

Dr *Smiljko Ašperger*, redoviti profesor,
Farmaceutsko-biokemijski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu

ZNANSTVENI RAD TOMISLAVA PINTERA

Poštovani predsjedniče, poštovani akademici i uzvanici!

Rado sam se odazvao pozivu organizatora ove komemorativne sjednice da govorim o znanstvenom radu pokojnog profesora Pintera. Za mene je to draga obaveza jer je znanstveni rad profesora Pintera djelovao stimulativno na moj rad u mojim prvim istraživačkim danima.

Kako bismo dobili što objektivniju sliku o značenju znanstvenog doprinosa profesora Pintera, potrebno je da se podsjetimo kakvo je bilo stanje u znanosti na području kemije u nas oko godine 1924. Tada je, naime, Pinter počeo samostalno istraživati, kao asistent u Zavodu za kemiju Medicinskog fakulteta u Zagrebu, kojemu je Zavodu bio predstojnik profesor Fran Bubanović. Samostalne istraživače, koji su u to vrijeme kontinuirano radili i publicirali, moglo bi se nabrojiti na prste jedne ruke. Na kemijskom odsjeku Filozofskog fakulteta bio je u to doba uspješan istraživač profesor N. A. Pušin, koji je došao u Zagreb poslije oktobarske revolucije. Bavio se termodinamikom binarnih sustava. Profesor Pušin bio je prvi i praktički jedini učitelj Tomislava Pintera. Godine 1926. Pinter je obranio svoju doktorsku disertaciju pod naslovom »O viskozitetu u sistemima binarnih organskih tekućih smjesa«. Dijelovi te disertacije objavljeni su u zajednici s profesorom Pušinom u dvije publikacije u tada vodećem njemačkom kemijskom časopisu »Zeitschrift für physikalische Chemie«. Sav daljnji istraživački rad Pintera potpuno je samostalan. Nema sumnje da je i profesor Fran Bubanović, naš najveći popularizator kemije, i uz Frana Tućana naš najveći popularizator znanosti uopće, utjecao na Pintera, pomagavši mu da se formira u učenjaka širokih interesa na području prirodnih znanosti. Međutim, u znanstvenom radu Pinter se, nakon što jer doktorirao, uzdizao praktički potpuno sam. Oko 1925. bilo je još nekoliko Pinterovih vršnjaka koji su tada počeli

znanstveno djelovati u područjima fotokemijske kinetike, elektrokemije, primjenā kemije u zdravstvu i nekim drugim strukama. Pinterovo mjesto je u svakom slučaju među prvim pionirima našeg znanstvenog istraživanja u kemiji.

Pinterov je zadatak bio osobito težak. Osamljen je u istraživanju, a ta osamljenost još je povećana bolešću koja iz godine u godinu smanjuje njegovu i onako malu pokretljivost. Uvjeti za eksperimentalni rad vrlo su skromni. Samo je želja za istraživanjem velika. Odluka koju Pinter mora donijeti je logična. Treba najviše raditi za pisaćim stolom, teorijski. Što se tiče eksperimentalnog rada, taj se mora dati lako izvesti, a problematika mora biti zanimljiva i važna.

Od teorijskih radova profesora Pintera detaljnije ću prikazati samo one koji se tiču problematike vezane uz jednadžbu stanja realnih plinova i problematike zavisnosti volumena čistih tekućina o temperaturi.

Pinter proučava sve poznate jednadžbe stanja plinova i tekućina. Najpoznatija je van der Waalsova jednadžba, a po izjavi Nernsta Wohlova jednadžba četvrtog stupnja konačna je riječ u problematici jednadžbi stanja. Za Pintera sve te jednadžbe stanja, kao što su npr.: Sackurova jednadžba za osmotski tlak

$$P = \frac{RT}{V - b}$$

Lorentzova jednadžba za realne plinove

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V = RT\left(1 - \frac{b}{V}\right)$$

i van der Waalsova jednadžba

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

kao i druge jednadžbe stanja, samo su različiti oblici jednadžbi 1, 2, 3 ... n-tog stupnja, kako slijedi:

$P \cdot V = RT$	0. stupanj
$P(V - b) = RT$	1. „
$P(V - b) = RT - \frac{a}{V}$	2. „
$P(V - b) = RT - \frac{a}{V} + \frac{c}{V^2}$	3. „
$P(V - b) = RT - \frac{a}{V} + \frac{c}{V^2} - \frac{d}{V^3}$	4. „
$P(V - b) = RT - \frac{a}{V} + \frac{c}{V^2} - \frac{d}{V^3} + \frac{r}{V^{n-1}}$	n. „

pri čemu jednačba n -tog stupnja ima $(n+1)$ konstanti. Tako se supstitucijom $P = RT/V$ u Pinterovu jednačbu 2. stupnja dobiva Lorentzova jednačba. Van der Waalsova se jednačba, opet, može pisati kao kubna jednačba

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

ili

$$P(V - b) = RT - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

gdje je $ab = c$, a to je Pinterova jednačba 3. stupnja. Poznato je da pri temperaturi nižoj od kritične van der Waalsova jednačba daje 3 rješenja, dok pri kritičnoj temperaturi (T_c) imamo samo jedno rješenje. Za T_c Pinter daje ove relacije:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

iz kojih slijedi

$$V_c = 3b; T_c = \frac{8a}{27Rb}; P_c = \frac{a}{27b^2}$$

ili općenito

$$b = \frac{V_c}{n}; a = \left(\frac{n}{2}\right)P_c V_c^2; \frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{n^2 - 1}{n}$$

gdje je n stupanj plinske jednačbe.

Na taj način Pinter je izrazio koeficijente plinske jednačbe n -tog stupnja pomoću kritičnih veličina T_c , V_c i P_c .

Kao nastavak svog tretmana van der Waalsove jednačbe Pinter publicira 1953. u časopisu »Die Naturwissenschaften« vrlo originalan rad o primjeni toplinske jednačbe stanja van der Waalsova plina na kritičnu točku. Pinter polazi od opće energetske jednačbe

$$E_g = E_{kin} + E_{pot}$$

odnosno

$$E_g - E_o = \int_0^{T_c} C_v dT + E_{pot}$$

ako se energetska jednadžba primjenjuje na kritične uvjete. E_0 je energija nulte točke (koja se u kasnijem razmatranju zanemaruje), a C_v molarna toplota pri konstantnom volumenu. Van der Waalovu jednadžbu Pinter primjenjuje u obliku

$$p \cdot V = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V}.$$

Ako se ta jednadžba primijeni na kritične uvjete, tj. umjesto p , V i T piše se p_c , V_c i T_c , a koeficijenti a i b izraze pomoću kritičnih veličina ($a = 3P_cV_c^2$; $b = \frac{V_c}{3}$) dobiva se van der Waalova jednadžba u obliku

$$P_cV_c = \frac{3}{2}RT_c - 3P_cV_c.$$

Svi članovi tako modificirane jednadžbe imaju dimenzije energije. Uvede li se pojam kritičnog koeficijenta S definiranog jednadžbom

$$S = RT_c/(P_cV_c),$$

dobiva se za $V_c = 3b$, $T_c = 8a/27Rb$, $P_c = a/27b^2$, vrijednost

$$S = \frac{8}{3} = 2,67.$$

Pinter dalje izvodi

$$P_cV_c = \frac{RT_c}{S} = \frac{3}{8}RT_c.$$

Pomoću ovih izraza van der Waalova jednadžba poprima oblik

$$\frac{3}{8}RT_c = \frac{3}{2}RT_c - \frac{9}{8}RT_c.$$

Tu jednadžbu Pinter uspoređuje s toplinskom jednadžbom stanja, u kojoj je E_0 zanemaren, tj. s

$$E_g = \int_0^{T_c} C_v dT + E_{\text{pot}}$$

odnosno s

$$E_g = \frac{3}{2}RT_c + E_{\text{pot}}$$

ako se C_v smatra molarnom toplotom plemenitog plina, koja je neovisna o temperaturi i sadrži samo tri stupnja slobode kinetičke energije translacije. Ako se tako postupi, van der Waalova jednadžba i toplinska jednadžba stanja daju isti iznos za kinetičku energiju, tj. $\frac{3}{2}RT_c$. Na taj na-

čin dolazi Pinter do vrijedna opažanja da molarna toplina C_v za »van der Waalsov plin« poprima, pri kritičnim uvjetima, vrijednost C_v idealnog plina. Taj rezultat je u skladu i s drugim opažanjima. Tako plemeniti plinovi imaju kritične koeficijente koji su najbliži vrijednosti 2,67 — a to je vrijednost kritičnog koeficijenta »van der Waalsova plina«. Iz van der Waalsove jednadžbe, primijenjene na kritične uvjete, slijedi da se kinetička energija (E_{kin}), potencijalna energija (E_{pot}) i ukupna energija (E_g) odnose kao 4:3:1. Tako argon pri kritičnoj temperaturi ($T_k = 150,8$ K) ima ukupnu energiju

$$E_g = 62,36 \times 10^{-22} \text{ J} - 46,76 \times 10^{-22} \text{ J} = 15,60 \times 10^{-22} \text{ J}.$$

Pinter nadalje pokazuje da Lennard-Jonesova jednadžba daje za potencijalnu energiju dviju molekula argona pri kritičnoj temperaturi od 150,8 K i srednjoj udaljenosti molekula od $r = 56,3$ nm vrijednost $E_{pot} = -3,21 \times 10^{-22}$ J. Ta vrijednost razlikuje se za približno jedan red veličine od E_{pot} iz van der Waalsove jednadžbe ($-46,76 \times 10^{-22}$ J). Pinter dolazi do zaključka da van der Waalsova jednadžba daje, kao što i treba očekivati, samo dobro kvalitativno slaganje s iskustvom.

Rad na problematici osnovne jednadžbe stanja za zavisnost volumena čistih tekućina o temperaturi rezultirao je većim brojem vrijednih publikacija. Pinter postavlja tvrdnju da se do zakonitosti o zavisnosti volumena tekućine o temperaturi ne može doći promatranjem isključivo tekuće faze, već je potrebno promatrati tekućinu i paru te tekućine kao jedinstven sustav, za koji vrijede posebne zakonitosti. U časopisu »Zeitschrift für Elektrochemie« izlazi 1937. njegov rad, gdje primjenom L. Cailletetove i E. Mathiasove jednadžbe o srednjoj gustoći plinske i tekuće faze u univarijantnim sustavima pokazuje da postoji identitet jednadžbi koje govore o zavisnosti volumena tekućina o temperaturi. Jednadžbu »ravne srednje linije« Cailleteta i Mathiasa, poznatu u njemačkoj literaturi kao »Gleichung der geraden Mittellinie«, a u engleskoj literaturi pod nazivom »the law of the rectilinear diameter«, Pinter primjenjuje na kritične uvjete. Ako se, naime, gustoća zasićene pare označi s d , a gustoća tekućine tog univarijantnog sustava sa s , onda je srednja gustoća $D = \frac{1}{2}(d + s)$ linearna funkcija temperature

$$D = -bT + a.$$

Kod kritičnih uvjeta vrijedi

$$d_c = -bT_c + a$$

odnosno

$$\frac{D}{d_c} = 1 + \frac{bT_c}{d_c} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right).$$

Pinter pokazuje da izraz $\frac{bT_c}{d_c}$ mora imati istu vrijednost za sve univarijantne sisteme i da je gustoća u kritičnoj točki

$$d_c = b(C - 1)T_c$$

gdje smisao konstante C slijedi iz Daviesove jednadžbe za koeficijent dilatacije

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{CT_c - T}$$

Pinter dalje izvodi da je reducirana gustoća D/d_c dana izrazom

$$\frac{D}{d_c} = \frac{C - T/T_c}{C - 1}$$

i pokazuje da je $C \cong 2$ za »normalne tekućine« (kao benzen, fluoro-, kloro-, bromo- i jodo-benzen; MeOH; EtOH; PropOH; CH₃COOH). Kod jako asociranih tekućina $C > 2$, dok tekućine s velikim molekulama (više masne kiseline i eteri) imaju $C < 2$.

Služeći se gornjim jednadžbama i literaturnim podatkom za kritičnu gustoću žive $d_c^{Hg} = 5,0 \text{ kg dm}^{-3}$ (šta se relativno lako eksperimentalno određuje), Pinter je izračunao kritičnu temperaturu žive i dobio vrijednost $T_c^{Hg} = 1736 \text{ K}$.

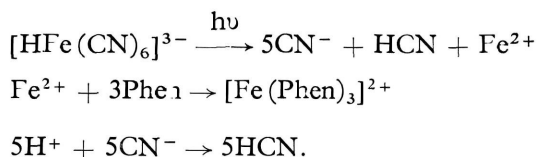
Eksperimentalno istraživanje profesora Pintera vezano je uz kemiju kompleksnih cijanida, napose cijanida željeza (II). Profesor Pinter bio je obuzet tom kemikalijom, za koju mi je jednom prilikom rekao da je nepredvidiva u svom ponašanju i zato krajnje zanimljiva. Pinter je uočio veliku stabilnost heksacijanoferat(II) iona, ali i njegovu labilnost u ultravioletnom svjetlu, ili pak u prisutnosti tragova Hg²⁺ i Au³⁺ iona. Posljedica te labilnosti je i pojačana toksičnost kalijeva heksacijanoferata(II) u prisutnosti malih količina Hg²⁺ iona, ili pak smanjena aktivnost vodikovih iona u vodenim otopinama spomenutog kompleksa. Mnogo toga što je profesor Pinter uočio i u principu diskutirao pokazalo se točnim i danas je detaljno razrađeno. Cijanidni ligand vezan je na metal sigma vezom. Zbog negativnog elektromernog efekta cijanidne skupine pomiče se elektronska gustoća, pod određenim uvjetima, u smjeru dušika cijanidne skupine. Tako se oslobađa ugljikova p-orbitala za π vezivanje s okupiranim orbitalama metala t_{2g} simetrije. Takvo metal $\rightarrow$ ligand π vezivanje daje cijanidnom ligandu dodatnu stabilnost. Zbog smanjene elektronske gustoće na metalu stabiliziraju se svi ostali ligandi u takvim oktaedarskim kompleksima. Kao ulazni ligand, cijanid pokazuje veliku polarizabilnost, što dovodi do takozvanog mekog približavanja (soft approach) tog liganda metalnom centru, tj. približavanja sa smanjenom elektronskom gustoćom na ugljiku, a povećanom na dušiku. Svi ti feno-

meni ovisit će o mediju. U polarnom mediju (voda i otopine elektrolita) pomak elektronske gustoće bit će u smjeru tog medija. U apolarnom otapalu smjer pomaka elektronske gustoće bit će obrnut. Budući da je teško predvidjeti sve faktore koji će utjecati na pomak elektronske gustoće u smjeru molekula otapala ili pak metalnog iona, teško je predvidjeti i reaktivnost kompleksnih cijanida. Pinter je te osobitosti cijanida, kao »pumpe« za elektrone s ventilima u smjeru metala i otapala, uočio još pred nekih 25 godina. Međutim, potpuno razumijevanje problema vezano je uz razvoj molekularno-orbitalne teorije, koja je tada bila u začetku.

Mehanizam katalitičkog djelovanja Hg^{2+} iona na brzinu disocijacije CN^- liganda iz heksacijanoferat(II) iona i praktička primjena te katalitičke reakcije u submikroanalitičkom području bili su subjekt istraživanja profesora Pintera kroz čitav njegov istraživački vijek. On je pokazao da merkuri ion participira u prijelaznom stanju kompleksa u obliku $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}} \dots \text{CN}(\text{Hg}^{2+})]^{4-}$. Cijanid se eliminira kao $\text{Hg}(\text{CN})^+$, a katalizator, merkuri ion, regenerira u reakciji s protonom: $\text{Hg}(\text{CN})^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{HCN}$. Katalitičko djelovanje merkuri iona i ultravioletnog svjetla Pinter detaljno analizira 1955. u časopisu »Kolloid Zeitschrift«, a 1962. u »Zeitschrift für physikalische Chemie«. Veći broj publikacija profesora Pintera, u suradnji s profesoricom Vinkom Karas-Gašparec, ima analitičku primjenu baziranu na katalitičkom raspadu kompleksnih cijanida željeza(II).

Tako su u časopisu Croat. Chem. Acta (1956) Pinter i Karas-Gašparec publicirali metodu za dokazivanje fero iona u vodenim otopinama heksacijanoferat(II) iona, nastalih djelovanjem ultravioletnog svjetla, ili zbog katalitičkog djelovanja merkuri iona. Katalitičko djelovanje merkuri iona, ili pak fotokataliza, dovodi do raspada heksacijanoferata(II) i stvaranja fero iona. Kisik iz zraka oksidira fero u feri ione, a feri ioni daju s prisutnim heksacijanoferatom(II) topljivi plavi kompleks, tzv. berlinsko modrilo. Na temelju mjerenja intenziteta apsorpcije svjetla otopina berlinskog modrila izradili su Pinter i Dresner metodu za kvantitativno određivanje merkuri iona u koncentracijama 5 do 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ i rad publicirali u časopisu »Microchimica Acta« (1955). Kao daljnji nastavak tih istraživanja Pinter i Karas-Gašparec publicirali su u Croat. Chem. Acta (1958) jednu novu varijantu fotometrijskog određivanja merkuri iona u vodenim otopinama, koja se temelji na reakciji dekompozicijom stvorenih fero iona s 1,1-fenantrolinom ili α , α' -dipiridilom. Spomenutim reakcijama nastaju topljivi crveni kompleksi sastava $[\text{Fe}(\text{dipiridil})_3]^{2+}$, odnosno $[\text{Fe}(\text{fenantrolin})_3]^{2+}$. Intenziteti apsorpcija tih kompleksa, u određenom reakcijskom vremenu, ovise o koncentraciji merkuri iona u otopini, pa se nepoznate male količine merkuri iona određuju iz baždarnih krivulja.

Pinter i Karas-Gašparec iskoristili su katalitičko djelovanje merkuri iona na raspad heksacijanoferat(II) iona, heksacijanoferat(III) iona i aquapentacijanoferat(II) iona za kvantitativno određivanje tih triju kompleksa. Sva tri kompleksa raspadaju se u kiselom mediju do fero iona, koji s prisutnim 1,10-fenantrolinom daje spomenuti crveni kompleks. Metoda se osniva na mjerenju apsorpcije svjetla tog kompleksa u prisutnosti malih količina L-askorbinske kiseline da spriječi oksidaciju Fe^{2+} u Fe^{3+} . Tom se metodom mogu sva tri spomenuta kompleksa cijanida odrediti u koncentracijama do $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Autori su rad publicirali u časopisu *Croat. Chem. Acta* (1962). Iste godine publicirali su Pinter i Karas-Gašparec u »Zeitschrift für Physikalische Chemie« kinetičku studiju totalnog raspada heksacijanoferat(II) iona, pod utjecajem ultravioletnog svjetla, u kiselim otopinama, u prisutnosti 1,10-fenantrolina. Brzina reakcije praćena je na temelju mjerenja apsorpcije crvenog $[\text{Fe}(\text{fenantrolin})_3]^{2+}$ kompleksa, koji je i konačni reakcijski produkt. Kinetički rezultati su u skladu sa slijedećim mehanizmom:



Posljednji rad Pintera, koji ću spomenuti, opet je u suradnji s Karas-Gašparec, a odnosi se na analogno djelovanje ultravioletnog svjetla i merkuri iona na raspad heksacijanoferata(II) i vodikova peroksida. Rad je publiciran u časopisu »Kolloid-Zeitschrift« (1955). Ustanovljeno je da razrijeđena otopina kalijeva heksacijanoferata(II), pod utjecajem ultravioletnog svjetla razgrađuje vodikov peroksid u otopini. U mraku heksacijanoferat(II) ioni nemaju utjecaja na razgradnju vodikova peroksida. Međutim, kad reakcija u svjetlu započne, ona se nastavlja i u mraku. Pinter i Karas-Gašparec našli su da se djelovanje svjetla može potpuno zamijeniti merkuri ionima. Smjesa kalijeva heksacijanoferata(II) i merkuri iona počinje razgrađivati vodikov peroksid, a razgradnja se nastavlja i onda kad su merkuri ioni potpuno uklonjeni dodatkom kazeina. Autori pretpostavljaju stvaranje nekog katalizatora pod utjecajem ultravioletnog svjetla, ili merkuri iona, kojeg se katalitičko djelovanje nastavlja u odsutnosti svjetla, odnosno u odsutnosti merkuri iona.

Znanstveni rezultati koje sam iznio predstavljaju izbor iz znanstvenog opusa profesora Pintera, koji je znatno opsežniji i ima 35 znanstvenih radova. Publicistički rad profesora Pintera obuhvaća i veći broj filozofskih i stručnih rasprava. Profesor Pinter je pisac i većeg broja udžbenika (vidi popis knjiga), od kojih osobito treba istaknuti njegov udžbe-

nik »Fizikalna kemija«, koji je doživio tri izdanja i popunjavao prazninu u vrijeme kad je literatura fizikalne kemije na hrvatskom jeziku bila vrlo oskudna.

Studij mehanizma katalitičkog djelovanja Hg^{2+} iona još je uvijek jednako aktualan. Naša znanja o karakteru prijelaznog stanja i reakcijskih intermedijera u reakcijama disocijativnog tipa stečena su studijima asistirane eliminacije klorida sa Hg^{2+} na $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ kompleksnom ionu u procesu hidrolize (akvacije) u prisutnosti sulfata, odnosno nitrata. Danas se zna da svaka od tih reakcija ima svoje definirano prijelazno stanje u kojem participiraju Hg^{2+} , HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ili HgNO_3^+ , prema uvjetima reakcije. Očito je da je rad profesora Pintera prethodio tim radovima.

Profesor Pinter dobio je mnoga priznanja za znanstveni i društveni rad. Njegov odnos prema kolegama nije se zato ništa promijenio. Sjećam se kako sam jednom prilikom nazvao profesora Pintera i zamolio ga za razgovor. Pitao sam ga kad bi bilo zgodno da dođem, a on je odgovorio: »Uvijek je zgodno, ja sam uvijek u Zavodu, nikad ne izostajem, nikad nisam bolestan. Vi to morate razumjeti, ja volim kad mi ljudi dođu, kad ja već ne mogu drugima.«

Ako bismo u jednoj jednostavnoj rečenici željeli sažeti djelovanje profesora Pintera, bila bi to, po mom izboru, ona rečenica koju je napisao Tolstoj u noveli »Smrt Ivana Iljiča«, opisujući izgled Iljičeva nepomična i smirena lica, čiji izraz je kazivao da je »ono što je trebalo učiniti učinjeno i učinjeno kako valja«.

S tim mislima i uvjerenjem zadržimo Tomislava Pintera u našem sjećanju.

Popis radova Tomislava Pintera *

* Prema: M. Proštenik, *Croat. Chem. Acta.* C1—C4, **53** (1980).

