

O ispitivanju natrijevih preparata na onečišćenja u kalijevim solima

Barković, D.; Bićan-Fišter, T.

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1953, 9, 327 - 334**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:163:214412>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



NAUČNO-PRAKTIČNI DIO

D. Barković i T. Bičan-Fišter:

O ispitivanju natrijevih preparata na onečišćenja kalijevim solima*

(Iz Zavoda za farmaceutsku kemiju Farmaceutskog fakulteta u Zagrebu.)
(Primljeno 30. VII. 1953.)

Pri ispitivanju na onečišćenja kalijevim solima u preparatima natrija, propisuje Ph. Jug. (1933) — kao i druge starije farmakopeje — reakciju boje plamena. Međutim, ova reakcija ima znatnih nedostataka: Intenzitet i trajanje boje plamena znatno ovisi ne samo o količini preparata, koji se stavlja u plamen, već i o načinu grijanja i o debljini i kvalitetu kobaltova stakla. Zbog tih nedostataka nije reakcijom plamena moguće ni približno prosuditi količinu kalijevih soli nazočnih u preparatima natrija.

Stoga je bilo potrebno, da se u novo izdanje Farmakopeje uvrsti pouzdanija reakcija za ispitivanje na onečišćenja kalijevim solima u preparatima natrija.

Od kemijskih reakcija na identitet kalija dolaze u obzir za ovo ispitivanje prvenstveno reakcija s vinskom kiselinom i ona s natrijevim kobalti-nitritom.

Reakcija s vinskom kiselinom premalo je osjetljiva, pa se može primijeniti samo pri ispitivanju, kad se dopuštaju primjese većih količina kalijevih soli. Winkler (1) je doduše uspio postići veću osjetljivost dodatkom krute vinske kiseline otopini preparata, no i tako izvedena reakcija premalo je osjetljiva za dokazivanje malih količina kalija.

Reakcija s natrijevim kobalti-nitritom znatno je osjetljivija od predašnje, a može se upotrebiti za dokazivanje, kao i za određivanje kalija u smjesi s različitim drugim solima (2), pa tako i s natrijevima, pri kojima ispitivanje na primjese kalijevih soli i dolazi prvenstveno u obzir.

*Referat o ovom radu održan je na 35. farmaceutskom kolokviju u Zagrebu, 9. I. 1953.

Reakciju s natrijevim kobalti-nitritom na kalij predložio je de Koninck (3), a dopunio ju je Billman (4). Reakcija se izvodi tako, da se neutralnoj ili slabo kiseloj otopini kalijevih soli doda svježe priređene otopine natrijeva kobalti-nitrita (1:10). Pritom se izlučuje žut kristaliničan talog kalijeva-natrijeva kobalti-nitrita $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, uz malo mono- i trikalijeve soli (5), odnosno žut talog kalijeva kobalti-nitrita:



Bray (6) i Bowser (7) uspjeli su osjetljivost ove reakcije znatno povećati njezinim izvođenjem u nazočnosti etanola (osjetljivost 1:10⁶). Burgess i Kamm (8) nalaze, da se osjetljivost reakcije može povećati dodatkom male količine srebrna nitrata (osjetljivost 1:10⁶). No tako izvedena reakcija ne može se upotrebiti, zbog taloženja halogenida sa srebrnim ionom, pri ispitivanju preparata s halogenima.

Neki autori međutim upozoravaju i na nedostatke te reakcije. Tako su Bhagwat i Dhar (9) ustanovili, da se otopina natrijeva kobalti-nitrita raspada utjecajem svijetla. Bhattacharya i Dhar (10) nalaze, da je reagens vrlo osjetljiv i na temperaturu. Iz tih razloga predlažu Schering (11) i Feigl (12), da se reakcija izvodi s krutim reagensom. Kawe (13) nadalje upozorava, da etanol, ako je onečišćen amonijakom, a reakcija se izvodi u njegovoj nazočnosti, može utjecati na reakciju.

Osim toga može zbog načina pripreme varirati i sastav natrijeva kobalti-nitrita. Stoga propisuje na pr. B. P. VII ispitivanje na osjetljivost samog reagensa s obzirom na reakciju kalija.

Uvjete za primjenu reakcije s natrijevim kobalti-nitritom za približno određivanje granične količine kalija u natrijevim preparatima, prvi su ispitali Paul, Dietzel i Wagner (14). Oni su predložili ovaj postupak: Otopini određene količine preparata natrija u 10 ccm vode doda se 2 ccm svježe priređene otopine natrijeva kobalti-nitrita (1:10). Pritom se smjesa ne smije u roku od 2 minute zamutiti. Pri preparatima kojih otopine reagiraju lužnato, mora se otopina zakiseliti razrijeđenom octenom kiselinom. Ovakvim izvođenjem reakcije, uz određene uvjete, može se približno limitirati gornja granica dopuštene količine kalijevih soli u preparatima. Ovaj je postupak usvojila D. A. B. VI (1926), pa dopušta u natrijevim preparatima približno 0,5—0,7‰ kalija. Sličan postupak za ispitivanje na onečišćenje s kalijem propisuje i Ph. Helv. V (1933).

U novije su vrijeme Reimers i Gottlieb (15)*, u sklopu svojih radova sa područja graničnih proba na onečišćenja, ispitali i uvjete pri izvođenju reakcije s natrijevim kobalti-nitritom s obzirom na ispitivanje onečišćenja s kalijem. Oni su ustanovili, da se izvedbom reakcije u nazočnosti etanola, a uz pomoć kalijeva sulfata kao test-otopine, dobiva osjetljiva i reproduktivna reakcija. Reakcija se izvodi tako, da se 5 ccm otopine preparata pomiješa sa 5 ccm etanola i doda 1 ccm svježe priređene otopine reagensa (1:10). Reakcija se promatra nakon 5 minuta, uspoređujući je s paralelnom probom, koja sadržava 0,1 mg kalija. Za preparate, kojih otopine reagiraju lužnato, propisuje se pri svakom preparatu dodatak određene količine razrijeđene octene kiseline.

Iz naprijed izloženog vidljivo je, da je reakcija na kalij s natrijevim kobalti-nitritom radi ispitivanja na kalij kao onečišćenje, dovoljno osjetljiva, no da je zavisna o različitim uvjetima.

Kako se i podaci o osjetljivosti ove reakcije u literaturi ne podudaraju, bilo je potrebno ispitati uvjete, uz koje bi bilo moguće primijeniti ovu reakciju za ispitivanje na kalij kao onečišćenje u preparatima natrija u Ph. Jug. II i uskladiti je s ostalim propisima ispitivanja na onečišćenja u Farmakopeji.

Za ispitivanja upotrebili smo kao reagens Natrii cobaltinitrosus p. p. a. Merck i Sodium cobalti nitrite Baker's Analysed.

*) Radnja Reimersa i Gottlieba bila nam je u originalu pristupačna tek nakon dovršenih ispitivanja.

1. *Utjecaj temperature na stabilnost otopine reagensa.* Mogli smo potvrditi utjecaj temperature na stabilnost otopine natrijeva kobalti-nitrita. Ustanovili smo, da se otopina reagensa (1:10), ako se drži pri 5°—10°, praktički ne mijenja za vrijeme od 12 sati. Naprotiv, ako stoji i kraće vrijeme pri 20°—25°, daje s kalijevim ionom slabiju reakciju. Pokušaji, da se otopina reagensa stabilizira, na pr. pomoću etanola ili octene kiseline, nisu uspjeli. Stoga je potrebno, da se za ispitivanje priredi uvijek svježa otopina reagensa.

2. *Ispitivanje osjetljivosti reakcije.* Podaci o osjetljivosti reakcije na kalij s natrijevim kobalti-nitritom ne podudaraju se u literaturi uvijek, moguće stoga, što nisu navedeni svi potrebni uvjeti za ispitivanje osjetljivosti. Tako se na pr. ne spominje temperatura, pri kojoj se reakcija izvodi, ne navodi se sastav reagensa, ni koncentracija etanola, ako se reakcija vrši u nazočnosti etanola.

Stoga smo preispitali osjetljivost ove reakcije uz uvjete, koji bi došli u obzir za njenu primjenu pri ispitivanju na kalij kao onečišćenje.

Ispitivanja smo izvodili u epruvetama 16 mm/16 cm, u reakcijskoj smjesi od 10 ccm uz 1 ccm reagensa (1:10) ili s krutim reagensom, pri 20° ($\pm$ 2°). Reakcijska smjesa se nakon dodatka reagensa čvrsto promućka. Reakcija se promatra nakon 2 minute uspoređujući je sa slijepim pokusom (9 ccm vode + 1 ccm reagensa 1:10) u prolaznom svijetlu. Ispitivanje u nazočnosti etanola izvodili smo sa 96% etanolom.

Tablica 1.

Reakcijska smjesa	Količina kalija	Rezultat reakcije	Osjetljivost
9 ccm otopine + 1 ccm otopine reagensa	0,6 mg 0,5 mg	+ —	1 : 17.000
10 ccm otopine + 0,1 g krutog reagensa	0,3 mg 0,2 mg	+ —	1 : 33.000
7 ccm otopine + 2 ccm etanola + 1 ccm otopine reagensa	0,1 mg 0,08 mg	+ —	1 : 100.000
4 ccm otopine + 5 ccm etanola + 1 ccm otopine reagensa	0,008 mg 0,005 mg	+ —	1 : 1,250.000

+ upravo još pozitivna reakcija: posve slab mutež

— negativna reakcija: bistra otopina

Iz tablice 1 vidi se, da je reakcija s krutim reagensom dvaput osjetljivija od one s otopinom reagensa, i da je znatno osjetljivija u nazočnosti etanola.

Neki reagensi, s kojima smo izvodili ispitivanje osjetljivosti, pokazali su manje, ali zamjetljive razlike u osjetljivosti reakcije na kalij. Prema tome je osjetljivost reakcije na kalij zavisna i o sastavu (a vjerojatno i o starosti) reagensa.

Da bi se utvrdila vrijednost reagensa, treba ga prije primjene ispitati (16). Kao najjednostavniji postupak pokazala se izvedba reakcije s otopinom, koja sadržava dvostruku količinu kalija od one, koja daje graničnu reakciju: Reakcija mora biti još izrazito pozitivna. U protivnom se odnosni reagens ne može upotrebiti za ovo ispitivanje.

3. *Utjecaj etanola na osjetljivost reakcije.* Kako je vidljivo iz tablice 1. mogli smo potvrditi prijašnja ispitivanja, da je ova reakcija znatno osjetljivija, ako se izvodi u nazočnosti etanola. Reakcijska smjesa je tada nešto tamnije boje negoli u vodenoj otopini.

Kako može uz veću količinu etanola, pri višim koncentracijama vodenih otopina teže topljivih preparata doći do izlučivanja tih preparata, odabrali smo izvođenje reakcije u nazočnosti 2 ccm etanola, unatoč tome, što je reakcija uz 5 ccm etanola znatno osjetljivija. Na taj je način moguće za ispitivanja upotrebiti veću količinu preparata, kad je zahtjev s obzirom na kalij stroži.

4. *Utjecaj starosti otopine reagensa na osjetljivost reakcije.* Da bismo ispitili utjecaj starosti reagensa na osjetljivost reakcije na kalij, dodavali smo razrijeđenoj otopini kalijeva sulfata svježju otopinu reagensa (1:10), a zatim istu otopinu u različnim vremenskim razmacima, pošto smo je priredili: nakon 1 minute do 12 sati, i pri različitim temperaturama: 20°, 25°, 30°.

Ova smo ispitivanja izvodili u reakcijskoj smjesi od 10 ccm tako, da se vodena otopina kalijeva sulfata, koja sadržava 0,5 mg kalija u 7 ccm vode pomiješa sa 2 ccm konc. etanola i 1 ccm otopine reagensa (1:10) te snažno promućka. Reakcija se promatra poslije dvije minute.

Rezultati ispitivanja navedeni su u tablici 2.

Tablica 2.

Dodavanje reagensa nakon	Rezultat reakcije pri:		
	20 °	25 °	30 °
1 minute	+++	+++	++
5 minuta	+++	++	+
10 minuta	++	++	+
1 sata	++	+	—
6 sati	+	—	—
12 sati	—	—	—

+++ talog
++ mutež

+ opalescencija
— bistra otopina

Iz tablice 2 vidljiva je znatna zavisnost ove reakcije o temperaturi reakcijske smjese i o starosti otopine reagensa. Tako na pr., ako se otopini kalija doda reagens pri 20° 10 min. poslije pripreme, izlučuje se talog, a nakon istog vremena pri 30° slab mutež. Sadržava li otopina manju količinu kalija od navedene, može reakcija, pri 20° još pozitivna, biti pri 25° ili 30° već negativna.

Zbog toga je potrebno, da se otopina, koja se ispituje, ohladi prije dodatka reagensa na približno 20°, stavljanjem epruvete u hladnu vodu (kroz 5—10 minuta). Osobito valja uzeti u obzir utjecaj temperature na reakciju u ljetnim mjesecima, kad sobna temperatura može biti znatno povišena. Već i pri izvođenju reakcije uz dodatak 5 ccm etanola, temperatura otopine povišuje se otprilike za 5°.

5. *Utjecaj pH otopine na osjetljivost reakcije.* Znatan utjecaj na tok i na osjetljivost opisane reakcije na kalij ima pH otopine, koja se ispituje.

Reakciju treba izvoditi u neutralnoj ili samo u slaboj kiseloj otopini. U alkalnim otopinama dodatkom reagensa može doći do taloženja, a reakcijska se smjesa oboji znatno tamnije, što otežava i promatranje reakcije.

U kiselim otopinama zapazili smo opadanje osjetljivosti reakcije otprilike pri pH otopine ispod 4. Ako se na pr. otopini od 0,2 mg kalija sa 2 ccm etanola, doda 0,5 ccm n-octene kiseline, reakcija je znatno slabija, a uz 1 ccm — negativna.

Stoga je potrebno, da se otopine natrijevih soli, koje reagiraju bazično, slabo zakisele octenom kiselinom. Pritom, zbog stvaranja natrijeva acetata dolazi do puferovanja otopine. No ako je propisana količina natrijeva preparata malena, pa ako se eventualno doda višak octene kiseline, može lako doći do nepovoljnog pH za reakciju. Pri bazičnim preparatima je naime, zbog dopuštene količine primjese kalija, dovoljno za ispitivanje 0,05—0,1 g preparata. Tako na pr., ako se za ispitivanje uzme 0,1 g natrijeva hidrokarbonata i, kad se otopina neutralizira, doda 4 kapi razrijeđene octene kiseline (30% = 1 ccm n-octene kiseline), reakcija će biti već slabija. Kako ne bi, osobito pri maloj odvagi preparata, došlo do smanjivanja osjetljivosti reakcije, pogodno je da se kiseloj otopini doda malo krutog natrijeva acetata. Međutim, uz natrijev acetat reakcijska smjesa je nešto tamnije boje od boje usporedne probe, što može otežati uspoređivanje. Pokazalo se, da se razlika u boji može izbjeći, ako se usporednoj probi doda natrijeva acetata. Tada će boja probe i usporedne otopine biti jednaka.

Stoga je pogodno, kad se ispituju preparati natrija, kojih otopine treba zakiseliti octenom kiselinom, da se u otopini za uspoređivanje otopi ista količina natrijeva acetata, kako bi se postigli jednaki uvjeti pri izvedbi reakcije s obzirom na boju reakcijske smjese.

6. *Utjecaj natrijevih soli na reakciju.* Za ispitivanje utjecaja natrijevih soli na reakciju na kalij s natrijevim kobalti-nitritom, upotrebili smo natrijeve soli p. p. a., kojih su preparati bili predviđeni kao oficinalni u Ph. Jug. II.

Ispitivanja smo izvodili tako, da smo 2 ccm otopine preparata određene koncentracije pomiješali sa 2 ccm otopine kalijeva sulfata (= 0,2 mg kalija), dodali 3 ccm vode, 2 ccm konc. etanola i 1 ccm svježih priređenih otopina reagensa (1:10) i smjesu snažno promućkali.

Dobivena reakcija usporedi se nakon 2 minute s onom, izvedenom na isti način sa 2 ccm otopine kalijeva sulfata bez dodatka preparata.

Ustanovili smo, da se pri preparatima natrija, kojih su otopine neutralne, dobiva približno jednak mutež kao i pri usporednoj otopini kalijeva sulfata. Isto smo to mogli ustanoviti i za preparate kojih otopine reagiraju bazično, ako se otopine prethodno oprezno slabo zakisele octenom kiselinom, ili ako se u otopini zakiseljenoj octenom kiselinom otopi 0,2—0,3 g natrijeva acetata.

7. *O reakciji s natrijevim kobalti-nitritom na neke druge katione.* S natrijevim kobalti-nitritom daju osim kalija reakcije taloga također amonij, talij i litij (12). Stoga je bilo potrebno, da se ispita i približna osjetljivost reakcije na ove katione, kako ne bi došlo do zabune pri ispitivanju na kalij, ako bi bio nazočan amonij, talij ili litij.

Ustanovili smo, da je reakcija na amonij, ako se izvodi uz iste uvjete kao i za kalij, otprilike triput manje osjetljiva. Naprotiv je reakcija na talij oko tri puta osjetljivija od one na kalij. Za litij smo međutim našli, da je reakcija znatno manje osjetljiva tako, da tek nazočnost veće količine litijevih soli može utjecati na reakciju pri ispitivanju na kalij.

8. *Prijedlog za ispitivanje na kalij u preparatima natrija u Ph. Jug. II.* Na temelju provedenih ispitivanja, predložili smo za Ph. Jug. II radi ispitivanja na onečišćenja kalijevim solima u preparatima natrija reakciju s natrijevim kobalti-nitritom u ovoj izvedbi:

2 ccm otopine preparata određene koncentracije razrijedi se sa 5 ccm vode, pomiješa sa 2 ccm konc. etanola, doda 1 ccm svježe priređene otopine natrijeva kobalti-nitrita (1:10) i smjesa snažno promućka. U roku od 2 minute ne smije se smjesa zamutiti jače, nego što se zamuti pod istim uvjetima uz 2 ccm otopine za uspoređivanje (= 0,2 mg kalija).

Reakcija se izvodi u epruvetama 16 mm/16 cm, a promatra se u prolaznom svijetlu.

Zbog utjecaja temperature na osjetljivost reakcije povoljno je, da se otopina koja se ispituje i usporedna otopina stave prije dodatka reagensa 5—10 minuta u vodu od približno 20°.

Ako je otopina, koja se ispituje alkalna, mora se prethodno slabo zakiseliti octenom kiselinom i u smjesi otopiti 0,2—0,3 g natrijeva acetata. Pritom je pogodno, zbog razlike u boji između otopine, koja se ispituje i usporedne probe, da se u posljednjoj otopi 0,2 g natrijeva acetata.

Otopina za uspoređivanje priređuje se tako, da se 0,223 g kalijeva sulfata otopi u vodi i otopina razrijedi vodom na 1000 ccm. 1 ccm ove otopine = 0,1 mg kalija.

9. *Dopuštena količina kalija u preparatima natrija u Ph. Jug. II.* S obzirom na dopuštenu količinu primjesa kalijevih soli u preparatima natrija, farmakopeje navode različite zahtjeve. Tako na pr. U.S.P. XIV, B.P. VII i neke druge farmakopeje često i ne propisuju ispitivanje na ovo onečišćenje, dok je naprotiv Ph. Dan. IX s obzirom na onečišćenja kalijem u preparatima natrija veoma stroga.

Preparati natrija, oficinalni u Ph. Jug. II, u kojima se ispituje na onečišćenja kalijevim solima, kao i maksimalno dopuštena količina kalija u njima, navedeni su u tablici 3.

Količina preparata i koncentracija njihovih otopina odabrana je tako, da se unatoč razlikama u dopuštenoj količini kalija, ispitivanja svih preparata mogu izvoditi na jednak način.

Dopuštenu količinu kalijevih soli u preparatima natrija nastojali smo prilagoditi svrsi primjene pojedinih preparata:

Tablica 3.

Br.	Preparat	Koncentracija otopine preparata	Količina preparata u 2 ccm	Maksimalna dopuštena količina kalija
1.	Natrii benzoas	1 : 20	0,1 g	0,2 ‰
2.	Natrii bromidum	1 : 20	0,1 g	0,2 ‰
3.	Natrii carbonas	1 : 20	0,1 g	0,2 ‰ (0,01 ‰)*
4.	Natrii chloridum	1 : 10	0,2 g	0,1 ‰ (0,01 ‰)
5.	Natrii citras	1 : 5	0,4 g	0,05 ‰
6.	Natrii hydrocarbonas	1 : 20	0,1 g	0,2 ‰ (0,005 ‰)
7.	Natrii hydroxydum	1 : 40	0,05 g	0,4 ‰
8.	Natrii iodidum	1 : 25	0,08 g	0,25 ‰
9.	Natrii phosphas monobas.	1 : 25	0,08 g	0,25 ‰
10.	Natrii phosphas dibas.	1 : 20	0,1 g	0,2 ‰ (0,01 ‰)
11.	Natrii pyrosulfis	1 : 20	0,1 g	0,2 ‰
12.	Natrii sulfas	1 : 20	0,1 g	0,2 ‰

*) U zagradama navedeni brojevi odnose se na maksimalno dopuštene količine kalija u odnosnim reagensima p. p. a. od E. Mercka (16).

Zaključak

Za ispitivanje na onečišćenja kalijevim solima u preparatima natrija, predložena je, za Ph. Jug. II reakcija s natrijevim kobalti-nitritom mjesto reakcije boje plamena u Ph. Jug. (1933). Ova se reakcija pokazala dovoljno osjetljivom, no zavisna je o različitim uvjetima: o sastavu reagensa, o starosti njegove otopine, o stabilnosti otopine reagensa s obzirom na utjecaj svjetla i temperature, nadalje o pH i o temperaturi reakcijske smjese, o vremenu promatranja reakcije, i napokon o čistoći etanola, ako se ispitivanje izvodi u njegovoj nazočnosti.

Međutim, ako se ispitivanje izvodi uz određene uvjete u nazočnosti etanola, a uz pomoć otopine kalijeva sulfata za uspoređivanje, dovoljno je pouzdano za ispitivanje graničnih količina kalijevih soli.

Kod bazičnih preparata potrebno je, da se otopina prethodno oprezno zakiseli octenom kiselinom, ili da se slabo kiseloj otopini doda natrijeva acetata. Pritom je pogodno, da se i otopini za uspoređivanje doda natrijeva acetata, kako bi se postigli isti uvjeti pri uspoređivanju s obzirom na boju reakcijske smjese.

Koncentracije otopina preparata natrija odabrane su tako, da se ispitivanje na onečišćenja kalijem može u svim oficinalnim preparatima natrija izvesti na jednak način.

Dozvoljene granične količine kalija u preparatima natrija u Ph. Jug. II kreću se, već prema svrsi primjene pojedinih preparata, između 0,05‰ i 0,4‰.

On the examination of potassium in sodium salts

By D. Barković and T. Bičan-Fišter

Summary

For the testing of potassium in sodium salts the reaction with sodium cobalt nitrite is suggested, instead of the flame reaction prescribed in Ph. Jug. (1933).

This reaction has proved to be sufficient sensitive for this purpose though it is influenced by various factors: the composition of the reagent and age of its solution, the degree of stability of the solution with respect to the influence of light and temperature, the pH and the temperature of the reactive mixture, the time of observation and finally by the purity of ethanol if the reaction is carried out in its presence.

If however the reaction is carried out under the proposed conditions and in presence of ethanol using potassium sulfate as test, it has proved to be reliable for the limit test of potassium.

If the examined solution is alkaline, it should be carefully acidified by means of acetic acid. If the examined solution is acid sodium acetate is to be added. In that case, sodium acetate should be added to the test solution also, because of attaining the same tinge of colour in both solutions.

The amount of sodium salts as well as the concentration of their solution are chosen so, that the purity test can be carried out with all sodium salts in the same way.

The permissible amounts of potassium in sodium salts in Ph. Jug. II lie between 0,05—0,4% according to the purpose of their use.

(From the Institute for Pharmaceutical Chemistry at the Faculty of Pharmacy, Zagreb, Croatia.)

Literatura — References

- (1) L. W. Winkler, Z. angew. Chem. **26**, 208 (1913).
- (2) F. van Leent, Z. anal. Chem. **40**, 569 (1901).
- (3) L. de Koninck, Z. anal. Chem. **20**, 390 (1881).
- (4) E. Billman, Z. anal. Chem. **39**, 284 (1900).
- (5) L. de Koninck, Z. anal. Chem. **49**, 53 (1910).
- (6) Bray, J. Amer. Chem. Soc. **31**, 621 (1909).
- (7) L. T. Bowser, J. Amer. Chem. Soc. **32**, 78 (1910) i **33**, 1566 (1911).
- (8) L. Burgess i O. Kamm, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 625 (1912); cit. Chem. Zbl. 1912, 808.
- (9) W. V. Bhagwati i N. R. Dhar, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 18 (1931).
- (10) A. Bhattacharya i N. Dhar, J. phys. Chem. **35**, 653 (1931).
- (11) K. Schering, Chem. Weekbl. **30**, 598 (1933); cit. C. A. **35**, 4333 (1931).
- (12) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig, 3. Aufl. 1938, 274.
- (13) A. Kawe, Z. anal. Chem. **115**, 385 (1938).
- (14) T. Paul, W. Dietzel, C. Wagner, Arch. Pharm. **264**, 481 (1926).
- (15) F. Reimers i K. Gottlieb, Graensenprover for Urenheder, Vol. I. Contributions from the Danish Pharmacopoeia Commission, København 1946, 85—88.
- (16) E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, Darmstadt, 3. Auflage, 1939, 430.

ing. V. Dim-Zajec:

Rezultati određivanja Ol. Menthae pip.

(S pokusnog polja i iz laboratorija »Biljane«)
(Primljeno 6. II. 1953.)

Paprena metvica, *Mentha piperita* L., porodica *Labiatae*, višegodišnja je biljka. koja se uzgaja radi eteričnoga ulja (*Oleum Menthae pip.*) (1). *Mentha piperita* nastala je prema Schürhoffu (2) križanjem triju vrsta metvice: