOLTHOFF-u¹⁾ kod sulfo-ftaleina crvene boje, iz sledećih razloga:

SLIKA 4



Slika 4. — Ravnoteže u vodi: crveni katjon-crveni hibridni jon — bezbojni molekulski oblik — žuti anjon, predstavljene krivama $D = f(pC_H +)$. Minimum krive na $\lambda = 440 m\mu$ odgovara preovlađivanju bezbojnog molekulskog oblika H_2BFP u vodenom rastvoru. 4A — Svež rastvor; 4B — stanje posle 60 dana.

Figure 4. — Les équilibres dans la solution aqueuse: le cation rouge — l'ion-hybride rouge — la forme moléculaire incolore — l'anion jaune, représentées par les courbes $D = f(pC_H +)$. Le minimum de la courbe sur $\lambda = 440 m\mu$ correspond à la prédomination de la forme moléculaire incolore H_2BFP dans la solution aqueuse. 4A — La solution fraîche; 4B — l'état après 60 jours.

a) drugi crveni oblik ne daje katjonsku reakciju ekstrakcije kompleksa sa perhlorat-jonom kao prvi crveni oblik;

b) to nije neutralan molekul, jer bi kao takav trebalo da se ekstrahuje sa crvenom bojom u hloroformu (bar delimično);

c) stajanjem vodenih, odnosno sumporno-kiselih rastvora, samo se on pretvara postepeno u bezbojni molekulski oblik, dok prvi oblik ostaje stabilan (slika 4);

d) u prisustvu hloroforma drugi crveni oblik se brzo i skoro potpuno ekstrahuje u obliku bezbojnog molekulskog oblika H_2BFP i, što je najvažnije, pri tome ne dolazi do primetnog pomeranja pK ravnoteže za prvi crveni oblik, što bi ukazivalo na to da su drugi crveni oblik i bezbojni molekulski oblik u ovoj ravnoteži ekvivalentni po svojim jonskim stanjima;

e) u ovako jako kiselim sredinama anjonsko stanje za drugi crveni oblik nije verovatno.

Ostaje, dakle, pretpostavka da je to hibridni jon, što bi moglo prilično da objasni sve navedene činjenice. Protiv ove pretpostavke govori, međutim, to što Kogan²⁾ kaže da kod halogeniziranih sulfo-ftaleina opada sposobnost za građenje hibridnih jona.

Kvantitativno ispitivanje ravnoteže između dva crvena oblika pokazalo se takođe kao prilično delikatno.

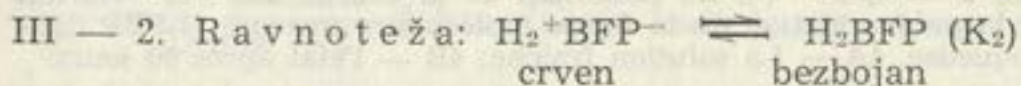
Danas još ne raspolažemo nekim sistemom merenja aciditeta u jako kiselim sredinama koji bi davao takvu skalu promene ove veličine na koju bi se lako mogla nadovezati skala sa pH . Skala aciditeta sa $pC_H +$, koju smo primenili kao merilo, očevidno može da posluži samo kao jedno aproksimativno merilo za ovu svrhu. Ova činjenica čini osnovnu teškoću u primeni navedenih metoda određivanja broja razmenjenih protona i pK ravnoteže, jer jako utiče na nagib krive $\log \frac{(HnI)}{(I)} = f(pC_H +)$.

Jonska jačina je jako velika i jako varira od jedne tačke do druge, pa se teško može govoriti o pK ravnoteže vezanom za jednu određenu jonsku jačinu.

ZDM strogo važi samo ako je učešće pojedinih komponenti u ravnoteži izraženo aktivitetima, a u spektrofotometriji operišemo sa koncentracijama. Zato se kod svih konstanti ravnoteža datih u ovoj studiji radi o tzv. »prividnim« konstantama, tj. konstantama izraženim pomoću koncentracija, a ne pomoću aktiviteta, koje strogo važe samo za datu jonsku jačinu.

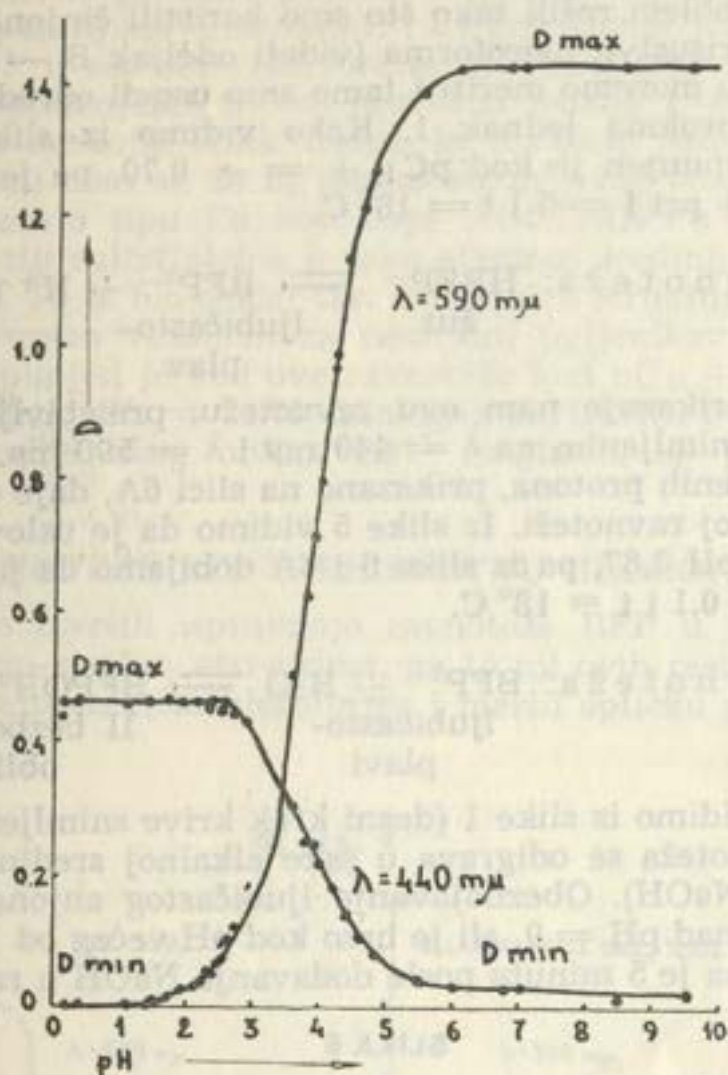
Uzimajući u obzir sve ovo, logično je što za broj protona razmenjenih u ovoj ravnoteži dobijamo suviše visoke vrednosti, koje se ne mogu prihvatiti.

Pored toga, kako vidimo iz slike 4A, kriva $D = f(pC_H +)$ za ovu ravnotežu nije u 18 M H_2SO_4 još potpuno dovršena, tako da za uslov $(HnI) = (I)$ možemo uzeti da je samo približno ispunjen kod $pC_H + = -1.23$, a pK_1 ove ravnoteže bio bi jednak: $pK_1 = -1.23n$. U svakom slučaju crveni katjon je prilično jaka kiselina.



I ova ravnoteža prikazana je na slici 4A desnim krakom krive $D = f(pC_H +)$, snimljenom na 530 m μ . Sva ograničenja koja smo menuli kod kvantitativnog ispitivanja prethodne ravnoteže važe i ovde. Isto tako i sve ono što je rečeno o jonskom stanju drugog crvenog oblika. Zbog toga je ovde teško govoriti o jednoj kiselinsko-

SLIKA



Slika 5. — Ravnoteža: HBFP⁻ — BFP²⁻ u vodi.

Figure 5. — L'équilibre: HBFP⁻ — BFP²⁻ dans la solution aqueuse.

baznoj ravnoteži i davati pK ravnoteže. Uostalom, kao i u prethodnom slučaju, i ovde smo za broj razmenjenih protona dobili suviše visoke vrednosti koje se ne mogu prihvatiti. Možemo jedino konstatovati da je uslov $(HnI) = (I)$, ukoliko se ovde ipak radi o protonskoj ravnoteži, ispunjen kod $pC_H + = -1.30$ kod svežih rastvora, pa bi i pK_2 bio jednak $pK_2 = -1.03n$. Stajanjem rastvora dva meseca ovaj se $pC_H +$ pomera za oko 7 jedinica na drugoj decimali prema većim (apsolutno) vrednostima (slika 4).

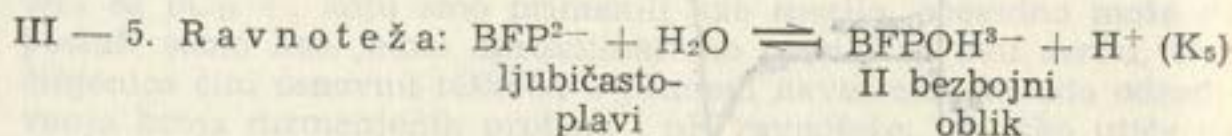
III — 3. Ravnoteža: $H_2BFP \rightleftharpoons HBFP^- + H^+ (K_1)$
bezbojan žut

Ova ravnoteža prikazana je takođe na slici 4A, krivom $D = f(pC_H +)$, snimljenom na $\lambda = 440 m\mu$. Iz toka krive vidimo da bezbojni oblik nastaje prilično sporo i da on preovlađuje između

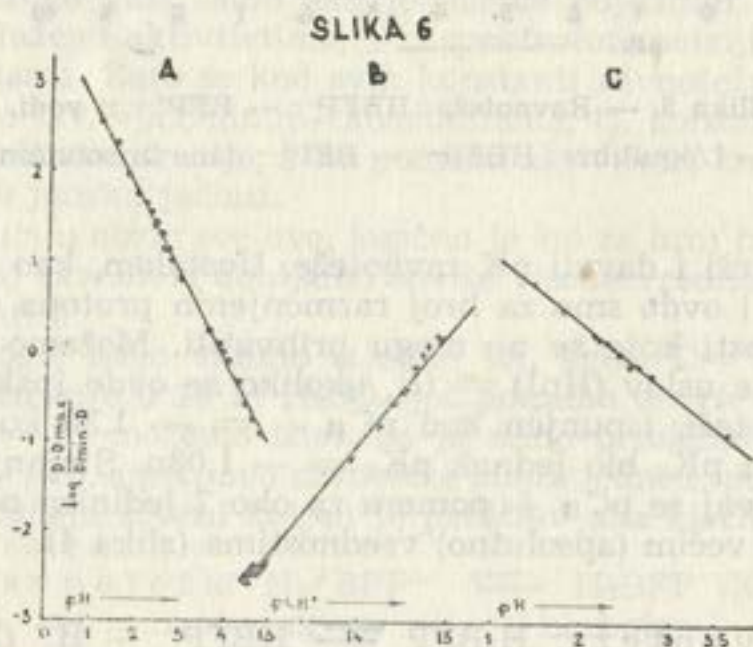
$pC_H + = -1$ i $-0,9$ kod svežih rastvora, dok se posle dva meseca stajanja proteže sve do $pC_H + = -0,7$ (slika 4). I ovde nam je određivanje broja razmenjenih protona dalo suviše visoke vrednosti, ali smo taj problem rešili tako što smo koristili činjenicu da se ova ravnoteža u prisustvu hloroforma (videti odeljak B — II) pomera u oblast pH koju možemo meriti i tamo smo uspeli odrediti da je broj razmenjenih protona jednak 1. Kako vidimo iz slike 4A, uslov $(HnI) = (I)$ ispunjen je kod $pC_H + = -0,70$, pa je prema tome $pK_3 = -0,70$, pri $I = 5$ i $t = 18^\circ C$.



Slika 5 prikazuje nam ovu ravnotežu, pretstavljenu krivama $D = f(pH)$, snimljenim na $\lambda = 440 m\mu$ i $\lambda = 590 m\mu$. Određivanje broja razmenjenih protona, prikazano na slici 6A, daje da je taj broj jednak 1 u ovoj ravnoteži. Iz slike 5 vidimo da je uslov $(HnI) = (I)$ ispunjen kod pH 3,87, pa iz slike 5 i 6A dobijamo da je $PK_4 = 3,83 \pm 0,09$ pri $I = 0,1$ i $t = 18^\circ C$.



Kao što vidimo iz slike 1 (desni krak krive snimljen na $\lambda = 590 m\mu$), ova ravnoteža se odigrava u jako alkalnoj sredini (koncentrovani rastvor NaOH). Obezbojavanje ljubičastog anjona počinje postepeno već iznad pH = 9, ali je brzo kod pH većeg od 12. Pomenuta kriva snimljena je 5 minuta posle dodavanja NaOH u rastvor. Nismo



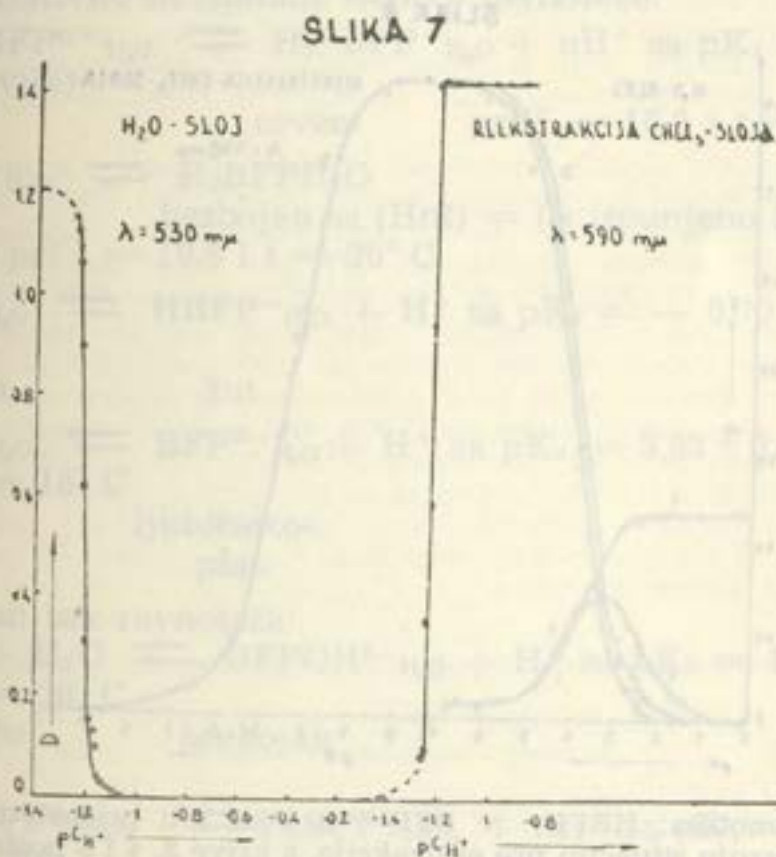
Slika 6. — Određivanje broja razmenjenih protona u ravnotežama: $HBFP^- - BFP^{2-}$ (6A); $BFP^{2-} - BFPOH^{3-}$ (6B); $H_2BFP \cdot CHCl_3 - HBFP^- - H_2O$ (6C).

Figure 6. — La détermination des nombres des protons échangés dans les équilibres: $HBFP^- - BFP^{2-}$ (6A); $BFP^{2-} - BFPOH^{3-}$ (6B); $H_2BFP \cdot CHCl_3 - HBFP^- - eau$ (6C).

se upuštali u detaljnije ispitivanje jonskog stanja ovog bezbojnog oblika. Konstatovali smo samo da se zakiseljavanjem rastvora on može kvantitativno prevesti ponovo u ljubičasti i žuti oblik BFP, što znači da je sa njima u ravnoteži i da predstavlja jedan od stabilnih oblika BFP u vodenim rastvorima. Isto tako smo odredili da je broj protona razmenjenih u ovoj ravnoteži jednak 1 (slika 6B). Prema tome ovaj bezbojni oblik trebao bi da bude jedan trovalentni anjon BFP. Čini nam se da bi jonsko stanje ovog bezbojnog oblika najviše odgovaralo tipu I'd koji daje KOLTHOFF¹⁾ kao najverovatniji jonski tip sulfoftaleina u jako alkalnoj sredini, a koji je takođe bezbojan. To bi bio slučaj tzv. karbinolne strukture sulfo-ftaleina, sa OH-grupom vezanom za centralni ugljenikov atom. Uslov $(HnI) = (I)$ ispunjen je kod ove ravnoteže kod $pC_H + = 14,70$, pa bi pK_5 bio jednak $pK_5 = 14,70$. Analogno KOLTHOFF-ovim razmatranjima, formula ovog oblika BFP mogla bi se predstaviti sa $BFPOH^{3-}$.

B. RAVNOTEŽE BFP U PRISUSTVU HLOROFORMA

Pošto smo izvršili ispitivanje ravnoteža BFP u vodenim, odnosno sumporno-kiselim rastvorima, po 10 ml ovih rastvora mućkali smo sa istom zapreminom hloroforma i merili optičku gustinu u oba sloja.



Slika 7. — Ravnoteža: crveni katjon (u vodi) — bezbojni oblik H_2BFP (u $CHCl_3$).
 Levo situacija u vodenom sloju, desno reekstrakcija hloroformnog sloja.
 Figura 7. — L'équilibre: le cation rouge (eau) — la forme incolore ($CHCl_3$).
 A gauche, la situation dans la couche aqueuse; à droite, la réextraction de la couche chloroformique.

I Ravnoteža: $\underset{\text{crven}}{\text{H}_{(2+n)}\text{BFP}^{n+}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underset{\text{bezbojan}}{\text{H}_2\text{BFP}} + n\text{H}^+ \text{ (K}_1')$

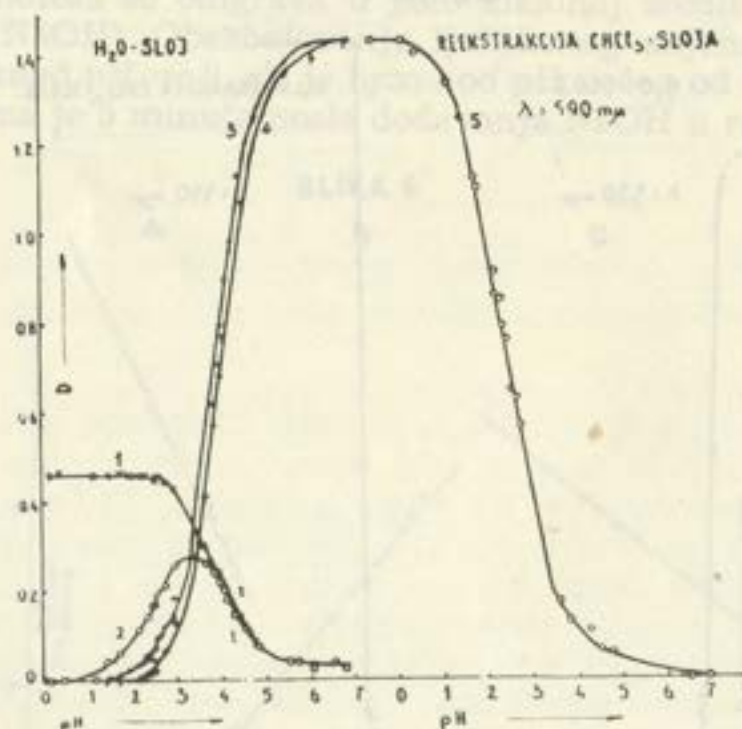
Slika 7 prikazuje ovu ravnotežu. Kako vidimo iz slike, drugi crveni oblik u ovoj reakciji skoro potpuno nestaje, tako da u ravnoteži imamo praktično samo crveni katjon i bezbojni molekulski oblik. Određivanje broja razmenjenih protona i ovde daje suviše visoke vrednosti koje se ne mogu prihvatiti. Uslov (HnI) = (I) ispunjen je kod $\text{pC}_\text{H} + = -1,22$, što praktično znači da je pK_1' jednako pK_1 , tj. da pri ekstrakciji nestaje samo hibridni jon, dok crveni katjon ostaje stabilan.

II Ravnoteža: $\underset{\text{bezbojan}}{\text{H}_2\text{BFP}} + \text{CHCl}_3 \rightleftharpoons \underset{\text{žut}}{\text{HBFP}} + \text{H}^+ \text{ (K}_3')$

Slika 8 prikazuje ovu ravnotežu u poređenju sa situacijom pre ekstrakcije. Vidimo prvo da se ova ravnoteža pomakla iz kisele oblasti u slabo kiselu oblast pH (slika 4A i 8). Iz slike takođe vidimo da ova ravnoteža praktično ne utiče na ravnotežu $\text{HBFP}^- \rightleftharpoons \text{BFP}^{2-}$ u vodi, tj. pK_4 ostaje skoro nepomeren. Uslov (HnI) = (I) ispunjen je kod $\text{pH} = 2,30$, a iz slike 6C dobijamo da je broj razmenjenih protona u ovoj ravnoteži jednak 1. Prema tome $\text{pK}_3' = 2,32 \pm 0,07$ pri $I = 0,1$ i $t = 18^\circ \text{C}$.

Ravnotežu $\text{BFP}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BFPOH}^{3-} + \text{H}^+$ nismo ispitali u prisustvu hloroforma.

SLIKA 8



Slika 8. — Ravnoteža: $\text{HBFP}^- - \text{BFP}^{2-}$ u vodi i u prisustvu hloroforma. Krive 1 i 3 prikazuju situaciju pre ekstrakcije, a krive 2, 4 i 5 posle ekstrakcije.

Levi krak krive 2 pretstavlja ravnotežu: $\text{H}_2\text{BFP} + \text{CHCl}_3 - \text{HBFP}^-$ voda, a kriva 5 pretstavlja reekstrakciju hloroformnog sloja.

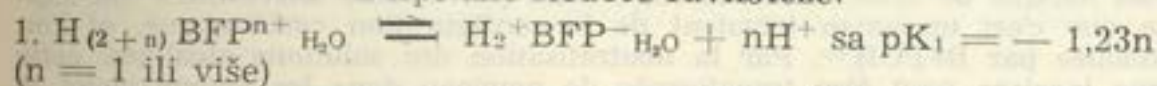
Figure 8. — L'équilibre: $\text{HBFP}^- - \text{BFP}^{2-}$ dans l'eau et en présence du chloroforme. Les courbes 1 et 3 donnent la situation avant l'extraction, et les 2, 4 et 5 après l'extraction. Le part gauche de la courbe 2 représente l'équilibre $\text{H}_2\text{BFP} + \text{CHCl}_3 - \text{HBFP}^-$ eau, et la courbe 5 la réextraction de la couche chloroformique.

ZAKLJUČAK

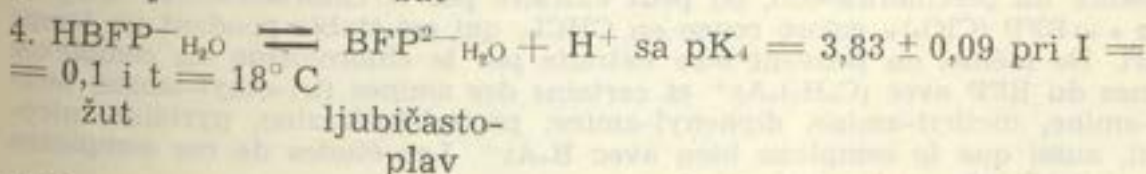
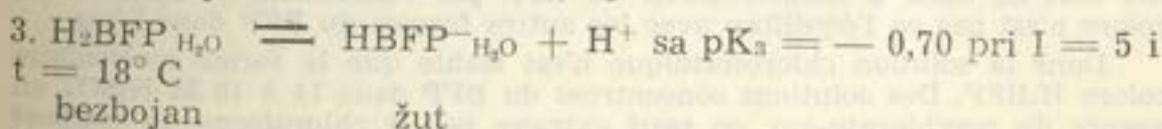
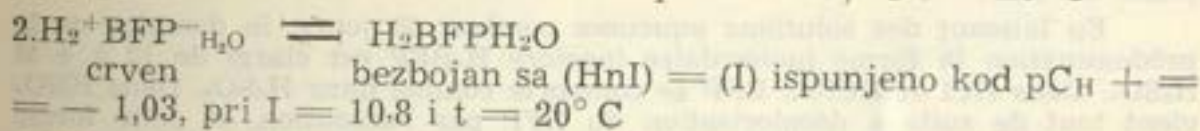
U vodenom rastvoru BFP se pojavljuje u šest stabilnih oblika: Od 18 do 14 M H_2SO_4 stabilan je prvi crveni oblik-crveni katjon $\text{H}_{(2+n)}\text{BFP}^{n+}$. Od 14 do 10 M H_2SO_4 stabilan je drugi crveni oblik-verovatno hibridni jon H^+BFP^- . Od 10 do 6 M H_2SO_4 preovlađuje bezbojni molekulski oblik H_2BFP . Od 6M H_2SO_4 do $\text{pH} = 3,5$ stabilan je jednovalentni žuti anjon HBFP^- . Od $\text{pH} = 3,5$ do $\text{pH} = 9$ stabilan je ljubičasto-plavi dvovalentni anjon BFP^{2-} koji iznad ovog pH postepeno, brže što je sredina alkalnija, prelazi u bezbojni oblik, verovatno trovalentni anjon karbinolne konfiguracije, koga predstavljamo sa BFPOH^{3-} . Stajanjem vodenih rastvora drugi crveni oblik i žuti anjon prelaze dalje u bezbojni molekulski oblik, tako da se oblast preovlađivanja ovog bezbojnog molekulskog oblika proširuje na oblast od 12 M do 4M H_2SO_4 posle stajanja od 60 dana.

U hloroformu je stabilan samo bezbojni molekulski oblik H_2BFP . Pored toga, izvesni organski katjoni npr. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ i razni amini daju bojene komplekse sa HBFP^- i BFP^{2-} anjonima koji se ekstrahuju u hloroformu sa žutom odnosno plavom bojom. Ekstrakcione ravnoteže ovih kompleksa biće posebno ispitane. Najzad crveni katjon se delimično ekstrahuje pomoću hloroforma u obliku kompleksa sa perhlorat-jonom, koji je u hloroformu crvene boje, a stabilan je samo kratko vreme.

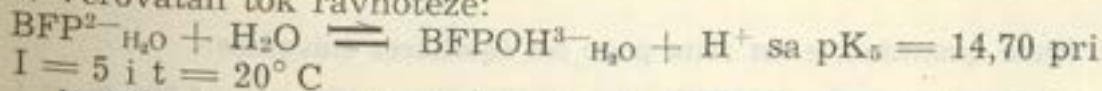
Kvantitativno su ispitane sledeće ravnoteže:



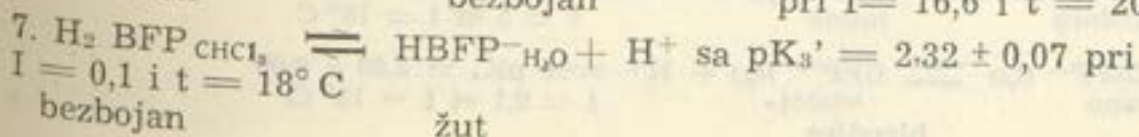
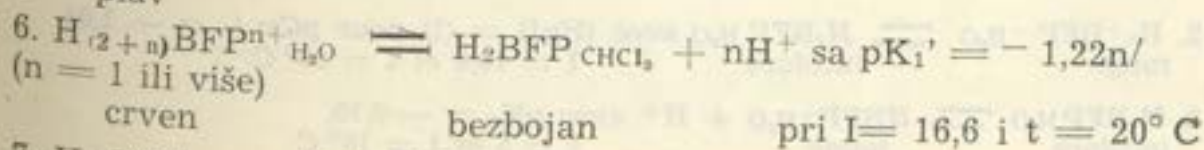
(n = 1 ili više) crven crven pri I = 16,9 i t = 20° C



5. Verovatan tok ravnoteže:



ljubičasto plav bezbojan



- 1) Kolthoff, J. Phys. Chem. 35 (1931) 1433.
- 2) Kogan, Hemija krasitelei, Goshimizdat 1956, str. 296

RESUME

L' étude spectrophotométrique des formes de l'indicateur bleu du bromophenol en solution aqueuse et chloroformique

Momir M. Savić

Bleu du bromo-phenol (BFP dans le texte), un produit de MERCK, dont la formule peut être symbolisée par H_2BFP , existe en solution aqueuse sous six formes stables. Depuis 18 à 14 M H_2SO_4 existe le cation rouge $H(2+n)BFP^{n+}$ ($n = 1$ ou plus), avec $\lambda_{max} = 540 m\mu$. De 14 à 10M H_2SO_4 prédomine la seconde forme rouge, probablement l'ion-hybride H_2+BFP^- , avec $\lambda_{max} = 530 m\mu$.

De 10 à 6 M H_2SO_4 prédomine la forme moléculaire incolore H_2BFP qui devient lentement et qui est relativement peu soluble dans l'eau, c'est-à-dire, les solutions aqueuses sont un peu troubles. Depuis 6 M H_2SO_4 à pH = 3,5 la forme stable est anion monovalent jaune $HBFP^-$, avec $\lambda_{max} 440 m\mu$, et du pH = 3,5 à pH = 9 existe anion bivalent violet-bleuâtre BFP^{2-} , avec $\lambda_{max} = 590 m\mu$. Au-dessus du pH 9, la forme violette passe progressivement dans une forme incolore, et ce virage est plus autant que le milieu est plus alcalin. L'état ionique de cette forme incolore n'est pas connue exactement -on suppose que c'est un anion trivalent de la configuration carbinolique, et l'on symbolise par $BFPOH^{3-}$. Par la neutralisation des solutions alcalines, cette forme incolore peut être transformée de nouveau dans les anions violet et jaune du BFP.

En laissant des solutions aqueuses pendant 60 jours, le domaine de la prédomination la forme moléculaire incolore H_2BFP est élargi de 12 à 4 M H_2SO_4 . Dans HCl et $HClO_4$, BFP se comporte comme dans H_2SO_4 . Dans HNO_3 vient tout de suite à décolorisation du BFP par l'oxydation, et cette forme incolore n'est pas en l'équilibre avec les autres formes du BFP dans l'eau.

Dans la solution chloroformique n'est stable que la forme moléculaire incolore H_2BFP . Des solutions concentrées du BFP dans 14 à 18 M H_2SO_4 , en présence du perchlorate-ion, on peut extraire par le chloroforme le composé $H(2+n)BFP(ClO_4)_n$ coloré rouge en $CHCl_3$, qui est stable pendant un temps court. De même, on peuvent être extraits par le chloroforme les complexes jaunes du BFP avec $(C_6H_5)_4As^+$ et certains des amines (tri-ethyl-amine, benzyl-amine, diethyl-amine, diphenyl-amine, phenyl-hydrazine, pyridine, nicotine), aussi que le complexe bleu avec R_4As^+ . Les études de ces complexes feront l'objet des autres mémoires.

L'étude quantitative est faite pour les équilibres suivantes:

1. $H(2+n)BFP^{n+} H_2O \rightleftharpoons H_2+BFP^- H_2O + nH^+$ avec $pK_1 = -1,23n$ ($n = 1$ rouge ou plus) $I = 16,9$ et $t = 20^\circ C$
2. $H_2+BFP^- H_2O \rightleftharpoons H_2BFP H_2O$ avec $(HnI) = (I)$ pour $pCH_1 = -1,03$ rouge incolore $I = 10,8$ et $t = 20^\circ C$
3. $H_2BFP H_2O \rightleftharpoons HBFP^- H_2O + H^+$ avec $pK_2 = -0,70$, incolore jaune $I = 5$ et $t = 18^\circ C$
4. $HBFP^- H_2O \rightleftharpoons BFP^{2-} H_2O + H^+$ avec $pK_3 = 3,83 \pm 0,09$ jaune violet-bleuâtre $I = 0,1$ et $t = 18^\circ C$

KOMPLEKSI TETRAFENIL-ARSONIJUMA S INDIKATOROM BROM-FENOL-PLAVIM

Spektrofotometrijska studija*)

Momir M. Savić

Katjon $(C_6H_5)_4As^+$ (dalje u tekstu R_4As^+), daje s indikatorom brom fenol-plavim (BFP) dve vrste kompleksa: žuti kompleks sa žutim anjonom $HBFP^-$ i plavi kompleks sa plavim anjonom BFP^{2-} . Oba se kompleksa lako ekstrahuju sa hloroformom. Zbog slabe stabilnosti u vodi ispitivanje ovih kompleksa moguće je samo u prisustvu hloroforma, tj. pomoću ekstrakcije. Spektrofotometrijskim metodama određeni su sastavi kompleksa i prividne konstante njihovih ekstrakcionih ravnoteža.

Ispitani su takođe čistoća i sastav soli tetra-fenil-arsonijum-hlorida i određene prividne konstante ekstrakcionih ravnoteža za komplekse: tetra-fenil-arsonijum-hlorid i tetra-fenil-arsonijum-acetat.

Kompleksi sa BFP iskorišćeni su za spektrofotometrijsko određivanje malih koncentracija R_4As^+ . Određivanje u obliku plavog kompleksa daje veći nagib.

EKSPERIMENTALNI DEO

Koristili smo tetra-brom-fenol-sulfon-ftalein proizvodnje MERCK, sa molekulskom težinom prema teorijskoj bruto-formuli $C_{19}H_{10}O_5Br_4S$ koja iznosi 670.01.

Upotrebljeni tetra-fenil-arsonijum-hlorid bio je proizvod firme FLUKA-BUCHS, sastava $(C_6H_5)_4AsCl \cdot 0,9HCl$ (90% u obliku hlorhidrata) i molekulske težine 451,589. Sastav i čistoća soli ispitani su u toku samog rada.

Vodeni rastvor brom-fenol-plavog pripreman je vaganjem indikatora i direktnim rastvaranjem u vodi, tako da je bio $10^{-4}M$.

*) Referisano na I Kongresu za čistu i primijenjenu kemiju Jugoslavije u Zagrebu, juna 1960.

Vodeni rastvor R_4As^+ dobijen je takođe odvagom soli tetra-fenil-arsonijum-hlorida i direktnim rastvaranjem u vodi, da bude $10^{-4}M$. Rastvor je bezbojan.

Tehnika rada. Po 10 ml vodenog rastvora željenog sastava ekstrahovano je sa po 10 ml hloroforma mućkanjem u toku 40 minuta, što se pokazalo kao dovoljno za uspostavljanje ekstrakcione ravnoteže. Merene su optičke gustine oba sloja.

Aparati. Optičke gustine rastvora merene su na spektrofotometru UNICAM SP-500, a pH rastvora pH-metrom RADIOMETAR, Copenhagen M 22. Mućkanja su vršena sa horizontalnom mućkalicom LABOR. Potenciometrijske titracije su vršene sa potenciometrima tipa J. Tacussel-Lion i Radiometer M 22, koji ima i potenciometrijsku skalu.

I. ISPITIVANJE SASTAVA I ČISTOĆE TETRA-FENIL-ARSONIJUM-HLORIDA

Pošto smo raspolagali sa tetra-fenil-arsonijum-hloridom na kome nije bio označen sastav, čistoća i molekulska težina preparata, morali smo prethodno ispitati sam reagens, da bi dalje mogli da pripremamo rastvore poznate koncentracije.

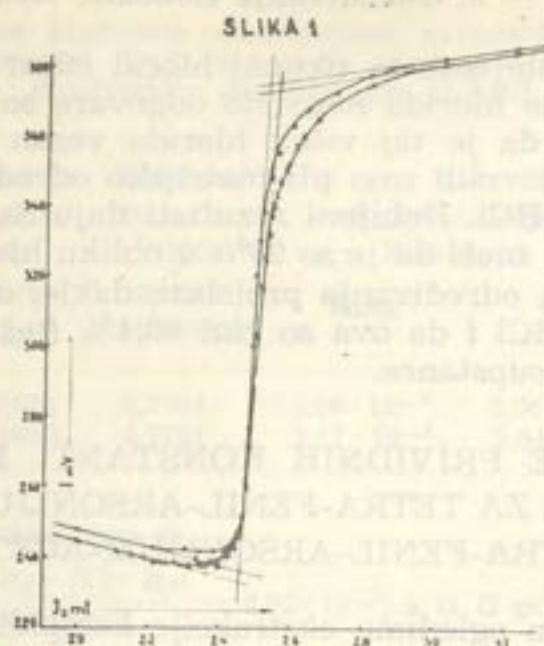
Za ovu svrhu poslužili smo se potenciometrijskom metodom Willard-Smith-a¹⁾ za direktnu titraciju katjona R_4As^+ sa rastvorom joda u kalijum-jodidu; zatim potenciometrijskom titracijom ukupnog hlorida pomoću standardnog rastvora srebro-acetata i srebrne elektrode, i, najzad, pH-metrijskom titracijom slobodne HCl.

I — 1. Potenciometrijska titracija tetra-fenil-arsonijuma

Metoda Willard-Smith-a zasniva se, prema autorima, na sledećoj reakciji: $R_4As^+ + J_2 + J^- \rightleftharpoons R_4AsJ_3$. Uslovi titracije zahtevaju da rastvor bude zasićen sa čvrstim NaCl i da se temperatura održava između 20° i $30^\circ C$. Kao indikatorska elektroda služila nam je pločasta platinska elektroda. Rezultati dve sukcesivne titracije prikazani su na slici 1. Iz njih proizlazi da so sadrži 97,2 moljskih procenata R_4As^+ .

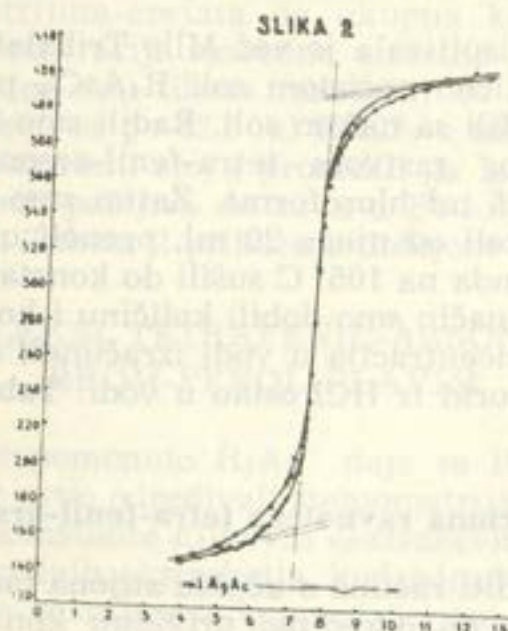
I — 2. Određivanje ukupnog hlorida

Određivanje ukupnog hlorida izvršili smo takođe potenciometrijski sa standardnim rastvorom srebro-acetata, uz srebrnu elektrodu kao indikator. Rastvor srebro-acetata dobili smo rastvaranjem srebro-oksida u sirćetnoj kiselini, a standardizovali ga potenciometrijskom titracijom standardnog rastvora HCl. Obe ove potenciometrijske titracije izveli smo s potenciometrom J. Tacussel-Lion. Radili smo sa srebro-acetatom, jer nam je isti bio potreban za kasnija određivanja. Slika 2 prikazuje dobijene rezultate za ukupni hlorid iz kojih proizlazi da je u ispitivanoj soli odnos $R_4As^+ : Cl^- = 1 : 1,90$.



Slika 1. — Potenciometrijsko određivanje R_4As^+ po metodi Willard-Smith. Sastav određivanog rastvora: 5 ml 0,04995 M rastvora R_4As^+ (vaganjem + 95 ml vode + 36 g. NaCl, $(J_2) = 0,00974$ M. Dva određivanja.

Figure 1. — La détermination potentiométrique du R_4As^+ par la méthode de Willard-Smith. La composition de la solution à doser: 5 ml 0,04995 M R_4As^+ (par pèse) + 95 ml H_2O + 36 g. NaCl. $(J_2) = 0,00974$ M. Deux déterminations.



Slika 2. — Potenciometrijsko određivanje ukupnog hlorida u soli tetra-fenil-arsonijum-hlorid. 2 ml 0,097 M rastvora soli titrovano sa 0,04886 M srebro-acetatom.

Figure 2. — La détermination potentiométrique du chlorure totale dans le sel tetra-phenyl-arsonium-chloride. 2 ml 0,097 M solution du sel titrée par 0,04886 M acetate d'argent. Deux déterminations.

I — 3. Određivanje slobodne HCl

Iz rezultata dobijenih za ukupni hlorid izlazi da naša so sadrži skoro dva puta više hlorida nego što odgovara soli sastava R_4AsCl . Prepostavili smo da je taj višak hlorida vezan kao hlor-hidrat i da bi to proverili izvršili smo pH-metrijsko određivanje eventualno prisutne slobodne HCl. Dobijeni rezultati daju da je odnos $R_4As^+ : HCl = 1 : 0,90$, što znači da je so 90% u obliku hlor-hidrata.

Iz sva tri naša određivanja proizlazi, dakle, da naša so ima sastav $R_4AsCl \cdot 0,9HCl$ i da ova so čini 96,4% (težinski) od ukupnog sastava ispitivane supstance.

II ODREĐIVANJE PRIVIDNIH KONSTANTI EKSTRAKCIONIH RAVNOTEŽA ZA TETRA-FENIL-ARSONIJUM-HLORID I TETRA-FENIL-ARSONIJUM-ACETAT

Pošto u daljim ogledima ekstrakcije kompleksa R_4As^+ sa BFP dolaze u obzir i sporedne reakcije ekstrakcije R_4As^+ u obliku R_4AsCl i R_4AsX (gde je $X =$ anjon tampona), morali smo da ispitamo uticaj koji ove sporedne ekstrakcije mogu da vrše na glavnu ekstrakciju, tj morali smo da odredimo prividne konstante ovih sporednih ekstrakcionih ravnoteža. Od tamponskih smeša ograničili smo se na acetatni tampon, pa smo određivali konstantu ekstrakcione ravnoteže samo za R_4AsAc .

II — 1. Ekstrakciona ravnoteža tetra-fenil-arsonijum-hlorida

Ovu ravnotežu ispitivala je već Mlle Tribalat (2). Međutim, ona je raspolaga sa prilično nečistom soli R_4AsCl , pa smo to određivanje još jednom izvršili sa našom soli. Radili smo tako što smo 50 ml $4,86 \cdot 10^{-2}M$ vodenog rastvora tetra-fenil-arsonijum-hlorida mućkali 20 minuta sa 25 ml hloroforma. Zatim smo odvojili i procedili hloroformni sloj, uzeli od njega 20 ml, preneli u Pt-šolju i pažljivo isparili do suva, a onda na $105^\circ C$ sušili do konstantne težine i merili kao R_4AsCl . Na taj način smo dobili količinu i koncentraciju R_4AsCl u hloroformu, a koncentracija u vodi izračunali smo iz razlike, uzimajući da je sav hlorid iz HCl ostao u vodi. Tabela 1 prikazuje dobijene rezultate.

II— 2. Ekstrakciona ravnoteža tetra-fenil-arsonijum-acetata

Da bi mogli voditi računa o učešću anjona tampona u ekstrakciji R_4As^+ , morali smo da odredimo prividnu konstantu ekstrakcione ravnoteže R_4As^+ bar za jednu tamponsku smešu. Uzeli smo kao anjon acetat jer nam je on najviše odgovarao za kasniji rad.

Prvo smo pH-metrijskom titracijom sa standardnim rastvorom NaOH odredili višak sirćetne kiseline u rastvoru srebro-acetata. Ovim određivanjem našli smo da je koncentracija slobodne sirćetne kiseline u rastvoru srebro-acetata jednaka $0,3360 M$.

Tabela 1

Određivanje prividne konstante ekstrakcione ravnoteže kompleksa R_4AsCl .
 La détermination de la constante apparente de l'équilibre
 d'extraction du complexe R_4AsCl .

Količina R_4AsCl 0,9HCl u vodi pre ek- strakcije	Količina u H_2O -slo- ju posle ekstrakcije		Količina R_4AsCl u $CHCl_3$ posle ekstrakcije	Koncentracija posle ekstrakcije		
	R_4AsCl	Cl		R_4As^+	Cl ⁻	R_4AsCl
1,0974 g	0,2472	0,0985	0,7704	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \cdot 10^{-2}$	$7,36 \cdot 10^{-2} M$
1,0974 g	0,2454	0,0983	0,7722	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-2}$	$7,38 \cdot 10^{-2} M$

Iz prve probe dobijamo za:

$$K' = \frac{[R_4As^+]_{H_2O} \cdot [Cl^-]_{H_2O}}{[R_4AsCl]_{CHCl_3}} = 8,92 \cdot 10^{-3}, \text{ a iz II probe:}$$

$$K' = 8,80 \cdot 10^{-3}. \text{ Srednja vrednost: } K' = 8,86 \cdot 10^{-3} \text{ pri } I = 0,07 \text{ i } t = 18^\circ C$$

Iz potenciometrijske titracije ukupnog hlorida sa rastvorom srebro-acetata (viditi I-2) znamo u kome odnosu treba pomešati rastvore tetra-fenil-arsonijum-hlorida i srebro-acetata pa da sav hlorid i svo srebro budu istaloženi kao $AgCl$. Pomešali smo, dakle, 50 ml 0,097 M $R_4AsCl \cdot 0,9HCl$ sa 188,75 ml 0,04884 M srebro-acetata i istaložen $AgCl$ odvoji cedjenjem. Da bi ravnotežu pomerili u pravcu ekstrakcije acetata i da bi radili na određenom pH, u filtrat smo dodali još toliko natrijum-acetata da ukupna koncentracija acetata bude jednaka koncentraciji slobodne sirćetne kiseline iz rastvora srebro-acetata. Zatim smo filtrat razblažili do 250 ml i po 125 ml ovog rastvora mućkali sa po 62,5 ml $CHCl_3$ u toku 20 minuta. Odvojili smo zatim hloroformni sloj i procedili ga, a onda smo po 50 ml ovog rastvora isparili pažljivo do suva u Pt-šolji, sušili na $105^\circ C$ i merili kao R_4AsAc . Tabela 2 prikazuje dobijene rezultate.

III KOMPLEKSI TETRAFENIL-ARSONIJUMA SA BROM-FENOL-PLAVIM

Kao što je već pomenuto R_4As^+ daje sa BFP dva kompleksa: žuti i plavi. Mi smo prvo određivali stehiometrijski sastav kompleksa a zatim i prividne konstante njihovih ekstrakcionih ravnoteža. Da bi smanjili uticaj sporednih ekstrakcija, kod određivanja sastava kompleksa radili smo sa smanjenom koncentracijom tampona.

III— 1. Određivanje stehiometrijskog sastava kompleksa

Stehiometrijski sastav kompleksa R_4As^+ sa BFP odredili smo na dva načina: 1. metodom kontinualnih varijacija i 2. metodom molskih odnosa.

Tabela 2

Određivanje prividne konstante ekstrakcione ravnoteže za kompleks R_4AsAc
 La détermination de la constante apparente de l'équilibre
 d'extraction du complexe R_4AsAc

Količina R_4AsAc u 125 ml vo- de pre ekstrakcije	Količina R_4AsAc u $CHCl_3$ posle ekstrakcije	Količina R_4AsAc u vodenom sloju po- sle ekstr.	Koncentracija posle ekstrakcije			pH posle
			R_4As^+ u vodenom sloju posle ekstrakcije	Ac^- u vodenom sloju posle ekstrakcije	R_4AsAc u hloroform- nom sloju posle ekstrakcije	
1,0749 g	0,7934	0,2815	$5,09 \cdot 10^{-3}$	$2,511 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{-2} M$	4,63
1,0749 g	0,8087	0,2662	$4,82 \cdot 10^{-3}$	$2,513 \cdot 10^{-3}$	$2,925 \cdot 10^{-2} M$	4,63

Iz I probe dobijamo:

$$K' = \frac{[R_4As^+]_{H_2O} \cdot [Ac^-]_{H_2O}}{[R_4AsAc]_{CHCl_3}} = 4,45 \cdot 10^{-2}, \text{ a iz II:}$$

$K' = 4,13 \cdot 10^{-2}$. Srednja vrednost $K' = 4,29 \cdot 10^{-2}$ pri pH = 4,63 i I = 0,25,
 $t = 18^\circ C$

III — 1—1. Metoda kontinualnih varijacija

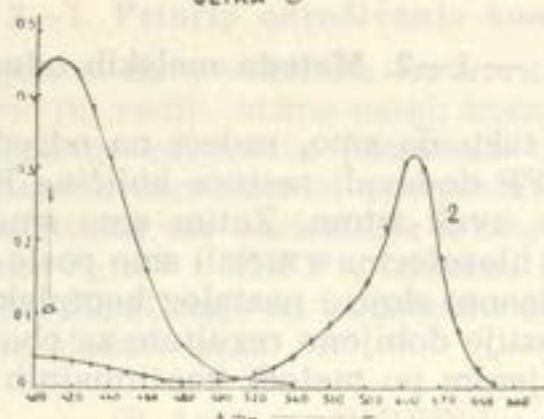
Uspešna primena Job-ove³⁾ metode kontinualnih varijacija za određivanje koeficijenata reakcije, odnosno sastava kompleksa u rastvorima, podleže raznim ograničenjima od kojih su dva važnija: 1.) u primenjenim radnim uslovima treba da se gradi samo jedan stabilan kompleks između reagujućih supstanci i 2.) kvantitativnost sporednih reakcija u kojima učestvuju reagujuće supstance ili nastali kompleks treba da je zanemarljiva u poređenju sa kvantitativnošću glavne reakcije.

Mi smo imali slučaj građenja dva različita kompleksa između reagujućih supstanci, ali pod različitim eksperimentalnim uslovima. Naime, žuti kompleks nastaje samo u slabo kiseloj sredini, a plavi u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini. Ova razlika nam je omogućila da metodom kontinualnih varijacija odredimo sastav oba kompleksa, birajući za izvođenje metode pogodnog pH. Isto tako, prethodni proračuni su nam pokazali da ako su konstante ovih kompleksa reda veličine 10^{-6} za žuti, odnosno 10^{-12} za plavi kompleks, onda možemo kod određivanja sastava kompleksa zanemariti uticaj sporednih reakcija ekstrakcije R_4As^+ u obliku R_4AsCl i R_4AsAc , pod eksperimentalnim uslovima pod kojima smo radili.

Kod izvođenja ove metode za svaki kompleks smo pripremali po 9 smeša rastvora R_4As^+ i BFP u kojima je odnos BFP: R_4As^+ bio 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 i 9:1. Oglede za žuti kompleks izvodili smo sa acetatnim tamponom, a kod plavog kompleksa tamponiranje smo vršili s amon-acetatom. Od svake smeše uzimali smo po 10 ml rastvora i mućkali po 20 minuta sa po 10 ml hlороfor-

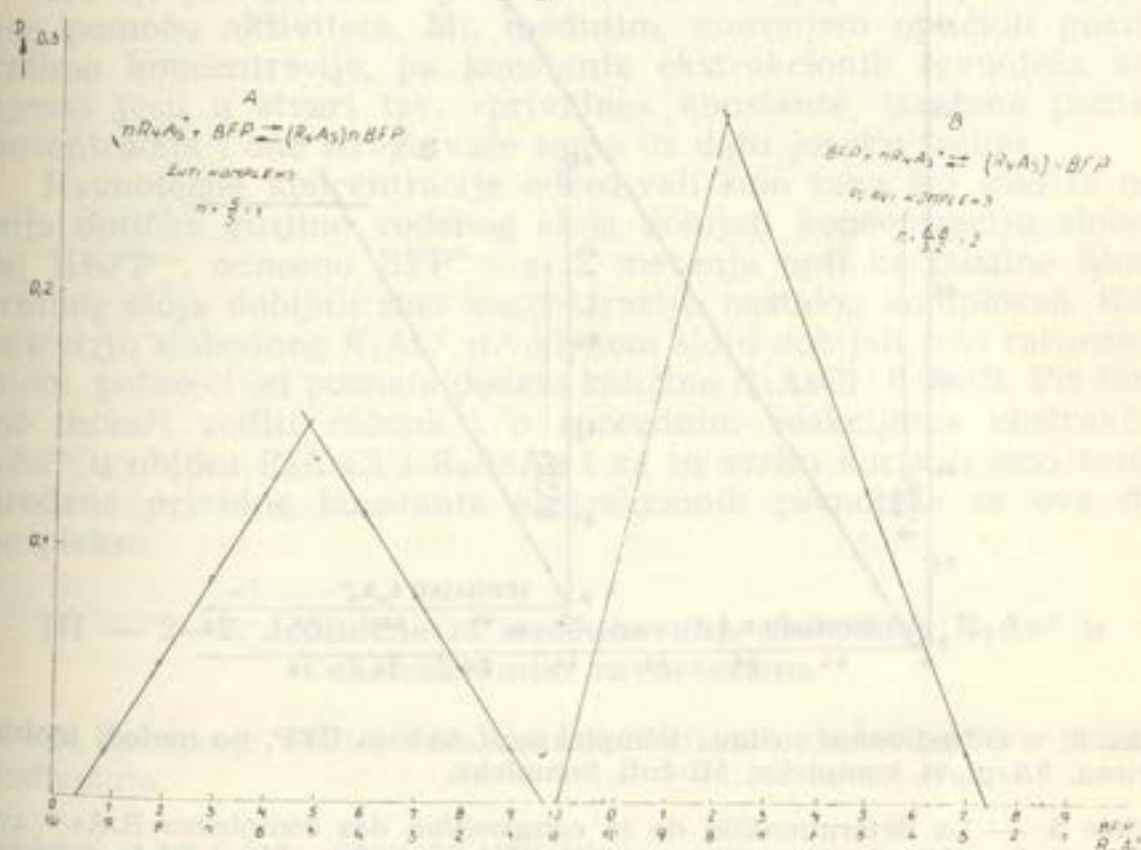
ma. Da bi mogli da pratimo koncentraciju nastalog kompleksa u hloroformu merenjem njegove optičke gustine, snimili smo prethodno spektar apsorpcije oba kompleksa u hloroformnim rastvorima (slika 3). Koncentraciju žutog kompleksa pratili smo merenjem nje-

SLIKA 3



Slika 3. — Spektri apsorpcije hloroformnih rastvora kompleksa $R_4AsHBFP$ (kriva 1) i $(R_4As)_2BFP$ (kriva 2).

Figure 3. — Les spectres d'absorption des complexes $R_4AsHBFP$ (courbe 1) et $(R_4As)_2BFP$ (courbe 2).



Slika 4. — Određivanje sastava kompleksa R_4As^+ sa BFP po metodi kontinualnih varijacija. 4A—žuti kompleks; 4B—plavi kompleks.

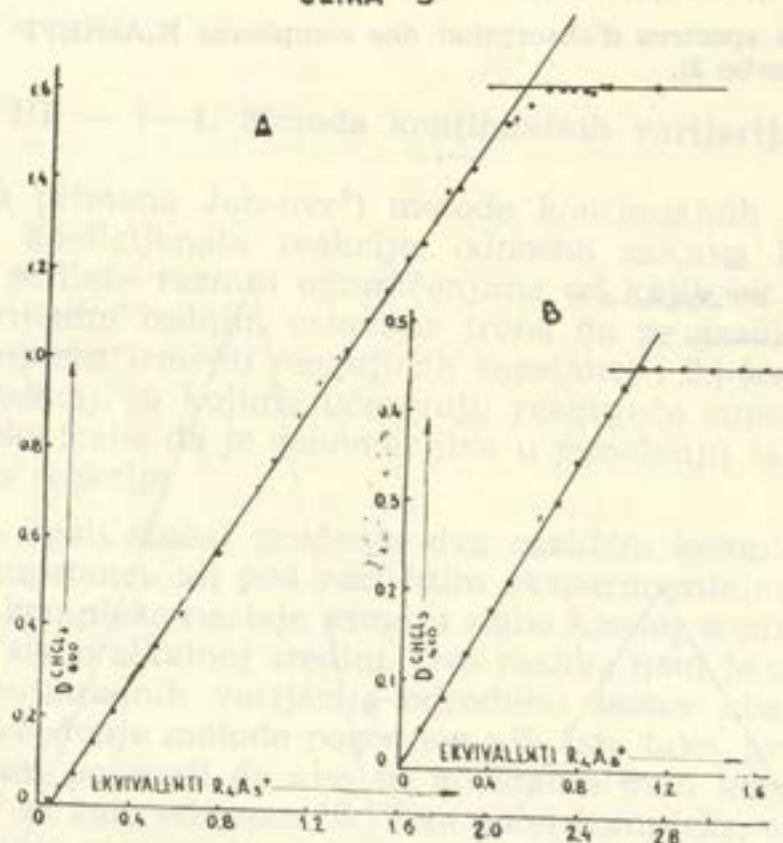
Figure 4. — La détermination de la composition des complexes du R_4As^+ avec BFP, par la méthode des variations continues. 4A—le complexe jaune; 4B—le complexe bleu.

gove optičke gustine u hloroformu na talasnoj dužini od 410 m μ (λ max za žuti kompleks), a koncentraciju plavog kompleksa merenjem njegove optičke gustine na talasnoj dužini od 600 m μ (λ max za plavi kompleks). Dobijeni rezultati za sastav kompleksa prikazani su na slici 4. Iz njih jasno proizlazi da žuti kompleks ima sastav 1 : 1, tj. R_4As HBFP, a plavi kompleks 2 : 1, tj. $(R_4As)_2BFP$.

III — 1—2. Metoda molskih odnosa

Postupili smo tako da smo, radeći na određenim pH, na konstantnu količinu BFP dodavali rastuće količine R_4As^+ , održavajući ukupnu zapreminu uvek istom. Zatim smo smeše ekstrahovali sa istim zapreminama hloroforma i merili smo posle ekstrakcije optičku gustinu BFP u vodenom sloju i nastalog kompleksa u hloroformnom sloju. Slika 5 prikazuje dobijene rezultate za oba kompleksa, koji se slažu sa onim dobijenim po metodi kontinualnih varijacija.

SLIKA 5



Slika 5. — Određivanje sastava kompleksa R_4As^+ sa BFP, po metodi molskih odnosa. 5A-plavi kompleks; 5B-žuti kompleks.

Figure 5. — La détermination de la composition des complexes R_4As^+ avec BFP, par la méthode des ratios molaires 5A-le complexe bleu; 5B-le complexe jaune.

Prema tome, žutom kompleksu odgovara sastav $R_4AsHBFP$, a plavom $(R_4As)_2BFP$.

III — 2. Određivanje prividnih konstanti ekstrakcionih ravnoteža kompleksa $R_4AsHBFP$ i $(R_4As)_2BFP$

Određivanje ovih konstanti izvodili smo na osnovu ZDM, vodeći računa i o svim sporednim reakcijama u kojima reagujuće supstance učestvuju.

III — 2—1. Princip određivanja konstanti

Polazeći od činjenice da u vodenom rastvoru, u oblasti koncentracija sa kojima smo mi radili, nismo mogli konstatovati nastajanje ovih kompleksa, nego se ravnoteža pomerala u pravcu njihovog građenja tek u prisustvu hloroforma, pretpostavili smo da se nagrađeni kompleks praktično sav ekstrahuje u hloroform, a da u vodi ostaju praktično samo R_4As^+ i $HBFP^-$, odnosno BFP^{2-} koji nisu izreagovali. Na toj bazi ZDM daje za konstantu ekstrakcione ravnoteže žutog kompleksa sledeći izraz:

$$K'_1 = \frac{[R_4As^+]_{H_2O} \cdot [HBFP^-]_{H_2O}}{[R_4AsHBFP]_{CHCl_3}}$$

a za plavi kompleks izraz:

$$K'_2 = \frac{[R_4As^+]_{H_2O} \cdot [BFP^{2-}]_{H_2O}}{[(R_4As)_2BFP]_{H_2O}}$$

Gornje jednačine strogo važe ako su reagujuće supstance izražene pomoću aktiviteta. Mi, međutim, merenjem optičkih gustina pratimo koncentracije, pa konstante ekstrakcionih ravnoteža koje dajemo jesu u stvari tzv. »prividne« konstante, izražene pomoću koncentracija i one strogo važe samo uz datu jonsku jačinu.

Ravnotežne koncentracije određivali smo tako što smo iz merenja optičke gustine vodenog sloja dobijali koncentraciju slobodnog $HBFP^-$, odnosno BFP^{2-} , a iz merenja optičke gustine hloroformnog sloja dobijali smo koncentraciju nastalog kompleksa. Koncentraciju slobodnog R_4As^+ u vodenom sloju dobijali smo računskim putem, polazeći od poznate dodate količine $R_4AsCl \cdot 0,9HCl$. Pri tome smo morali voditi računa i o sporednim reakcijama ekstrakcije R_4As^+ u obliku R_4AsCl i R_4AsAc i za tu svrhu koristili smo ranije određene prividne konstante ekstrakcionih ravnoteža za ova dva kompleksa.

III — 2—2. Jedinične za izračunavanje slobodnog R_4As^+ u ekstrakcionim ravnotežama

Za dobijanje ovih jednačina koristili smo sledeći sistem oznaka i jednačina:

O p š t e o z n a k e: poznate veličine

a = ukupna koncentracija $R_4AsCl \cdot 0,9HCl$ u smeši,

b = koncentracija $R_4AsHBFP$, odnosno $(R_4As)_2BFP$ u hloroformnom sloju posle ekstrakcije,

c = ukupna koncentracija Cl^- u smeši = 1,9a,

d = koncentracija acetatnog jona u vodenom sloju posle ekstrakcije.
 $K'_{RAC} = 4,29 \cdot 10^{-2} =$ prividna konstanta ekstrakcione ravnoteže
 R_4AsAc ,
 $K'_{RCI} = 8,86 \cdot 10^{-2} =$ prividna konstanta ekstrakcione ravnoteže
 R_4AsCl .

O p š t e o z n a k e: nepoznate veličine

x = koncentracija R_4AsCl u $CHCl_3$ -sloju posle ekstrakcije,
 y = koncentracija R_4AsAc u $CHCl_3$ -sloju posle ekstrakcije,
 z = tražena koncentracija slobodnog R_4As^+ u H_2O -sloju posle ekstrakcije.

Sistem jednačina za žuti kompleks

Imamo tri jednačine sa tri nepoznate:

$$\frac{z \cdot d}{y} = K'_{RAC} = 4,29 \cdot 10^{-2} \text{ (I)} \quad \frac{z(c-x)}{x} = K'_{RCI} = 8,86 \cdot 10^{-2} \text{ (II)}$$

$$x + y + z = a - b \text{ (III)}$$

Radni uslov: koncentracija slobodnog acetatnog jona u svim smešama za žuti kompleks konstantna je u toku određivanja i iznosi: $d = 2,6 \cdot 10^{-3}$ gram-jona/l. Ovaj radni uslov ispunjen je dodavanjem u smešu odgovarajuće količine tamponske smeše u kojoj je odnos $HAc : Ac^- = 50 : 1$. Aciditet svih rastvora održavan je u granicama $pH = 3,06 \pm 0,01$ prosečno.

Iz jednačine (I) dobijamo pod ovim uslovima: $z = 16,5y$, a uvrštavanjem ove vrednosti u jediničnu (II) dobijamo:

$$y = \frac{x \cdot K'_{RCI}}{16,5 \cdot (c-x)} \quad \text{i} \quad z = \frac{x \cdot K'_{RCI}}{c-x}$$

Dalje, zamenjivanjem ovih vrednosti za y i z u jednačini, (III) dobijemo za x : $x = \frac{c(a-b)}{c + 1,06K'_{RCI} + a-b}$ i najzad traženi izraz

$$\text{za } z: z = \frac{x \cdot K'_{RCI}}{c-x} = \frac{(a-b) \cdot K'_{RCI}}{1,06K'_{RCI} + c}$$

U oblasti koncentracija tetra-fenil-arsonijum-hlorida sa kojima smo radili koncentracija hlorida može da se zanemari prema izrazu $1,06 \cdot K'_{RCI}$, pa se gornji izraz za z dalje uprošćava: (R_4As^+) slobodan u vodi $= z = \frac{a-b}{1,06} = \frac{[R_4AsCl] \cdot 0,9[HCl]_T - [R_4AsHBF_4]_{CHCl_3}}{1,06}$

Sistem jednačina za plavi kompleks

I ovde imamo tri jednačine sa tri nepoznate:

$$\frac{z \cdot d}{y} = K'_{RAC} = 4,29 \cdot 10^{-2} \text{ (I)}; \quad \frac{z(c-x)}{x} = K'_{CI} = 8,86 \cdot 10^{-2} \text{ (II)}$$

$$x + y + z = a - 2b \text{ (III)}$$

Radni uslov: koncentracija slobodnog acetatnog jona u vodenom sloju u svim smešama konstantna i jednaka $d = 10^{-1}$ gram—

jona/l. Iz jednačine (I), pod ovim uslovima, dobijamo: $z = 0,429y$, a uvrštavanjem ove vrednosti u jednačinu (II) imamo:

$$y = \frac{x \cdot K'_{\text{RCl}}}{0,429(c-x)} \text{ i } z = \frac{x \cdot K'_{\text{RCl}}}{c-x}$$

Daljim zamenjivanjem ovih vrednosti za y i z u jednačinu (III) dobijamo izraz za x : $x = \frac{c(a-2b)}{c + 3,33 \cdot K'_{\text{RCl}} + a-2b}$ i najzad za z :

$$z = \frac{x \cdot K'_{\text{RCl}}}{c-x} = \frac{(a-2b) \cdot K'_{\text{RCl}}}{c + 3,33 \cdot K'_{\text{RCl}}}. \text{ I ovde se koncentracija}$$

ukupnog hlorida može zanemariti prema izrazu $3,33 \cdot K'_{\text{RCl}}$, pa se izraz za z dalje uprošćava:

$$(\text{R}_4\text{As}^+) \text{ slobodan u vodi} = z = \frac{a-2b}{3,33} = \frac{[\text{R}_4\text{AsCl} \cdot 0,9\text{HCl}]_{\text{T}}}{3,33} - \frac{2[\text{R}_4\text{As}]_2 \text{ BFP/CHCl}_3}{3,33}$$

Radni uslov za konstantnu koncentraciju acetata u vodenom sloju ispunjen je tako što je u sve smeše dodavano toliko rastvora amon- acetata da koncentracija acetata bude jednaka 10^{-1} gram-jona/l.

III — 2—3. Izračunavanje konstanti

Početne koncentracije BFP i tetra-fenil-arsonijum-hlorida bile su nam poznate. Koncentracije HBFP^- —jona, odnosno BFP^{2-} —jona, određivali smo iz optičke gustine vodenog sloja posle ekstrakcije. Koncentraciju nastalih kompleksa određivali smo iz optičke gustine hloroformnog sloja posle ekstrakcije, a koncentraciju slobodnih R_4As^+ —jona dobijali smo računski na osnovu gornjih jednačina. Na osnovu svih tih podataka izračunali smo prividne konstante ekstrakcionih ravnoteža za oba kompleksa pomoću izraza ZDM (ranije datih) primenjenih na ove ravnoteže.

Eksperimentalno smo određivanje izvodili tako što smo uzimali smešu koja nam je pružala najbolje uslove merenja optičke gustine u oba sloja, pripremili više proba identičnog sastava i ekstrahovali vodeni rastvor sa istom zapreminom hloroforma, mučkajući 40 minuta. Zatim smo merili optičke gustine i na osnovu njih izračunavali koncentracije supstanci.

Rezultati dobijeni za konstantu ekstrakcione ravnoteže žutog kompleksa prikazani su u tabeli 3, a za plavi kompleks u tabeli 4.

Dakle, prividna konstanta ekstrakcione ravnoteže žutog kompleksa R_4AsHBFP iznosi: $K'_1 = 4,12 \pm 1,27 \cdot 10^{-7}$ pri $\text{pH} = 3,06$ i pri jonskoj jačini $I = 0,0026$ i $t = 18^\circ \text{C}$, a prividna konstanta ekstrakcione ravnoteže plavog kompleksa $(\text{R}_4\text{As})_2\text{BFP}$ iznosi:

$$K'_2 = 7,39 \pm 1,09 \cdot 10^{-12} \text{ pri } \text{pH} = 6,95 \text{ i jonskoj jačini } I = 0,1 \text{ i } t = 18^\circ \text{C}.$$

Tabela 3

Određivanje prividne konstante ekstrakcije ravnoteže za R₄AsHBFP
La détermination de la constante apparente de l'équilibre d'extraction
pour R₄AsHBFP

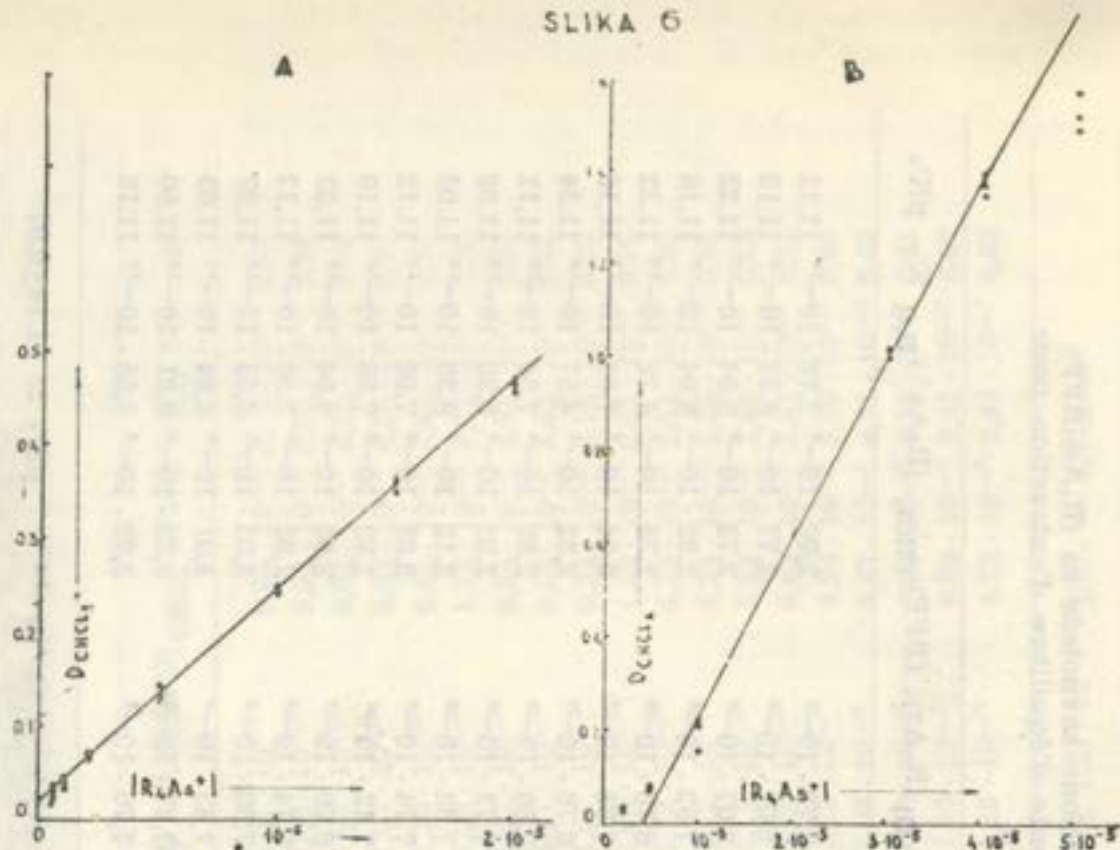
(BFP) _T (R ₄ AsCl (Cl ⁻) τ (Ac ⁻) H ₂ O 0,9HCl/T	pHposle pHaprès	HBFP- (H ₂ O) (R ₄ AsHBFP) CHCl ₃	(R ₄ As ⁺) H ₂ O	K'	pK'
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	9,24 · 10 ⁻⁷	5, 8 · 10 ⁻⁷ 6,32
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	9,92 · 10 ⁻⁷	5,75 · 10 ⁻⁷ 6,24
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	8,02 · 10 ⁻⁷	4,35 · 10 ⁻⁷ 6,36
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	8,02 · 10 ⁻⁷	4,26 · 10 ⁻⁷ 6,37
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	6,41 · 10 ⁻⁷	3,42 · 10 ⁻⁷ 6,47
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	1,11 · 10 ⁻⁶	3,37 · 10 ⁻⁷ 6,20
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	9,24 · 10 ⁻⁷	4,61 · 10 ⁻⁷ 6,34
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	5,64 · 10 ⁻⁷	3,03 · 10 ⁻⁷ 6,52
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	9,24 · 10 ⁻⁷	5,13 · 10 ⁻⁷ 6,29
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	1,22 · 10 ⁻⁶	6,97 · 10 ⁻⁷ 6,16
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	4,72 · 10 ⁻⁷	2,51 · 10 ⁻⁷ 6,60
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	4,24 · 10 ⁻⁷	2,26 · 10 ⁻⁷ 6,65
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	5,28 · 10 ⁻⁷	2,96 · 10 ⁻⁷ 6,53
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	9,62 · 10 ⁻⁷	5,97 · 10 ⁻⁷ 6,22
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	4,24 · 10 ⁻⁷	2,20 · 10 ⁻⁷ 6,66
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	8,47 · 10 ⁻⁷	4,74 · 10 ⁻⁷ 6,32
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	6,03 · 10 ⁻⁷	3,12 · 10 ⁻⁷ 6,51
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	6,60 · 10 ⁻⁷	3,42 · 10 ⁻⁷ 6,47
2 · 10 ⁻⁵	1,165 · 10 ⁻⁵	2,21 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	4,72 · 10 ⁻⁷	2,34 · 10 ⁻⁷ 6,63
Srednja vrednost La valeur moyenne	pH = 3,06 ± 0,01 K' = 4,12 ± 1,27 · 10 ⁻⁷ pK' = 6,41 ± 0,14				

Tabela 4

Određivanje prividne konstante ekstrakcije ravnoteže za $(R_4As)_2BFP$
 La détermination de la constante apparente d'équilibre d'extraction pour
 $(R_4As)_2BFP$

$(BFP)T$ $(R_4AsCl. (Cl^-)T (Ac^-)H_2O$ 0,9HCl/T	pH_{posle} $pH_{après}$	$(BFP)^{-2}$ (H_2O) $(R_4As)_2$ (BFP) $CHCl_3$ $(R_4As^+)H_2O$ K' pK'
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,99 $7,18 \cdot 10^{-6}$ $7,79 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$ $7,76 \cdot 10^{-12}$ 11,11
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,83 $6,67 \cdot 10^{-6}$ $8,01 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$ $6,39 \cdot 10^{-12}$ 11,19
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,92 $6,33 \cdot 10^{-6}$ $8,07 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$ $5,84 \cdot 10^{-12}$ 11,23
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,97 $6,92 \cdot 10^{-6}$ $7,92 \cdot 10^{-6}$	$2,82 \cdot 10^{-6}$ $6,94 \cdot 10^{-12}$ 11,16
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,94 $7,75 \cdot 10^{-6}$ $8,75 \cdot 10^{-6}$	$2,33 \cdot 10^{-6}$ $4,79 \cdot 10^{-12}$ 11,32
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,93 $7,14 \cdot 10^{-6}$ $7,88 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$ $7,33 \cdot 10^{-12}$ 11,13
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,98 $7,43 \cdot 10^{-6}$ $8,76 \cdot 10^{-6}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$ $4,57 \cdot 10^{-12}$ 11,34
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,98 $7,06 \cdot 10^{-6}$ $7,80 \cdot 10^{-6}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$ $7,54 \cdot 10^{-12}$ 11,12
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,96 $7,57 \cdot 10^{-6}$ $7,73 \cdot 10^{-6}$	$2,93 \cdot 10^{-6}$ $8,38 \cdot 10^{-12}$ 11,08
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,98 $7,22 \cdot 10^{-6}$ $7,82 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-6}$ $9,38 \cdot 10^{-12}$ 11,03
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,95 $7,11 \cdot 10^{-6}$ $7,74 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$ $7,66 \cdot 10^{-12}$ 11,12
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,98 $7,16 \cdot 10^{-6}$ $7,42 \cdot 10^{-6}$	$2,93 \cdot 10^{-6}$ $7,88 \cdot 10^{-12}$ 11,10
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,98 $6,98 \cdot 10^{-6}$ $8,20 \cdot 10^{-6}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$ $6,04 \cdot 10^{-12}$ 11,22
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,87 $6,81 \cdot 10^{-6}$ $7,74 \cdot 10^{-6}$	$2,93 \cdot 10^{-6}$ $7,56 \cdot 10^{-12}$ 11,12
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,97 $7,04 \cdot 10^{-6}$ $7,60 \cdot 10^{-6}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$ $8,53 \cdot 10^{-12}$ 11,07
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,95 $7,54 \cdot 10^{-6}$ $7,63 \cdot 10^{-6}$	$3,01 \cdot 10^{-6}$ $8,94 \cdot 10^{-12}$ 11,05
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,90 $6,94 \cdot 10^{-6}$ $7,27 \cdot 10^{-6}$	$3,22 \cdot 10^{-6}$ $9,91 \cdot 10^{-12}$ 11,00
$2 \cdot 10^{-5}$ $2,52 \cdot 10^{-5}$ $4,79 \cdot 10^{-5}$ 10^{-1}	6,92 $6,87 \cdot 10^{-6}$ $7,76 \cdot 10^{-6}$	$2,92 \cdot 10^{-6}$ $7,55 \cdot 10^{-12}$ 11,12
Srednja vrednost La valeur moyenne		
$pH = 6,95 \pm 0,03$ $K' = 7,39 \pm 1,09 \cdot 10^{-12}$		$pK' = 11,14 \pm 0,07$

SLIKA 6



Slika 6. — Određivanje malih koncentracija R_4As^+ , u obliku kompleksa sa BFP. 6A—određivanje u obliku žutog kompleksa; 6B—određivanje u obliku plavog kompleksa.

Figure 6.— La détermination des concentrations petites du R_4As^+ en forme des complexes avec BFP. 6A—La détermination en forme du complexe jaune, 6B—la détermination en forme du complexe bleu.

III — 3. Ispitivanje mogućnosti za spektrofotometrijsko određivanje niskih koncentracija R_4As

Potenciometrijska metoda Willar-Smith-a¹⁾ za određivanje tetra-fenil-arsonijuma sa rastvorom joda daje reproduktivne rezultate samo ako je preparat relativno čist, kao što je to kod nas bio slučaj. Pored toga, ni ona, kao ni gravimetrijske metode određivanja R_4As^+ u obliku soli neorganskih perkiselina, ne daje dobre rezultate ako su rastvori suviše razblaženi. Zato smo želeli da ispitamo mogućnost primene ekstraktivnosti kompleksa R_4As^+ sa BFP za određivanje niskih koncentracija tetra-fenil-arsonijuma.

Pošto pokušaj direktne titracije R_4As^+ sa BFP u prisustvu hloroforma nije dao pozitivne rezultate, zbog razvučenosti ekvivalentne tačke, ograničili smo se samo na spektrofotometrijsko određivanje R_4As^+ u jako razblaženim rastvorima. Postupak je ustvari isti kao i kod određivanja sastava kompleksa po metodi molskih odnosa. Na uvek istu količinu BFP, pri istom pH i istoj ukupnoj zapremini, dodaju se rastuće količine određivanog rastvora R_4As^+ , vrši se ekstrakcija smeše sa istom zapreminom hloroforma u toku 40 minuta i meri optička gustina kompleksa u hloroformnom sloju. Postupak

zahteva izradu etalonske krive sa rastvorom R_4As^+ poznate koncentracije, dobijene pod identičnim eksperimentalnim uslovima. Glavnu pažnju obratili smo na pitanje reproduktivnosti rezultata, zatim na to koji je kompleks povoljniji za određivanje, kao i na jone koji ometaju određivanje.

Prvo smo ispitali da li povećanje koncentracije BFP u smeši povećava osetljivost metode. Kako je, međutim, ovo povećanje minimalno, to smo se u daljem postupku ograničili na oglede sa $2 \cdot 10^{-6} M$ BFP.

Određivanje u obliku žutog kompleksa. Rezultati su prikazani na slici 6A. Dobili smo nagib od 12 jedinica optičke gustine ($\lambda = 410 m\mu$) za $10^{-6} M R_4As^+$, sa granicom osetljivosti kod $5 \cdot 10^{-7} M R_4As^+$. Reproductivnost se menja sa koncentracijom R_4As^+ , tj. što je koncentracija veća bolja je reproduktivnost, tako, da iznad $10^{-5} M R_4As^+$ iznosi $\pm 1\%$. Moramo napomenuti da istu reakciju daju izvesni organski amini, dok neorganski katjoni ne smetaju.

Određivanje u obliku plavog kompleksa. Slika 6B prikazuje ovo određivanje. Osetljivost je znatno veća, jer na $\lambda = 600 m\mu$ dobijamo nagib od 33 jedinice optičke gustine za $10^{-6} M R_4As^+$. Međutim, ovaj nagib važi za oblast koncentracija od 10^{-5} do $4 \cdot 10^{-5} M R_4As^+$, dok se iznad i ispod ovih granica menja i smanjuje. Ove granice konstantnog nagiba naravno nisu apsolutne nego zavise od uzajamnog odnosa koncentracija reagujućih supstanci i menjace se sa njima. Granica osetljivosti je $2 \cdot 10^{-6} M R_4As^+$, a reproduktivnost se kreće od $\pm 10\%$ kod $2 \cdot 10^{-6} M R_4As^+$ do $\pm 0,5\%$ kod $4 \cdot 10^{-5} M R_4As^+$. Selektivnost je bolja nego kod žutog kompleksa, jer istu reakciju ne daju ni neorganski katjoni ni jednostavni alifatični i aromatični amini sa kojima smo raspolagali, a smetaju alkoloidi i kvaternerne amonijumove baze koje u molekulu sadrže bar jednu fenil-grupu. I ovde se mora raditi etalonska kriva sa standardnim rastvorima R_4As^+ .

ZAKLJUČAK

R_4As^+ daje dva kompleksa sa BFP u prisustvu hloroforma: žuti kompleks $R_4AsHBFP$ koji se rastvara u $CHCl_3$ sa žutom bojom i kompleks $(R_4As)_2BFP$ koji je u hloroformu plav.

Ispitan je sastav soli tetra-fenil-arsonijum-hlorida i nađeno je da so ima sastav $R_4AsCl \cdot 0,9HCl$ i da čini 96,4 težinskih procenta od sastava soli.

Ispitivane su kvantitativno sledeće ravnoteže:

1. — $R_4As^+ H_2O + Cl^- H_2O \rightleftharpoons R_4AsCl CHCl_3$ sa $K' = 8,86 \cdot 10^{-3}$
bezbojan bezbojan pri $I = 0,07$ i $t = 18^\circ C$
2. — $R_4As^+ H_2O + Ac^- H_2O \rightleftharpoons R_4AsAc CHCl_3$ sa $K' = 4,29 \cdot 10^{-2}$ pri pH
bezbojan bezbojan $= 4,63$ $I = 0,25$ i $t = 18^\circ C$

3. — $R_4As^+ H_2O + HBFP^- H_2O \rightleftharpoons R_4AsHBFP CHCl_3$ sa $K'_1 = 4,12 \pm 1,27$
bezbojan žut $\cdot 10^{-7}$ pri pH = 3,06; I = 0,0026 i t = 18° C

4. — $R_4As^+ H_2O + BFP^{2-} H_2O \rightleftharpoons (R_4As)_2BFP CHCl_3$
bezbojan ljubičasto plav
 plav

sa $K'_2 = 7,39 \pm 1,09 \cdot 10^{-12}$ pri I = 0,1; pH = 6,95 i t = 18° C

Ispitana je mogućnost određivanja malih koncentracija R_4As^+ spektrofotometrijski u obliku žutog i plavog kompleksa, pomoću ekstrakcije. Određivanje u obliku plavog kompleksa osjetljivije je i selektivnije. U oba slučaja mora se praviti etalonska kriva sa standardnim rastvorom R_4As^+ .

LITERATURA

- 1) H. Willarg-G. Smith: Ind Eng. Chem. Anal. Ed. 15 (1939), 186.
- 2) Mille S. Tribalat, Ann. de Chim. 4 (1949), 289.
- 3) P. Job, Ann. de Chimie, (10), 9 (1928), 113.

RESUME

Les complexes du tétra-phenyl-arsonium avec l'indicateur bleu du bromo-phenol. — l'étude spectrophotométrique

par Momir M. Savić

Le cation $(C_6H_5)_4As^+$, (dans le texte R_4As^+), donne deux complexes avec l'indicateur bleu du bromo-phenol (BFP dans le texte). Le complexe $R_4AsHBFP$, jaune dans le chloroforme (λ max 410 m μ), avec l'anion jaune $HBFP^-$ et le complexe $(R_4As)_2BFP$, bleu dans le chloroforme (λ max 600 m μ), avec l'anion violet BFP^{2-} . Tous les deux sont stables seulement dans $CHCl_3$ et à cause de la stabilité faible dans l'eau, l'étude de ces complexes n'est possible que par l'extraction. Les compositions des complexes sont déterminées par la methode des variations continues et par la methode des ratios molares.

La composition et la pureté du sel du tétra-phenyl-arsonium-chloride est aussi vérifiée au cours du travail. On a trouvé qu'au sel, un produit de FLUKA, correspond la composition $R_4AsCl \cdot 0,9HCl$ et que ce sel consiste 96,4%, par pesée, de la composition totale du produit.

On a étudié aussi la possibilité pour la détermination spectrophométrique des concentrations petites du R_4As^+ , par l'extraction en forme des complexes jaune et bleu avec BFP. Pour la concentration constante du BFP de $2 \cdot 10^{-4}$ M, la limite de la sensibilité pour la détermination en forme du complexe jaune se trouve chez $5 \cdot 10^{-7}$ M R_4As^+ , et en forme du complexe bleu chez $2 \cdot 10^{-8}$ M R_4As^+ . Le complexe bleu donne une droite dont la pente est trois fois plus grande que chez le complexe jaune. La reproduction des résultats s'améliore à mesure de la croisement de la concentration du R_4As^+ , et elle est meilleure pour le complexe bleu. La détermination en forme du complexe jaune gênent les amines simples et la détermination en forme du complexe bleu gênent tous les amines, les alcaloides et les quaterneries ammonium bases. Les cations inorganiques ne gênent pas dans tous les deux cas. Une courbe d'étalonnage est obligée dans tous les deux cas.

L'étude quantitative est faite pour les équilibres suivantes:

1. — $R_4As^+ H_2O + Cl^- H_2O \rightleftharpoons R_4AsCl CHCl_3$, avec $K' = 8,86 \cdot 10^{-3}$
 incolore incolore I = 0,07 et t = 18° C
2. — $R_4As^+ H_2O + Ac^- H_2O \rightleftharpoons R_4AsAc CHCl_3$, avec $K' = 4,29 \cdot 10^{-3}$ pour
 incolore incolore pH = 4,63; I = 0,25 et t = 18° C
3. — $R_4As^+ H_2O + HBFP^- H_2O \rightleftharpoons R_4AsHBFP CHCl_3$, avec $K'_1 = 4,12 \pm 1,27 \cdot 10^{-3}$
 incolore jaune jaune pour pH = 3,06; I = 0,0026 et t = 18° C
4. — $2 R_4As^+ H_2O + BFP^{2-} H_2O \rightleftharpoons (R_4As)_2BFP CHCl_3$, avec $K'_2 = 7,39 \pm 1,09 \cdot 10^{-3}$
 incolore violet-bleuâtre bleu pour pH = 6,95; I = 0,1 et t = 18° C

Priljeno 10. novembra 1960.

INSTITUT DE CHIMIE
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES — SARAJEVO
LABORATOIRE DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

ODREĐIVANJE KETOSTEROIDNIH I KONTROLNIH HORMONA U MLIJEKU*)

2. Saopćenje

F. Cetinić

UVOD

Istraživanja hormona u tvorevinama živog organizma, koji na 17-om C-atomu ciklopentanoperhidrofenantrenskog jezgra imaju keto funkciju (u daljnjem tekstu 17-KS) predmet su mnogih radova, jer su u uskoj vezi sa funkcijom nadbubrežnih žlijezda. Ustanovljen je način njihova lučenja u urinu kod zdravih i bolesnih ljudi. Mnogo istraživača bavilo se ovom problematikom, koja je dala značajne podatke o količini steroida, načinu njihova izlučivanja, konstituciji, razradi laboratorijske tehnike određivanja itd. Paralelno sa istraživanjima u urinu istražene su i druge tečnosti organizma na sadržaj steroida.

Nastojanjima Bongiovannia i saradnika (1—6) od 1954. godine počinju ispitivanja ovih steroida u krvi. Ova ispitivanja išla su paralelno sa uvođenjem steroida u terapiju. Uvođenje steroidne terapije dalo je naročit značaj određivanju steroida i sinovijalnoj tečnosti (6—9). Isti autori istraživali su ih u ascitesu i pleuralnoj tečnosti (7—10), dok su ih u cerebrospinalnoj i perikardijalnoj tečnosti dokazali Sandbergh i Baron sa saradnicima 1954. godine (10—11). Žučnu otopinu na sadržaj steroida počeo je istraživati Cope 1955. godine i dalje Hellmann, Peterson, Plager i drugi 1956 (12—18). Pored ovoga istraživana je placenta (19—22), tumorsko tkivo nadbubrežnih žlijezda (23) itd.

Kako je sekret mliječnih žlijezda mlijeko prva hrana za novorođenče, moglo se očekivati da se u mlijeku nalaze i steroidni hormoni. To je bio razlog da ispitamo ovu vrstu lučenja na sadržaj steroida.

*) Referisano na I. Kongresu za čistu i primijenjenu kemiju Jugoslavije u Zagrebu 1960.

A. 17-Ketosteroidi

Da bi dobili hormone u obliku podesnom za određivanje, bilo je potrebno osloboditi ih pratećih supstancija.

Odvajanje laktoze nije predstavljalo poteškoće zbog njezine netopivosti u alkoholu.

Mliječnu mast smo saponifikovali vodenom otopinom natrijeva hidroksida da bi je tako preveli u topljivi sapun. Pri ekstrakciji sapuna sa raznim organskim otapalima dobijali smo emulziju koja je bila postojana više od 24 sata. Shodno postupcima za ekstrakciju hormona iz krvi (3,25—29), kloroformske ekstrakcije daju najmanje emulzije. Upotreba KOH i NH_4OH daje u vodi lako topljive sapune, koji pri ekstrakciji sa organskim otapalima grade emulzije postojane i nekoliko dana, što ih čini nepodesnim kao sredstva za saponifikaciju. Upotreba zemnoalkalnih metala ništa ne poboljšava uslove rada.

Količina upotrebljene otopine hidroksida ovisi o količini mliječne masti, iako se u većini slučajeva izvrši saponifikacija sa 5 ml 10%-tne vodene otopine hidroksida za uzorak mlijeka od 5 ml.

Nakon otparavanja otapala poslije ekstrakcije sapuna uvijek zaostaje dio nemasne čvrste supstance, što potječe od kazeina otopljenog u alkalnoj otopini sapuna. Da bi se oslobodili ovog ostatka nije dovoljno samo saponifikovati mast, već je potrebno hidrolitički raščiniti kazein. Hidrolizu kazeina izvršili smo s otopinom klorovodične kiseline (pH 1 do 1,5) (30) na temperaturi ključalog vodenog kupatila.

Vrijeme hidrolize u ključalom vodenom kupatilu iznosi 90 minuta.

Po isteku tog vremena, nakon ekstrakcije sapuna i otparavanja otapala, u posudi ne zaostaje više nemasnog čvrstog ostatka.

U daljem toku rada pokazalo se da je potrebno najprije hidrolitički raščlaniti kazein, a poslije saponifikovati mliječnu mast. U ostatku, nakon destilacije otapala, ne zaostaju supstance koje se ne saponifikuju i ne razlažu hidrolitički. Ostatak je potpuno topiv u apsolutnom etanolu.

Ekstrakt priređen na ovaj način tretiran je dalje po Zimmermannu (31), a m-dinitrobenzol prečišćen je po Tompsetovom postupku (32) za 17-ketosteroide.

Merenja su izvršena sa spektrofotometrom Beckman DU 4700, kod talasne dužine 540 milimikrona, a poređenja su vršena prema standardnoj otopini androsterona, priređene od androsterona firme L. Light & Co. England.

I. Rad sa humanim mlijekom dat je u saopćenju I (33).

II. Kravlje mlijeko uzeto je od 50 krava istočnofrizijske grupe goveda, starosti 2,5 do 3 godine, teljene po drugi put.

Tabela 1 pokazuje raspored dobijenih vrijednosti za 17-KS u mg/litru mlijeka.

I	II	I	II
mg/l	17-KS u ‰	mg/l	17-KS u ‰
0—10	—	16—17	6,5
10—11	4,3	17—18	6,5
11—12	8,7	18—19	2,1
12—13	8,7	19—20	—
13—14	13,1	20—21	2,1
14—15	36,9	21—22	—
15—16	15,3	22—23	—

U koloni I prikazan je sadržaj 17-KS u mg/l, a u koloni II uneseni su svi rezultati u postocima u kojima dolaze 17-KS u granicama koje su date u koloni I.

Iz tabele I se vidi da su vrijednosti od 11,0 do 18,0 mg/l mlijeka zastupljene u 89,1% slučajeva, a u svega 10,9% slučajeva zastupljene su ostale vrijednosti.

Posmatrane su dobijene vrijednosti u funkciji vremena laktacije, ali se za prvih 15 do 20 dana ne može ništa osobito reći, osim da se vrijednosti kreću u određenim granicama, bez naročitog opadanja ili povećanja.

Mlijeko nakon grušanja odvajano je od surutke, pa su u oba dijela vršena određivanja i nađen je odnos u surutki prema grušanom dijelu 1 : 2,5.

B. Kortikosteroidi.

Iz alkoholnog ekstrakta u kojem smo određivali ketosteroide pokušali smo odrediti i kortikosteroide.

Upotrebili smo metodu Mader-Bucka (34) Prema citiranim autorima 2,3,5-trifenil-tetrazolim soli grade formazane sa slijedećim kortikosteroidima: kortizonom, kortikosteronom, 11-desoksikortikosteronom i 11-dehidrokortikosteronom.

Probe rađene po istom postupku hidrolize i saponifikacije sa čistim mlijekom i sa dodatkom otopine kortizon acetata nisu se mogle uvijek reprodukovati, jer dolazi do djelomične razgradnje kortizona sa NaOH.

Iako se upotrebljeni postupak za određivanje 17-KS ne može koristiti za kvantitativno određivanje kortikosteroida, ipak nam je ovim pokusima uspjelo dokazati njihovo prisustvo u mlijeku. Dokazivanja smo vršili sa tetrazoliumkloridom (34), 2,4-dinitrofenil-hidrazinom prema Gornallu (35) i fenilhidrazinom prema Porter-Silberu (36).

Kako je pokazao Neher (37) na urinskom materijalu i Bongiovannin, Weichselbaum, Vermanen i drugi (1, 2, 38, 39), kod određivanja kortikosteroida u krvi i kod mlijeka će biti potrebno izvršiti enzimatsku hidrolizu.

ZAKLJUČAK

Izložena je tehnika izoliranja 17-KS iz mlijeka i određen njihov sadržaj. Za humano mlijeko rezultati su dati u 1. saopćenju. Isti postupak je primjenjen i na 50 uzoraka kravljeg mlijeka. Nađeno je da su vrijednosti od 11,0 do 18,0 mg na litru mlijeka sadržane u 89,1% slučajeva, a ostale vrijednosti u 10,9%.

Određene su vrijednosti u surutki i grušanom dijelu i nađen je odnos u surutki prema grušanom dijelu 1 : 2,5.

Upotrebljeni postupak za izoliranje 17-KS pokušali smo primjeniti i za izoliranje kortikosteroida. U toku rada uzorcima mlijeka dodana je određena količina kortikosteroida i nađeno je da su dobijene vrijednosti niže od dodanih. To pokazuje da pri hidrolizi kazeina i saponifikacije mliječne masti sa NaOH dolazi do djelomične, a nekada i potpune razgradnje kortikosteroida.

BIOKEMIJSKI LABORATORIJ
INFektivNE KLINIKE U SARAJEVU.

LITERATURA

1. — A. M. Bongiovanni: *J. Clin. Endocrinol. and Metabolism* **14** (1954), 341—343.
2. — A. M. Bongiovanni, W. R. Eberlein: *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **89** (1955), 281—258.
3. — A. M. Bongiovanni, W. R. Eberlein: *J. Clin. Endocrinol. and Metabolism*, **15** (1955), 1524—1530.
4. — A. M. Bongiovanni, et cons: *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **87** (1954), 282—287.
5. — R. Klein, M. S. Fortunato, Z. Laron, C. Papadatos: *J. Clin. Endocrinol. and Metabol.* **17** (1957), 256—260.
6. — T. E. Weichselbaum, H. W. Margraf, R. Mack: *Ibid.* **15** (1955), 970—990.
7. — L. C. Cope, B. Hurlock, C. Sewell: *Clin. Sci.* **14** (1955), 25—36.
8. — H. Wilson, R. Fairbanks, C. McEren, M. Ziff: *Ann. Rheumatic Disease* **13** (1954), 347.
9. — H. Wilson, R. Fairbanks, R. Scialabba, C. McEren, M. Ziff: *J. Clin. Endocrinol. and Metabolism*, **16** (1956), 86—113.
10. — A. A. Sandbergh, K. Eik-Nes, H. D. Nelson, H. F. Tylor: *J. Lab. Clin. Med.* **43** (1954), 874—879.
11. — N. D. Baron, D. Abelson: *Nature* **173** (1954), 174.
12. — L. Hellmann et cons.: *J. Clin. Invest.* **35** (1956), 1033—1044.
13. — J. C. Migeon et cons.: *J. Clin. Endocrinol. and Metabolism*, **16** (1956), 1137—1150.
14. — *Ibid.* **16** (1956), 1291—1298.
15. — R. E. Peterson, J. B. Wyngaarden: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **61** (1955), 297—30.
16. — R. E. Peterson et cons. *J. Clin. Invest.* **34** (1955), 1779—1794.
17. — J. E. Plager et cons.: *J. Clin. Endocrinol. and Metabolism* **14** (1954), 780.
18. — A. A. Sandberg, W. R. Slaunwhite: *Ibid.* **16** (1956) 923—924.
19. — C. De Courey, C. H. Gray, J. B. Lunnnon: *Nature* **170** (1952), 494.
20. — H. A. Solhanik, J. E. Jones, D. L. Berliner: *Federatio Proc.* **15** (1956), 160.

21. — E. S. Gordon, J. J. Chart, D. Hagedorn, E. G. Shipley: *Obsterich and Gynecol.* 4 (1954), 39—50.
22. — J. J. Majnarich, R. N. Dillon: *Arch. Biochem. Biophysic* 49, (1954), 247.
23. — R. Neher, *Internation Symposium on Androsteron* (Muller and O'Connor, eds) pp. 11—18, Churchill — London, 1958.
24. — E. R. Ling: *A Textbook of Dairy Chem.* strana 6, prevod, Beograd 1948.
25. — G. L. Farrell, J. B. Richards: *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* 83 (1953), 628—631.
26. — C. M. Saouthcot et cons.: *Can. J. Biochem. and Physiol.* 34 (1956), 146—157.
27. — R. E. Peterson; *J. Biol. Chem.* 225 (1957), 25—28.
28. — H. Levy, St. Kushinsky: *Recent Progr. in Hormone Research* 9 (1954), 357—382.
29. — D. H. Nelson, L. T. Samuels: *J. Clin. Endocrinol. and Metabolism* 12 (1952), 519—526.
30. — W. Zimmermann, H. U. Anton, D. Pontius: *Z. physiol. Chem.* 91 (1952), 289.
31. — W. Zimmermann; *Klin. Wschr.* 32 (1938), 1103—1107.
32. — S. L. Tompset: *J. Clin. Pathol.* 2 (1949), 126.
33. — F. Cetinić: *Glasnik Društva hemičara i tehnologa NR BiH* 8 (1959), 53—56.
34. — W. J. Mader, R. R. Buck: *Anal. Chem.* 24 (1952), 666—667.
35. — A. G. Gornall, M. P. Macdonald: *J. Biol. Chem.* 201 (1953), 279.
36. — C. C. Porter, R. H. Silber: *Ibid.* 185 (1950), 201—207.
37. — R. Neher: *Advances in Clinical Chemistry.* 1 (1958), 137.
38. — T. E. Weichselbaum: *J. Clin. Endocrinol. and Metabolism* 15 (1955), 1073—1077.
39. — A. Vermeulen: *Acta Endocrinol* 22 (1956), 115—118.

ZUSAMMENFASSUNG

Bestimmung der Ketosteroiden und Kortikalen Hormonen im Milch

2. Mitteilung

Von Franko Cetinić

Die Technik der Isolierung der 17-Ketosteroide (17-KS) aus Frauenmilch und ihre Gehaltsbestimmung wurde in unserer ersten Mitteilung³³⁾ beschrieben. Dieselbe Methode verwendeten wir jetzt auch bei 50 Proben von Kuhmilch. Dabei fanden wir in den meisten Fällen (81,1%) dass der Steroidgehalt zwischen 11,0 bis 18,0 mg pro Liter Milch liegt.

Die im Käsewasser und im Koagulum vorkommenden Mengen stehen im Verhältnis 1 : 2,5.

Dieselbe Methode wurde für die Isolierung von Kortikosteroiden angewendet. Dabei konnten wir feststellen, dass es bei der Hydrolyse von Kasein und bei der Saponifikation von Milchfett durch Natrium-hydroxyd zum teilweisen und manchmal zum vollständigen Abbau der Kortikosteroide kommen kann. Unsere Untersuchung beweist lediglich, dass in der Milch neben 17-KS auch die Kortikalen Hormonen vorkommen.

Primljeno 15. decembra 1960.

BIOCHEMISCHES LABORATORIUM
DER UNIVERSITÄTSKLINIK FÜR INFECTIVE
KRANKHEITEN
IN SARAJEVO

Problemi naše industrije

RAZVOJ HEMIJSKE INDUSTRIJE NRBiH

ing. Predrag Radovanović

Sadašnje stanje

Hemijska industrija u Narodnoj republici Bosni i Hercegovini zauzima iz godine u godinu sve značajnije mjesto kako u okviru hemijske industrije čitave zemlje, tako i u odnosu na ostale grane industrije i privrede uopšte.

Ako bismo htjeli da sagledamo što je uticalo na razvoj hemijske industrije u Bosni i Hercegovini, kao i koje su potencijalne mogućnosti danas za daljnji razvoj ove industrije u NRBiH, onda moramo uzeti u obzir sljedeće činjenice:

Narodna Republika Bosna i Hercegovina raspolaže velikim izvorima osnovnih sirovina: ugljem, drvetom, kvarcom, baritom, soli, električnom energijom, kao i relativno dugom tradicijom u hemijskoj industriji, naročito u bazično hemijskoj i elektro hemijskoj industriji. Ova tradicija potiče još od prije 50 godina. Ko poznaje istorijat naše domaće hemijske industrije u zemlji, zna da je na teritoriji Bosne i Hercegovine nastao prvi elektro-hemijski kapacitet u Evropi »Elektrobosna« u Jajcu, koji je osnovan 1897. godine. Pored toga, Fabrika sode u Lukavcu, kao tipičan predstavnik velike hemijske industrije, datira još od 1894. godine. Preduzeće za suvu destilaciju drveta u Tesliću počelo je proizvodnju 1896. godine. Rafinerija u Bos. Brodu datira još od 1889. godine.

Pored ova četiri velika preduzeća hemijske industrije u Bosni i Hercegovini, prije Drugog svjetskog rata postojala su još preduzeća koja su po broju radnika i veličini bila znatno manja. Tako, na primjer, Fabrika za proizvodnju terpentina i kalofonija u Dobrunu, Fabrika sapuna i kozmetičkih proizvoda »Astro« u Sarajevu, te Kisikana u Rajlovcu. Ostala sitna preduzeća koja su se bavila proizvodnjom hemijskih proizvoda (mastilo, tuševi, voskovi i sl.), nosila su više karakter zanatstva i bila, manje-više, lokalnog značaja, te se ne bi mogla uvrstiti u industriju.

Proizvodnja ovih većih preduzeća uglavnom je bila namijenjena izvozu na evropsko tržište i služila je daljem razvoju ostale industrije, onemogućujući širi razvoj industrijalizacije u našoj zemlji. Dugim nizom godina, fizionomija ovih fabrika znatno se izmijenila u pogledu kapaciteta proizvodnje, tehnološkog procesa i asortimana proizvodnje.

Današnji razvoj hemijske industrije u NRBiH imao je značajnu ulogu s obzirom na samu važnost upotrebe i namjene produkata koje daje hemijska industrija Bosne i Hercegovine našoj industriji i domaćem tržištu i izvozu. Ovaj značaj hemijske industrije BiH postaje još veći ako se ima u vidu da se niz produkata proizvodi samo, ili u najvećem obimu u hemijskim preduzećima na teritoriji NRBiH. Navodimo samo najvažnije

*) Referisano na Savjetovanju o perspektivnom razvoju hemijske industrije u NRBiH, Sarajevo 1960.

hemijske proizvode koji imaju dominirajući značaj za normalni razvoj ostale industrije i njene reprodukcije u čitavoj zemlji. Tako, na primjer, proizvodnja kalcinirane i kaustične sode, hlora i hlornih derivata, amonijaka, azotne kiseline, amonijum nitrata, fero-silicijuma, retortnog uglja, sirćetne kiseline, acetona, naftalina, amonijum sulfata, benzola, anhidrida ftalne kiseline, kalofonija i terpentina. Svi ovi proizvodi nalaze veliku primjenu ne samo u hemijskoj industriji već, takođe, u industriji stakla, tekstila, kože, plastičnih masa, celuloze, papira, farmaceutskoj industriji, metalurgiji, ostaloj industriji, u poljoprivredi i u drugim granama prerađivačke industrije u zemlji.

Treba napomenuti da je cio ova dosadašnji razvoj hemijske industrije u NRBiH bio uslovljen povoljnom sirovinskom bazom i drugim uslovima koji su bili i koji su danas od velikog ekonomskog značaja za čitavu privredu zemlje.

I pored toga što je tempo razvoja hemijske industrije NRBiH, kao i porast proizvodnje u cjelini, u poslijeratnom periodu bio znatan, ipak razvoj hemijske industrije u odnosu na razvoj nekih drugih grana industrije u NRBiH nije još dostigao onaj stepen koji omogućavaju potencijalne mogućnosti i sadašnji privredni uslovi ove Republike.

Svakako da su razlozi koji nisu dozvoljavali još jači razvoj hemijske industrije bili objektivne ekonomsko-tehničke prirode. Uzimajući sve spoljne faktore u obzir, kao i zatečeno stanje naše industrije i privrede poslije rata, možemo zaključiti da je u poslijeratnom periodu razvoj hemijske industrije u NRBiH ipak zauzeo vidno mjesto u sklopu hemijske industrije čitave zemlje i ostale privrede. Dosadašnjim razvojem hemijske i ostale industrije u FNRJ i u NRBiH ostvarena je solidna sirovinska baza koja sa tehnološko-ekonomske strane pruža povoljne uslove za dalji razvoj hemijske industrije, naročito u Bosni i Hercegovini, i to u pravcu kako neorganske tako i organske hemijske industrije na bazi daljih rekonstrukcija i proširenja postojećih preduzeća kao i izgradnje novih kapaciteta, kao posljedice postojećih veoma povoljnih opštih uslova i potreba da se u zemlji obezbijedi niz novih produkata koji su danas deficitarni.

S obzirom da je dosadašnji razvoj ostale industrije išao jačim tempom nego razvoj hemijske industrije, danas se osjeća deficitarnost u nizu hemijskih produkata. Tako, na primjer, našoj industriji u zemlji nedostaju u dovoljnim količinama sljedeći proizvodi koji služe kao polazna sirovina za dalju reprodukciju: azotna i druga vještačka đubriva, metanol, karbamid, fenol, sintetska ljepila, plastične mase, farmaceutske sirovine, elektrolitička soda, sumporna kiselina, sredstva za zaštitu bilja, organske boje, vještačka i sintetska teksilna vlakna, razni rastvarači, kaučuk i drugi hemijski proizvodi. Pored toga, pred hemijsku industriju se danas postavlja pitanje osvajanja nove proizvodnje u cilju rasterećenja dosadašnjeg uvoza i povećanja izvoza, te poboljšanja dosadašnjeg platnog deviznog bilansa.

Brzi tempo razvoja hemijske industrije u svijetu uslovljen je, prije svega, naročitim značenjem koji hemijska industrija ima u razvitku ostalih industriskih grana, kao i drugih privrednih djelatnosti i čitavog društvenog standarda.

Pored toga, uloga i značaj hemijske industrije iz dana u dan sve više raste, jer ona ima svojih specifičnih pozitivnih karakteristika, radi čega i zauzima vidno mjesto u industrijski razvijenim zemljama u sklopu njihove nacionalne privrede.

Asortiman proizvodnje hemijske industrije danas u svijetu tako je obiman, da bi nas daleko odvelo samo nabranjanje njene primjene. Možemo samo reći da danas nema privredne djelatnosti koja ne uključuje u svoju reprodukciju odgovarajuće hemijske proizvode (poljoprivreda, saobraćaj, građevinarstvo, industrija, rudarstvo itd.).

Zatim, proizvodi hemijske industrije sve više služe podmirenju potreba široke potrošnje u ishrani, odjeći, obući, kao i podizanju društvenog standarda uopšte.

Zahvaljujući brzom razvitku novih tehnoloških postupaka i osvajanja raznih proizvoda sa specifičnim fizičkim i hemijskim osobinama, hemijska industrija se danas pojavljuje direktno ili indirektno kao industrija koja već znatno utiče na stepen razvoja ostalih privrednih grana svake zemlje.

Ako se sve ove činjenice imaju u vidu, onda se sama po sebi nameće nužna potreba za daljim bržim razvojem hemijske industrije kako u FNRJ, tako i u NRBiH.

Perspektivni razvoj hemijske industrije u NRBiH (1961 — 1965)

Osnovna koncepcija daljeg razvoja hemijske industrije u Bosni i Hercegovini bazira se na raspoloživoj sirovinskoj bazi i postojećim kapacitetima ili na kapacitetima koji su u toku gradnje, a čija proizvodnja nije još dostigla krajnji stepen tehnološke prerade. Kao takvi, oni danas predstavljaju potencijalne rezerve za dalji razvoj hemijske industrije, koja se harmonično uklapa u ekonomske i perspektivne bilanse naše industrije i privrede uopšte. Imajući u vidu da budući razvoj hemijske industrije uslovljava razvoj ostalih privrednih grana uopšte i da od stepena njenog razvoja isto tako, zavisi i stepen razvitka mnogih drugih privrednih oblasti (poljoprivrede, rudarstva, građevinarstva, saobraćaja, industrije, trgovine i dr.), sama po sebi nužno se nameće potreba razvoja hemijske industrije. To važi naročito za one grane hemijske industrije, koje kod nas nisu uopšte razvijene ili su po svom obimu toliko malo razvijene da svojom nedovoljnom razvijenosti predstavljaju danas kočnicu za dinamičan razvoj ostalih industrijskih grana u našoj zemlji, koji je potreban da bi se u pogledu industrijskog potencijala svrstali u red zemalja sa razvijenom modernom i savremenom industrijom.

Predviđeni brzi razvoj industrije i poljoprivrede u pretstojećoj perspektivi nameće takođe potrebu odgovarajućeg bržeg razvoja i hemijske industrije. S druge strane, specifičan i složen karakter hemijske industrije uslovljava prethodnu širu izgradnju čitavog niza raznih hemijskih kapaciteta za proizvodnju baznih produkata, kao nužnih kapaciteta koje omogućavaju ekonomski opravdanu, kompleksnu savremenu tehnološku proizvodnju, naročito u oblasti organske hemijske industrije. Ovo nameće jednu opsežnu ekonomsku analizu sa aspekta čisto investicione politike, s obzirom na obim i visinu potrebnih investicija, koje su, u većini slučajeva, u hemijskoj industriji veće nego u nekim drugim industrijskim gra-

nama u kojima je tehnološki proces proizvodnje jednostavniji i manje komplikovan nego u hemijskoj industriji, te ne iziskuje velika investiciona ulaganja. Ne treba zaboraviti da hemijska industrija spada u red industrija sa visokim organskim sastavom kapitala, naročito u pogledu neorganske i organske bazne industrije.

Na osnovu razmatranja dosadašnjeg razvoja i sadašnjeg stanja naše hemijske industrije u zemlji, te s obzirom na stanje ostalih oblasti privrede i na ostale odlučujuće faktore za razvoj ove industrije, perspektivni razvoj hemijske industrije NRBiH trebalo bi usmjeriti u periodu 1961—1965 godine u sljedećem pravcu:

a) u pravcu daljeg jačanja postojeće bazne anorganske hemijske industrije,

b) u pravcu razvoja odgovarajuće organske hemijske industrije za koju postoje naročito povoljni uslovi u BiH, i

c) u pravcu daljeg razvoja ostale hemijske industrije na bazi kooperacije postojećih kapaciteta u NRBiH, koji omogućavaju da se sa ekonomskog i tehnološkog gledišta postigne nova, rentabilna proizvodnja sa nižim investicionim ulaganjima.

Težište daljeg razvoja hemijske industrije BiH bilo bi, prema tome, na:

iskorišćavanju sirovina kojima se raspolaže prvenstveno na teritoriji NRBiH: električna energija, ugalj, drvo, produkti koksara (plin i katran), industrijski plinovi iz željezara, rude i minerali (rude metala, so, barit, kvarc, pirit, gips);

iskorišćavanju postojećih poluproizvoda i proizvoda bazične hemijske industrije u cilju daljeg oplemenjivanja do finalne proizvodnje i proširenje kapaciteta i asortimana prema potrebama tržišta i ostalih grana industrije i poljoprivrede;

izgradnji novih kapaciteta koji sa tehnološko-ekonomskog gledišta predstavljaju dalji logičan razvitak hemijske industrije u BiH, a u cilju povećanja rentabiliteta pojedinih postojećih kapaciteta i zadovoljenja domaćeg tržišta sa novim proizvodima naročito onih, u kojima naše tržište danas oskudijeva.

Ako se ima u vidu fizički obim sadašnje proizvodnje u NRBiH i ako se sa tehničkog i hemijskog gledišta analiziraju sve mogućnosti koje proizlaze na bazi pojedinih proizvodnih sirovinskih komponenata postojeće industrije u BiH, kao i s obzirom na dosadašnji razvoj ove industrije u čitavoj zemlji, perspektivni razvoj hemijske industrije u BiH trebalo bi usmjeriti na sljedeću proizvodnju:

1. na proširenje kapaciteta proizvodnje sode (naročito kalcinirane po Solway-ovom postupku), kao i izgradnji jednog kapaciteta za proizvodnju sumporne kiseline.

2. na proširenje kapaciteta proizvodnje elektrolitičke sode, hlora i hlornih derivata;

3. na proširenje kapaciteta proizvodnje azotnih đubriva;

4. na proširenje kapaciteta proizvodnje koksa i polukoksa;

5. na rekonstrukciju i modernizaciju postojećih kapaciteta za destilaciju drveta i ekstrakciju borovih panjeva i aromatičnih bilja;

6. na proširenje asortimana i uvođenje novih proizvoda pri preduzećima u Goraždu, Jajcu, Tesliću, Lukavcu, Sarajevu, i u drugim povoljnim lokacijama;

7. na podizanje novih pogona i kapaciteta za proizvodnju monomera i polimera u cilju proizvodnje hemijskih vlakana (vještačkih i sintetskih), plastičnih masa, za čiji razvoj u BiH postoje naročito povoljni uslovi;

8. na izgradnju kapaciteta zasnovanih na destilaciji katrana, rafineriji nafte i industriskim gasovima pri željezarama u BiH,

9. na podizanje prerađivačke hemijske industrije u BiH, naročito industrije premaznih sredstava (boja, lakova) i ostalih sredstava za široku potrošnju; i

10. na daljem razvoju farmaceutske industrije u BiH.

Pored gore pomenutih kapaciteta, odnosno proizvodnje koja bi došla u obzir da se jače razvija u BiH, treba pomenuti još i razvoj industrije na bazi hemijske prerade drveta, industriju rudarskih eksploziva, metalnih soli, kao i čitavog niza intermedijarnih, ali važnih produkata koji se mogu proizvoditi bilo u postojećim preduzećima u NRBiH, naročito na bazi kooperacije postojeće proizvodnje, bilo u drugim reonima u kojima postoje osnovne sirovine za izvjesnu proizvodnju.

U vezi sa gore iznijetim smjernicama do 1965. godine u NRBiH bi se mogla predvidjeti sljedeća proizvodnja hemijske industrije:

Pregled perspektivne proizvodnje u NRBiH

Naziv proizvoda	Jed. mjere	1956	1959	1960*	1965/66
solna kiselina	t	281	1339	1400	8000
azotna kiselina	t	9385	7775	8000	9000
natrijev hidroksid	t	37108	41370	42400	77000
— u tome: elektro-					
litička soda	t	—	—	6000	22000
amonijev sulfat	t	5890	10798	12000	16000
amonijev nitrat					
tehn.	t	16786	23999	25000	25000
natrijev karbonat	t	68453	91839	95000	220000
nitro-foskal i					
ost. vješ. đubr.	t	—	13109	20000	50000
hlor	t	2395	1896	5300	18000
amonijak (ukupan)	t	11235	13675	13500	80000
trihlor-etilen	t	520	609	700	1200
rudarski ekspl.	t	—	5588	6000	10000
PVC prim. prer.	t	—	865	700	3000
firnajzi	t	119	339	300	500
uljane boje	t	75	156	200	3000
lakovi i emajli	t	15,5	26,3	50	1000
sapun i prašak					
za pranje	t	1118	1150	1350	1500
gotovi lijekovi	000 din.	182.000	256189	550000	1000000
Sredstva za pranje i čišćenje					
na bazi detergenta	t	366	300	300	1000

*) Predviđena proizvodnja

Naziv proizvoda	Jed. mjere	1956	1959	1960*	1965/66
anhidrid ftalne kiseline	t	—	550	600	3000
metalne soli	t	—	—	—	4000
formaldehid	t	—	—	—	7000
sintetska ljepila	t	—	—	—	4500
sintetski fenol	t	—	—	—	5000
azotna đubriva	t	—	—	—	240000
sumporna kiselina	t	—	—	—	100000
metanol	t	—	—	—	9000
karbamid	t	—	—	—	7000
sirćetna kiselina	t	900	950	950	4500
viskoza	t	—	—	—	23000
acet. celuloza	t	—	—	—	3000
plastične mase ukup.	t	—	—	—	7500
od toga: fenoplasti	t	—	—	—	1500
aminoplasti	t	—	—	—	4500
ost. plastič. mase	t	—	—	—	1500
melamin (melaminske smole) t	—	—	—	—	1000
anhidrid ftalne kis.	—	—	—	—	3500

Obrazloženje predviđenih kapaciteta do 1965. godine

Naprijed predviđeni porast proizvodnje obrazlaže se sljedećim razlozima:

S o n a k i s e l i n a: predviđeni porast proizvodnje zahtijevaju sa jedne strane, potrebe industrije u zemlji, a sa druge strane, ovaj produkt se pojavljuje kao »nužan« proizvod pri elektrolizi, tj. dobijanju hlora i elektrolitičke sode.

N a t r i j u m h i d r o k s i d: Povećanje proizvodnje predviđa se od 16.000 tona elektrolitičke sode zbog proširenja i rekonstrukcije postojećih kapaciteta elektrolize u Lukavcu, Jajcu i Banjoj Luci. Na bazi ovog povećanja, logično, uslijediće i odgovarajuće povećanje proizvodnje hlora.

Međutim, predviđeno povećanje proizvodnje el. lužine sadašnjim kapacitetima elektrolize u BiH neće zadovoljiti sve potrebe u tom proizvodu do 1965. godine. Ukoliko se izgradi nov kapacitet viskoze u BiH do kraja 1965. godine, neće se moći da zadovolje potrebe u ovom proizvodu, s obzirom da bi sam kapacitet celuloze i viskoze u BiH trošio oko 21.000 tona godišnje NaOH. No, pošto predviđamo da će novi kapaciteti viskoze u BiH biti završeni poslije 1965, to u ovom periodu (tj. do 1965. godine) ne bi imalo smisla graditi druge veće kapacitete u BiH. Međutim ovoliko povećanje je neophodno s obzirom na potrebe ostalih potrošača el. sode u zemlji do 1965. godine. Ukoliko bi se našlo rešenje plasmana hlora moglo bi se ići i na veću proizvodnju el. lužine.

Što se tiče sirovinske baze za razvoj elektrohemijske industrije u BiH, mislim da nije potrebno naročito obrazloženje. Svima je poznato da su svi uslovi za podizanje ove vrste industrije u NRBiH najoptimalniji u odnosu na bilo koju drugu lokaciju u zemlji. Investiciona ulaganja su, u ovom slučaju znatno niža u odnosu na podizanje sasvim novih kapaciteta na nekom drugom mjestu.

U pogledu sode predviđa se povećanje proizvodnje kaustične sode po Solway postupku do 1965. godine za 15.000 tona iz razloga što potrebe u zemlji za ovom sodom rastu nešto sporije. No, imajući u vidu potrebe i mogućnosti izvoza sode, te da bi se osvojena spoljna tržišta i dalje zadržala na dosadašnjem nivou (od 26.000 t. god.), predviđeno povećanje proizvodnje do 1965. godine ima svog opravdanja.

Kalcinirana soda. Sadašnja proizvodnja u zemlji kreće se oko 92—93.000 tona god. Ako se ima u vidu da će uslijediti dalji razvoj industrije stakla, tekstila, aluminijuma i druge industrije koja troši u reprodukciji znatne količine kalcinirane sode kao i činjenicu da treba i dalje zadržati inostrano tržište ovog proizvoda, to se predviđa do 1965. godine proširenje kapaciteta u Lukavcu na bazi od 140.000 tona god. sirovog bikarbonata od čega bi uslijedilo povećanje kalcinirane sode od cca 120.000 tona god. u 1965. godini. Ovoliki obim povećanja kapaciteta bio bi u svakom slučaju cjelishodniji i ekonomičniji kako sa gledišta investicionih ulaganja, tako i s obzirom na stalno rastuću perspektivu potrebe u ovom proizvodu u zemlji. Ukoliko pak sama investiciona sredstva ne bi dozvolila izgradnju ovolikog kapaciteta, to bi uslijedila etapna izgradnja kalcinirane sode na bazi 90.000 tona god. sirovog bikarbonata.

Amonijak — azotna đubriva. Znatno povećanje proizvodnje amonijaka stoji u vezi sa predviđenim povećanjem azotnih đubriva. Pored završetka započete izgradnje kapaciteta (I faza) azotnih đubriva od 120.000 tona god. u 1961. godini predviđa se i izgradnja (II faze) u Lukavcu za još 120.000 tona god. Ovakvo povećanje se opravdava velikim potrebama u ovom đubrivu za poljoprivredu. Te potrebe se kreću od oko 1,3 mil. tona do 1965. godine. S obzirom na postojeće kao i započete kapacitete u Lukavcu (120.000), Pančevu (360.000), predviđena izgradnja II faze Azotare u Lukavcu uklapa se sasvim opravdano u bilans perspektivnih potreba u azotnim đubrivima.

Anhidrid ftalne kiseline. Njegova sadašnja proizvodnja ne pokriva potrebe. Do 1961/2. god. predviđa se proširenje kapaciteta u Tesliću za još 900 tona god. Izgradnjom, tj. proširenim kapacitetima koksnih baterija, kao i onih kapaciteta kojima je potreban ovaj anhidrid za dalju reprodukciju do 1965. godine, predviđa se dalje proširenje kapaciteta za cca 1500 tona god. Osnovna sirovina naftalin treba da se dobije iz Lukavca. Ako se ima u vidu dalji razvoj poliesterskih smola, omekšivača i sintetskih vlakana (Terilena), ovo povećanje anhidrida ftalne kiseline u Tesliću opravdano je i biće angažovano u cjelini na domaćem tržištu, iako postoje mogućnosti plasmana ovog proizvoda i na spoljnom tržištu.

Sintetski fenol. Sintetski fenol se ne proizvodi danas u zemlji, iako za ovu proizvodnju kod nas postoje osnovne sirovine (benzol, hlor, sumporna kiselina). Potrebe u fenolu su u našoj zemlji vrlo velike, s obzirom na njegovu široku primjenu u hemijskoj industriji za dalju reprodukciju i proizvodnju sintetskih ljepila, fenoplasta, kaprolaktama (monomera za poliamidna vlakna) i dr. Predviđeni kapacitet baziran je na bilansu benzola iz koksare u Lukavcu i Zenici kao i na potrebama fenola, naročito kaprolaktama i sintetskih ljepila koja su deficitarna u zemlji. Ako se ima

u vidu da će potrebe u benzolu u budućnosti rasti iznad sadašnjih proizvodnih mogućnosti, postavlja se pitanje, i sa ovog gledišta brže izgradnje koksnih baterija, čije proširenje je potrebno već i onako radi deficita u koksu do 1965. godine.

Sintetska ljepila, plastične mase, formaldehid. Proizvodnja sintetskih ljepila u zemlji danas nije zadovoljavajuća. Potrebe su u sintetskim ljepilima, međutim, velike tako da se usljed nedostatka kvalitetnog ljepila znatne količine uvoze. Ove potrebe su naročito velike u drveno-prerađivačkoj industriji. S druge strane, osnovne komponente za ovu proizvodnju u najbližoj budućnosti biće osigurane završetkom izgradnje kapaciteta metanola, zatim predviđenom proizvodnjom karbamida i formaldehida, melamina kao i fenola, te se stoga planira i izgradnja kapaciteta za proizvodnju sintetskih ljepila. S obzirom da će potrošnja i potrebe u ljepilima samo u NRBiH iznositi preko 4.000 tona god. do 1965. godine. Predviđeni kapacitet izgradnje formaldehida treba da posluži samo za reprodukciju u proizvodnji fenol-formaldehidnih kao i karbamidno-formaldehidnih smola, odnosno plastičnih masa, a naročito sintetskih ljepila, pošto transport formaldehida sa veće udaljenosti ne bi bio rentabilan, pogotovu ako se ima u vidu da će biti osigurana proizvodnja metanola u Goraždu, a da su investiciona ulaganja relativno niska.

Karbamid. U Goraždu se do 1965. godine predviđa proizvodnja karbamida za najnužnije potrebe u poljoprivredi i dijelom za proizvodnju amino-plasta. Karbamid će se proizvoditi u Goraždu zbog toga što tamo postoje potrebne sirovine i što se njegovom predviđenom proizvodnjom treba da poveća rentabilitet sadašnjeg malog kapaciteta amonijaka, odnosno amonijakata, naročito u vremenu kada se završe veliki kapaciteti azotnih đubriva u Pančevu i Lukavcu.

Sumporna kiselina. Današnja proizvodnja sumporne kiseline u zemlji ne zadovoljava domaće potrebe. S obzirom na važnost sumporne kiseline kao bazične sirovine za proizvodnju niza raznih proizvoda, predviđa se, pored rekonstrukcija i proširenja postojećih kapaciteta i izgradnju dvaju novih kapaciteta i to u Boru na bazi SO_2 gasova od 230.000 tona god. i jednog kapaciteta u Kosovskoj Mitrovici od 120.000 tona god. Ako se uzmu u obzir sadašnji kapaciteti i dovršenje novih kapaciteta, potrebe u zemlji biće još veće nego što ih je moguće ostvariti do 1961. godine. Potrebe u sumpornoj kiselini do 1965. godine, prema realnoj ocjeni, iznosiće minimum oko 720.000 tona god. što u poređenju sa gore pomenutim kapacitetima, koji su dosada započeti pretstavlja manjak od cca 200.000 tona god. do 1965. godine.

Raspored postojećih kapaciteta uglavnom se nalazi danas periferno od velikih potrošača u unutrašnjosti zemlje. Takvo lociranje je uslijedilo zbog nalazišta osnovne sirovine pirita, kao i s druge strane zbog naslijeđenosti od prije rata nekih manjih kapaciteta H_2SO_4 koji su bili onda izgrađeni prema malom tržištu sumporne kiseline. Izgradnja predviđenih kapaciteta u Boru i Kos. Mitrovici ima svoje opravdanje s obzirom na sirovine i alimentiranje kapaciteta super-fosfata. Međutim, nove kapacitete od 200.000 tona trebalo bi iste locirati na onim reonima gdje se može očekivati veća potrošnja, odnosno tamo gdje već danas postoje veći

potrošači. Ove nove lokacije mogle bi biti udaljene od sirovinske baze (pirita), jer je transport kiseline skuplji od rude pirita.

Imajući sve ovo u vidu u NRBiH se predviđa do 1965. godine izgradnja novog kapaciteta H_2SO_4 od 100.000 t. godišnje, i to iz sljedećih opravdanih razloga:

Potrošnja — potrebe H_2SO_4 do 1965. godine iznosiće u BiH preko
85.000 tona god.

ostali periferni potrošači	
oko NRBiH	15.000 tona god.
svega	100.000 tona god.

Transport piritnih izgotetina je povoljan do Ilijaša, a isto tako i kiseline do glavnih i najvećih potrošača Zenice i Lukavca, kao i Banja Luke.

Nalazišta pirita u BiH još nisu utvrđena. Orijentacijom pirita iz Bora, još uvijek je ekonomski efekat pozitivniji u odnosu na transport kiseline i piritnih izgotetina sa te iste relacije do potrošača u BiH. Svi ovi razlozi, ako se detaljnije proanaliziraju, govore u prilog izgradnje jednog kapaciteta u BiH od 100.000 tona sumporne kiseline.

Barijeve soli: Predviđena proizvodnja bazira se na bogatim nalazištima rude barita kao i potrebama zemlje u ovim solima pri čemu su se imali u vidu postojeći kapaciteti u zemlji.

Hemijska vlakna: Ovdje podrazumijevamo proizvodnju viskoznih i acetatnih vlakana kao »vještačkih vlakana«.

S obzirom na sirovinsku bazu kao i potrebe u tekstilnoj industriji, te deficitarnost koja vlada u prirodnim sirovinama (pamuk i vuna), predviđa se u NRBiH perspektivna proizvodnja viskoze na bazi sulfitne celuloze, čiji bi se kapacitet počeo da gradi do 1965. godine, dok bi puštanje u pogon uslijedio 1967/68. godine. Isto tako, predviđa se i proizvodnja acetatnih vlakana na bazi domaćih sirovina, kapaciteta od cca 2000 tona god. Ova proizvodnja danas kod nas ne postoji, a u zemlji raspoložemo mogućnošću proizvodnje visokokvalitetne celuloze kao i sirćetne kiseline, odnosno anhidrada sirćetne kiseline.

U pogledu sintetskih vlakana perspektivnim razvojem hemijske industrije FNRJ predviđa se proizvodnja poliamidnih i poliesterskih poliakrilonitrilnih vlakana i to na bazi domaće proizvodnje monomera.

Osnovne sirovine za proizvodnju monomera u BiH postoje: Ako se ima u vidu da će uslijediti u sljedećem periodu proizvodnja sintetskog fenola, onda je samim tim i obezbjeđena sirovina za proizvodnju kaprolaktama, odnosno poliamidnih vlakana. Proizvodnja dimetil-tereftalata bazirala bi se na sirovinama, bilo preko anhidrida ftalne kiseline, odnosno naftalina, bilo paraksilola koji bi se dobio iz predviđene proizvodnje na bazi ekstrakcije aromata (benzola, toluola i ksilola). Što se tiče etilenglikola kao druge komponente za proizvodnju poliesterskih vlakana, on bi se mogao proizvoditi takođe ili u Koksari Lukavac, ukoliko bilans etilena to bude dozvoljavao ili u Rafineriji Bos. Brod.

Pored naprijed pomenutih proizvoda, prema perspektivnom planu BiH, dolazi u obzir i proizvodnja maleinske kiseline i nezasićenih poli-

esterskih smola, zatim povećanje premaznih sredstava (boja i lakova), metalnog natrijuma, kao i proširenje asortimana lijekova, među kojima treba spomenuti proizvodnju »PAS«-a, tj. paraaminosalicilnu kiselinu kao i niz drugih važnih produkata (etil-butil acetat itd.).

S obzirom da će u sljedećim referatima biti detaljnije obrađena ova i neka druga pitanja i mogućnosti proizvodnje iz oblasti hemijske industrije, naročito organske industrije, mi se ne bismo ovom prilikom duže zadržavali u izlaganju ove materije. U diskusiji bi se trebalo osvrnuti na neke probleme u vezi sa predviđenim perspektivnim razvojem hemijske industrije, kako u zemlji, tako i u BiH, naročito vodeći računa o nerazvijenim reonima.

Zaključak

Kao što se iz prednjeg izlaganja vidi, predviđeni perspektivni razvoj hemijske industrije oslanja se u najširoj osnovi na korištenje domaćih raspoloživih sirovina i mogućnostima koje obećavaju da se predviđena izgradnja ostvari uz niža investiciona ulaganja s obzirom na povoljne uslove, jer se većina kapaciteta oslanja na proširenje i rekonstrukcije postojećih kapaciteta u BiH.

S druge strane, predviđeni perspektivni razvoj uklapa se u perspektivne potrebe zemlje u proizvodima čija se proizvodnja planira u BiH do 1965. godine, vodeći računa i o potrebama kontinuiteta izgradnje poslije 1965. godine. Hemijska industrija, u većini slučajeva, zahtijeva visoka i intenzivna investiciona ulaganja, čiji kapitalni koeficijent kod neke proizvodnje nije tako optimalan u odnosu na druge grane industrije. To se naročito negativno odražava u bazičnoj hemijskoj industriji. Međutim, da bi se obezbijedio normalan razvoj ostalih grana privrede u zemlji, potrebe nalažu daljnji razvoj bazične hemijske industrije u zemlji, a u ovom sljedećem periodu 1961/65. naročito organske hemijske industrije i petrokemije, kojim granama je, s obzirom na uslove, dato odgovarajuće potrebno mjesto u perspektivnom planu razvoja hemijske industrije u BiH. Da bi se taj plan ostvario, pretpostavlja se da bi trebalo investirati u periodu 1961/65. godine u BiH oko 70 milijardi dinara. Na takvoj osnovi dobila bi se nova povećana proizvodnja u vrijednosti od preko 80 milijardi dinara.

Završavajući ovaj referat nadamo se da će uz sljedeće referate, koji će se čuti na ovom Savjetovanju, moći sagledati koncepcija razvoja hemijske industrije u BiH u sljedećem periodu 1961/65., a što je najvažnije, jasnije sagledati i povoljni uslovi koji već danas postoje za razvoj organske hemijske industrije u BiH, pored bazične neorganske industrije.

Diskusija treba da korigira i dopuni ovaj referat, usmjeravajući dalju izgradnju naše hemijske industrije u najpravilnijem smjeru, a u korist čitave zajednice.

In memoriam

Prof. DOJČIN JAKŠIĆ

(1903 — 1960)



Opet je iz naše sredine nestalo jednog vrijednog i požrtvovanog člana i dugogodišnjeg odbornika Društva hemičara i tehnologa Narodne Republike Bosne i Hercegovine. Nije prošla ni godina dana od smrti prof. Husnije Kurta, a naše Društvo i visokoškolsku nastavu iz kemije u Sarajevu opet je zadesio teški gubitak.

Prof. Dojčin Jakšić preko 30 godina svoga života proveo je kao nastavnik, najprije u srednjim, a zatim u višim školama i na kraju na fakultetu, posvetivši se predano odgajanju mladeži. Rođen je u Mostaru 1903. godine u službeničkoj porodici. U rodnom gradu pohađao je osnovnu školu i gimnaziju, gdje je i maturirao. Nakon mature upisao se na Filozofski fakultet u Beogradu, gdje je studirao kemiju, kao glavnu struku, uz fiziku i matematiku, kao sporedne struke. Nakon odlično završenih univerzitetskih studija bio je postavljen školske godine 1928/29. za suplenta na gimnaziji u Kotoru. Već iduće godine bio je dodijeljen na rad u Hemijski institut Filozofskog fakulteta u Beogradu, gdje je ostao samo jednu godinu. Zbog materijalnih prilika napušta to mjesto i odlazi za profesora na gimnaziju u svoj rodni grad. Na mostarskoj gimnaziji služio je od 1930. do 1940. godine. Pred drugi svjetski rat, 1940. godine premješten je u Sarajevo za profesora na I. žensku realnu gimnaziju. Za vrijeme rata, od 1942. do 1945., radio je kao profesor na II. muškoj gimnaziji, a od 1945. do 1946. na I. muškoj gimnaziji u Sarajevu.

Kada se nakon rata počelo u Bosni i Hercegovini osnivati više i visoke škole, povjerena su bila 1946. godine profesoru Jakšiću, kao iskusnom pedagogu i metodičaru, predavanja iz kemije na Višoj pe-

dagoškoj školi u Sarajevu. Na toj školi organizirao je dobro uređeni laboratorij za praktične vježbe iz opće i anorganske kemije. Paralelno sa svojim zaduženjem na VPS predavao je školske godine 1946/47. i 1948/49. takođe i kemiju za medicinare na Medicinskom fakultetu u Sarajevu. Kada je 1950. godine osnovan Filozofski fakultet u Sarajevu, izabrali su matičari prof. Jakšića za vanrednog profesora za predmet opća i anorganska kemija na osnovu njegova renomea kao odličnog profesora sa iskustvom visokoškolskog nastavnika. Stečena iskustva na Višoj pedagoškoj školi i na Medicinskom fakultetu pomogla su prof. Jakšiću da u relativno kratkom vremenu organizira nastavu iz opće i anorganske kemije na Filozofskom fakultetu, a takođe teoretsku i praktičnu nastavu iz analitičke kemije za studente kemije. Za pomenute praktikume dobivene su prostorije u dvorišnoj zgradi bivše Husrev begove medrese, koje je trebalo preurediti u laboratorijske prostorije. Rad na adaptacijama dobijenih zgrada počeo je u mjesecu augustu 1950. godine, ali radovi nisu bili završeni do početka školske godine, tako da je prvo vrijeme prof. Jakšić držao predavanja za kemičare na Medicinskom fakultetu. Oko uređenja laboratorija mnogo se trudio. Pet godina vodio je laboratorij i vježbe iz analitičke kemije, sve dok nije za taj predmet 1955. godine izabran posebni nastavnik. Nakon toga zadržao je prof. Jakšić predavanja iz opće i anorganske kemije i pristupio je organizaciji laboratorija za anorgansku kemiju.

Prof. Jakšić je mnogo energije i stručnog znanja posvetio nastavi. Nesebično se zalagao oko podizanja mladih generacija kemičara u Bosni i Hercegovini. Svoj poziv univerzitetskog nastavnika shvatio je vrlo ozbiljno i pripremao se za svoja predavanja, a uz to je velik dio vremena utrošio na kolokvije i ispite sa studentima. Smatrao je da treba da izgradi ne samo kadrove stručnjaka — kemičara, nego i kadrove budućih nastavnika i odgajatelja u našoj socijalističkoj zemlji. Bio je član Saveza komunista, pa je aktivno učestvovao u društvnom i političkom životu, a napose u radu fakulteta i kemijskog društva. Sva svoja zaduženja vrlo je savjesno izvršavao.

Organizacioni poslovi, uz redovne nastavničke dužnosti, oduzimali su mu mnogo vremena. Uz sve to je jednu godinu savjesno vršio i funkciju prodekana fakulteta. Mnoga zaduženja nisu mu dopuštala da se intenzivno posveti naučno-istraživačkom radu. Istom nakon 1955. godine, kada više nije trebalo da vodi laboratorij za analitičku kemiju i nadzor nad vježbama iz toga predmeta, mogao se intenzivnije baviti naučnom problematikom.

Područja njegova istraživačkog rada zasjecala su u anorgansku i analitičku kemiju. Bavio se kvantitativnim određivanjem komponentata u ležajnim kovinama, pa je modificirao ksantogenatsku metodu i fotometrijsku metodu A. Wiedemanna za određivanje bakra u tim metalima. Kritički je obradio i jednu brzu elektrokemijsku metodu za određivanje bakra u originalnoj odvazi ležajne kovine.

Posljednjih godina započeo je sa svojim suradnicima opsežan rad na termogravimetrijskim ispitivanjima. Provjeravao je uputstva normalnih gravimetrijskih određivanja, ispitivao termostabilitet

anorganskih spojeva sa željom da klasične metode gravimetrije poboljša na osnovu analiza termogravimetrijskih krivulja. Započeo je i rad na ispitivanju hercegovačkih boksita, sa ciljem da dađe fizičko-kemijske karakteristike, uz mineraloške, tih važnih ruda kojima obiluje Hercegovina. Međutim, ti su radovi ostali nedovršeni zbog njegove prerane smrti. Nažalost, ništa od pomenutih radova nije publicirao, jer je stalno htio da ih još dalje dotjeruje.

Prof. Dojčin Jakšić uživao je glas dobrog, nesebičnog i neobično poštenog čovjeka, pa je zbog toga bio poštovan od svih ljudi koji su ga poznavali. U svom poslu ozbiljan i savjestan, znao je u krugu prijatelja da bude zabavan i duhovit. Često smo bili svjedoci na sjednicama našeg Društva kako je znao prekinuti monotoniju sa svojim šaljivim dosjetkama i nasmijati sve nas, a da je sam pri tome ostao ozbiljan. Kao čovjek široke kulture naročito ga je interesirala, osim njegove struke, lijepa knjiga i poezija. Znao je katkada na pamet citirati čitave odlomke iz pjesama naših pjesnika.

U nastavničkom kolegiju i na sjednicama katedre za kemiju odlikovao se uvijek mirnim i trijeznim gledanjem na probleme, dajući uvijek zrele i promišljene prijedloge.

Sarađivao je na izradi investicionog programa za novi Institut za kemiju i fiziku u Sarajevu, a posljednje vrijeme pred smrt bio je i predsjednik građevinskog odbora za izgradnju tog Instituta.

Mnoge nastavničke i organizacione dužnosti, koje su mu namestali nagli razvoj fakulteta i Instituta, vršio je savjesno ulažući sve svoje umne sposobnosti u taj posao, ne žaleći pri tom ni svoje snage, ni zdravlje.

Prema studentima i mlađim saradnicima bio je uvijek pravedan, sa osjećajem očinske brižljivosti. Zbog toga su ga cijenili i poštovali i saradnici i studenti i kolege.

Od osnutka Društva hemičara i tehnologa NRBiH aktivno je sudjelovao u radu tog Društva kao član Upravnog odbora i dugogodišnji blagajnik. Naše Društvo izabralo ga je kao delegata u Uniju kemijskih društava FNRJ, gdje je dostojno zastupao kemičare i tehnologe Bosne i Hercegovine. Dugi niz godina vršio je blagajničku dužnost Unije, sve do svoje smrti.

Nakon duge i teške bolesti prof. Dojčin Jakšić umro je u bolnici u Beogradu 27. augusta 1960. godine. Posmrtni ostaci njegovi prevezeni su u Sarajevo, gdje su bili izloženi u zgradi novog Filozofskog fakulteta, pa su mu učenici i kolege profesori odali posljednju počast i otpratili njegovo tijelo na posljednjem putu do groblja na Koševu.

Društvo hemičara i tehnologa Narodne Republike Bosne i Hercegovine sačuvat će trajnu uspomenu na svog vrijednog i požrtvornog člana-osnivača profesora Dojčina Jakšića.

D.

Redakcija završena 30. decembra 1960.

Izdaje: Društvo hemičara i tehnologa NR Bosne i Hercegovine — Glavni i odgovorni urednik: prof. dr. Mladen Deželić — Štampa: Sarajevski grafički zavod, Sarajevo — Za štampariju: Pero Grinfelder